



**HAL**  
open science

# Utilisation de traceurs isotopiques pour l'étude des mécanismes et des cinétiques d'altération des verres de vitraux en milieu atmosphérique

Loryelle Sessegolo

► **To cite this version:**

Loryelle Sessegolo. Utilisation de traceurs isotopiques pour l'étude des mécanismes et des cinétiques d'altération des verres de vitraux en milieu atmosphérique. Matériaux. Université Paris Est Créteil Val de Marne (Paris 12), 2018. Français. NNT: . tel-02139248

**HAL Id: tel-02139248**

**<https://hal.science/tel-02139248>**

Submitted on 3 Jul 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'université Paris-Est Créteil Val-de-Marne

Spécialité : Science des matériaux

---

## **Utilisation de traceurs isotopiques pour l'étude des mécanismes et des cinétiques d'altération des verres de vitraux en milieu atmosphérique**

---

Par

Loryelle SESSEGOLO

Soutenue le 04/12/2018

Jury :

Stéphane GIN, Directeur de recherche, HDR, CEA Marcoule

Laurence GALOISY, Maître de conférences, HDR, Université Pierre et Marie Curie

Stéphanie ROSSANO, Professeur des universités, HDR, Université Paris-Est Marne-la-Vallée

Rémi LOSNO, Professeur des universités, HDR, Institut de Physique du Globe de Paris

Claudine LOISEL, Ingénieur de recherche, LRMH, Sorbonne Université

Anne CHABAS, Maître de conférences, HDR, Université Paris-Est Créteil

Aurélie VERNEY-CARRON, Maître de conférences, Université Paris-Est Créteil

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Invité

Directeur de thèse

Co-Encadrant

---

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA – UMR 7583 – CNRS) Université

Paris-Est-Créteil-Val-de-Marne / Université Paris Diderot



## Résumé

En Europe, le vitrail a connu un âge d'or durant l'époque médiévale lors de la construction d'édifices religieux. Les verres de vitraux ont traversé les siècles exposés à l'atmosphère et ont été, de ce fait, altérés au cours du temps. Afin de mieux les préserver, ce travail de thèse a pour objectif d'étudier l'altération de ces verres pour mieux comprendre les mécanismes et déterminer les cinétiques associées afin d'expliquer leur vieillissement en tenant compte des différentes phases de l'atmosphère.

Pour y parvenir, des expériences en laboratoire ont été menées sur des verres modèles ainsi que sur des verres de vitraux anciens (datant du XIV<sup>ème</sup> siècle). Des conditions saturée et insaturée en eau ont été utilisées pour représenter les épisodes de pluie et les phases vapeur. Des marqueurs isotopiques (D, <sup>18</sup>O, <sup>29</sup>Si) ajoutés aux milieux altérants ont permis de suivre les espèces depuis la solution jusqu'au sein du matériau et de distinguer les processus mis en jeu. En milieu saturé en eau, les expériences ont principalement permis de déterminer une loi de vitesse pour chaque mécanisme mis en jeu (interdiffusion et dissolution) en fonction du pH, de la température et de la composition de la solution. Les constantes cinétiques et thermodynamiques associées à ces lois ont été mesurées. En milieu insaturé, des expériences effectuées à différentes températures et humidités relatives ont montré que le mécanisme prédominant pouvait être l'hydratation, sans départ des alcalins, ou l'interdiffusion, en fonction des conditions d'altération (temps d'exposition, température). L'espèce hydrogénée diffusante au sein de la matrice des verres de vitraux est H<sup>+</sup>.

Afin de proposer un modèle mécanistique global et pouvoir extrapoler les résultats cinétiques à long terme, une série d'expériences a été menée sur des verres de vitraux datant XIV<sup>ème</sup> siècle. Ils ont été mis présence de vapeur dopée en D et <sup>18</sup>O afin d'évaluer le rôle de la couche d'altération sur la poursuite de l'altération. Les résultats montrent que cette couche nanoporeuse et fracturée ne limite pas le transport de la vapeur d'eau mais favorise l'interdiffusion comme mécanisme prédominant.

Les mécanismes, ainsi que les différents paramètres cinétiques, ont été implémentés dans un modèle géochimique (logiciel HYTEC). Les premières simulations ont permis notamment de préciser l'évolution du pH en surface du verre. A partir de cet apport théorique et des données expérimentales, il est possible d'extrapoler l'évolution de l'épaisseur de la couche d'altération en tenant compte des différentes conditions atmosphériques telles que la pluie, l'eau résiduelle porale et la vapeur d'eau. Le résultat est en très bon accord avec les épaisseurs d'altération observées sur les vitraux anciens.

## Abstract

The medieval period was the golden age for stained glass windows at the time of construction of religious buildings. They have gone through the centuries exposed to the atmosphere and have been altered over time. In order to preserve them, this work aims to study their alteration to better understand the mechanisms and determine the associated kinetics to explain their alteration taking into account the different phases of the atmosphere.

For that, laboratory experiments were conducted on model glasses as well as on ancient stained-glass windows (from the 14<sup>th</sup> century). Water-saturated and unsaturated conditions were used to represent the rain episodes and vapor phases. Isotopic tracers (D, <sup>18</sup>O, <sup>29</sup>Si) added to the media allow to follow the species from the solution to the material and to distinguish the processes involved. In a water-saturated environment, experiments mainly led to determine rate laws for each mechanism involved (interdiffusion and dissolution) as a function of the pH, the temperature and the solution composition. Kinetic and thermodynamic constants associated with these parameters were measured. In water-unsaturated environment, experiments carried out at different temperatures and relative humidity showed that the predominant mechanism could be hydration (without alkalis leaching) or interdiffusion, depending on the weathering conditions (exposure time, temperature). The hydrogenated diffusing species within the stained glass matrix is H<sup>+</sup>.

In order to propose a global mechanistic model and to be able to extrapolate kinetic results over the long term, a series of experiments was conducted on 14<sup>th</sup> century stained glass windows using a vapor enriched with D and <sup>18</sup>O isotopes in order to evaluate the role of the alteration layer on the alteration continuation. Results show that this nanoporous and fractured layer does not limit the water vapor transport and promotes interdiffusion as the predominant mechanism.

The mechanisms, as well as the different kinetic parameters, have been implemented in a geochemical model (HYTEC software). First simulations allow to specify the evolution of the pH on the glass surface. From the result and experimental data, it is possible to extrapolate the evolution of the alteration layer thickness taking into account the different atmospheric conditions: rain, residual water inside pore and vapor. Results of these multiphasic contributions are in good agreement with the alteration thicknesses observed on ancient stained glass windows.





*« L'écriture est un incendie qui embrase un grand remue-ménage d'idées et qui fait flamboyer des associations d'images avant de les réduire en braises crépitantes et en cendres retombantes.*

*Mais si la flamme déclenche l'alerte, la spontanéité du feu reste mystérieuse.*

*Car écrire c'est brûler vif, mais c'est aussi renaitre de ses cendres. »*

*Lettre à Edouard Peisson, Blaise Cendrars, 1943.*



# Remerciements

---

*« Éternel passager de nous-même,  
il n'est d'autre voyage que ce que nous sommes. »*

Fernando Pessoa

Dans le passage précédent tiré de Blaise Cendrars, il est possible de remplacer les mots « écrire » et « écriture » par le mot « thèse ». Cela résume ainsi parfaitement et d'une belle manière le sentiment éprouvé à la nuit tombée de cette aventure et à l'aube d'un renouveau.

Je remercie Stéphane Gin du CEA Marcoule et Laurence Galois de l'IMPMC pour avoir accepté de prendre du temps à rapporter ce travail. Je remercie Stéphanie Rossano du LGE de présider le jury, tout comme Rémi LOSNO de l'IPGP et Claudine Loisel du LRMH pour examiner mon travail.

Je souhaite remercier ma directrice de thèse, Anne Chabas, qui m'a tout d'abord admise comme étudiante de master avant de m'accepter en tant que doctorante. Toujours disponible et à mon écoute, patiente et mesurée, votre recul et votre avis objectif a été un réel atout dans l'aboutissement de cette thèse.

Cet intense voyage s'est déroulé dans la joie et les rires durant plus de trois ans grâce à l'accompagnement de mon encadrante, Aurélie Verney-Carron, envers qui je ne saurais assez exprimer ma gratitude. Tu m'as aidé à cheminer sur la voie de la science et de la vie en laboratoire. Observations et données initiales, problématiques, hypothèses, expériences, analyses, traitements de données, interprétations, compréhensions, vérifications et rebelote sur ce cycle éternel. Ecriture d'articles. Ecriture de la thèse. Tu as toujours été présente, disponible et réactive, très patiente et ouverte à chacune de ces étapes. Tu m'as offert ta confiance ainsi qu'une grande liberté pour naviguer dans mon sujet tel un jeune moussaillon, marin d'eau douce, un peu incertain et maladroit dans l'océan de la recherche. Tu as toujours été à mon écoute et bienfaisante, même lorsque j'ai pu être un peu ballottée par les flots, lorsque je ne comprenais rien ou faisais des erreurs relativement absurdes. Je pourrais m'étendre un long moment sur les qualités qui font de toi une très bonne encadrante de thèse mais également une très bonne personne. L'objectif n'étant pas de réécrire une seconde thèse (j'ai eu ma dose je pense), je me contenterai de ces quelques lignes.

Je remercie le LISA et son directeur Patrice Coll pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je suis également reconnaissante envers l'équipe GEAIMÉ pour leur accueil, leur aide et leurs conseils à tous niveaux : Mandana Saheb et Lucile Gentaz en premier lieu avec qui ça a été un plaisir de

travailler. Merci également à Mandana pour avoir relu avec attention la totalité de cette thèse et m'avoir donné son avis objectif et de bons conseils. Merci à Lucile pour l'aide apportée sur de multiples et divers points tout au long de la thèse. Merci à Karine Desboeufs et Emilie Journet pour les échanges plus globaux et les conseils que vous m'avez apportés ainsi qu'à Stéphane Alfaro pour sa sympathie et sa patience lorsque tous les matins, j'oubliais de retirer tous mes restes de café. Je remercie Benoit Laurent pour sa sympathie, son humour, et pour avoir passé trois ans en quête de nourriture à se mettre sous la dent dans notre bureau ; je ne parle évidemment pas de gâteaux diététiques. Je remercie Sylvain Triquet pour les analyses ICP-AES et son aide globale sur toutes questions d'ordre chimique. Enfin, je remercie Patrick Ausset pour les analyses MEB, les nombreuses heures d'ennui qu'il a eu à subir par ma faute à observer des verres pas toujours très palpitants. Merci pour les conseils et corrections apportés tout au long de ces trois ans de thèse.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux chercheurs et ingénieurs extérieurs avec qui j'ai travaillé au cours de ces trois années. J'espère ne pas faire l'affront d'oublier quelqu'un. Je remercie chaleureusement Laurent Remusat et Adriana Gonzalez-Cano du MNHN pour tout le temps passé aux analyses NanoSIMS. Merci Laurent pour ta disponibilité, ta gentillesse et ton humour, merci de t'être déplacé certains samedis, ou d'être resté parfois très tard pour que nous finissions la totalité de nos analyses. Je remercie Nicolas Nuns de l'université de Lille pour sa sympathie et les analyses ToF-SIMS. Je remercie Nathalie Valle du LIST pour les analyses SIMS et ses conseils avisés lors de la relecture du chapitre concernant ses analyses. Je remercie Jean-Didier Mertz et Claudine Loisel, du LRMH, pour les mesures d'isothermes d'adsorption d'eau, pour les relectures de l'article et les conseils, ainsi que pour avoir fourni les verres de vitraux anciens. Je remercie Barbara Trichereau, également du LRMH, pour m'avoir appris à utiliser l'IRTF. Je remercie Sophie Schuller du CEA Saclay pour l'élaboration du verre modèle. Je remercie Patrick Jollivet et Sathya Narayanasamy du CEA Marcoule, Isabelle Biron du C2RMF et Odile Majerus de Chimie ParisTech pour les études menées en commun. Je remercie Maxime Fournier du CEA Marcoule pour son amitié, sa gentillesse, son humour mais également pour les quelques expériences effectuées pour moi ainsi que sa précieuse aide sur HYTEC. Je remercie également Laurent De Windt des Mines ParisTech pour son aide sur la modélisation. Je remercie Cyril Vaultot de l'IS2M pour notre collaboration et les mesures d'adsorption de gaz. Je remercie Sophie Nowak de l'université Paris Diderot pour les analyses en DRX et Chloé Fourdrin du LGE pour m'avoir appris à utiliser la spectrométrie Raman.

On m'en voudrait de ne pas citer mes collègues doctorants et je risquerais de retrouver mon bureau sans dessus-dessous... Merci à Francky Yinghe Fu et Pauline Uring. Nous nous sommes entre-aïdés, nous avons rigolé, discuté sur tous sujets, et parfois un peu déprimé ensemble ; des échanges de thésards en d'autres termes ! Merci à Aline Petitmangin, collègue de bureau, chercheuse, qui nous a supporté durant trois ans. Merci aux stagiaires, Izel Erturk et Lydia Bouakil, qui m'ont aidé

au cours de cette thèse. Merci à toutes les personnes du laboratoire régulièrement présentes pour boire des bières dans notre fameux QG, le PMU de Créteil (zéro classe) : Marie Camredon, Guillaume Siour, Marc Mallet, Mathieu Lachatre, Robin Isnard, Naila Chaouche, Arineh Cholakian. Enfin, je tiens à adresser toute mon affection à mon ami Axel Fouqueau sans qui cette thèse n'aurait jamais été aussi plaisante. Nos pauses, les quizz, les jeux de cartes, les litres de bière ingurgités et les rires ont maintenu le moral au beau fixe. Tu as toujours été présent pour m'aider. Et tu as toujours gagné aux échecs. Cela sera ma seule frustration.

Je remercie ma famille qui m'a soutenu. Mon père pour les relectures avisées des chapitres de cette thèse, à grand coup de suppression de fautes d'orthographe ou de français. Merci à William pour son soutien moral, pour son aide logistique, et pour m'avoir écouté et discuté avec intérêt des résultats. Merci à tous mes amis qui me donnent le sourire chaque jour, vous êtes une part de moi. Merci à Jordane, mon ami de toujours, à Anthony, Jérémy, Maeva, Jean Mi, Sophie, Elodie, Axelle, Eric, Chadi, Laurine, Maxime, et tous les amis de masters.

*« Heureux soient les fêlés, car ils laisseront passer la lumière »*

*Michel Audiard*

*Le corps et l'esprit s'altèrent au cours du temps,*

*Mais l'amour reste jeune et éternel.*

*Je dédie également cette thèse aux êtres chers perdus.*



---

# Sommaire

---

INTRODUCTION GENERALE .....	19
<b>Chapitre 1 : Le verre en toute transparence</b>	
<b>I. GENERALITES SUR LE VERRE .....</b>	<b>24</b>
A. DEFINITION D'UN VERRE .....	24
B. COMPOSITION .....	25
C. DURABILITE .....	26
<b>II. MECANISMES D'ALTERATION DU VERRE .....</b>	<b>28</b>
A. L'INTERDIFFUSION .....	28
B. LA DISSOLUTION .....	30
<b>III. MECANISMES DE FORMATION DE LA COUCHE ALTEREE .....</b>	<b>31</b>
A. FORMATION DE LA COUCHE AMORPHE .....	31
B. PRECIPITATION DE PHASES SECONDAIRES .....	34
<b>IV. CINETIQUES D'ALTERATION .....</b>	<b>35</b>
A. DETERMINATION DES VITESSES D'ALTERATION .....	35
B. CINETIQUE DE L'INTERDIFFUSION .....	35
1. <i>Loi de Fick</i> .....	36
2. <i>Modèle de Boksay</i> .....	37
3. <i>Modèle de Doremus</i> .....	37
4. <i>Loi de vitesse <math>D = f(T, pH)</math></i> .....	38
C. CINETIQUE DE LA DISSOLUTION .....	39
1. <i>Vitesse initiale <math>v_0</math></i> .....	40
2. <i>Chute de vitesse et vitesse résiduelle</i> .....	42
D. CARACTERE PASSIVANT DE LA COUCHE D'ALTERATION EN MILIEU SATURE .....	43
<b>V. ALTERATION DES VERRES DE VITRAUX EN CONDITIONS ATMOSPHERIQUES .....</b>	<b>45</b>
A. FACTEURS ATMOSPHERIQUES .....	45
B. MECANISMES D'ALTERATION EN MILIEU INSATURE .....	47
C. VITESSES D'ALTERATION EN MILIEU INSATURE .....	48
D. MORPHOLOGIE ET COMPOSITION DE LA COUCHE ALTEREE .....	50
E. CARACTERE PASSIVANT DE LA COUCHE ALTEREE EN MILIEU ATMOSPHERIQUE .....	53
<b>PROBLEMATIQUE ET AXES DE RECHERCHE .....</b>	<b>56</b>
<b>METHODOLOGIE GENERALE .....</b>	<b>58</b>
<b>L'OUTIL ISOTOPIQUE .....</b>	<b>59</b>

## Chapitre 2 : Matériels, Méthodes et Techniques d'analyse

I.	VERRE MODELE .....	62
A.	ELABORATION DU VERRE MODELE SG3 .....	62
B.	MESURES DE MASSES VOLUMIQUES PAR PYCNOMETRIE.....	63
II.	VERRES DE VITRAUX ANCIENS .....	64
A.	PROVENANCE .....	64
B.	COMPOSITION A CŒUR .....	64
C.	ALTERATION DE EV1 .....	65
D.	ALTERATION DE OU2 .....	66
III.	MONTAGES UTILISES.....	68
A.	ALTERATION EN MILIEU SATURE.....	68
1.	<i>Conditions statiques</i> .....	68
2.	<i>Conditions dynamiques</i> .....	68
B.	ALTERATION EN MILIEU INSATURE.....	69
IV.	TECHNIQUES D'ANALYSE.....	71
A.	MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE COUPLE A LA SPECTROMETRIE DE RAYONS X A DISPERSION D'ENERGIE .....	71
B.	MICROSCOPE INTERFEROMETRIQUE .....	72
C.	DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) .....	72
D.	ANALYSES DES PHASES LIQUIDES .....	73
1.	<i>Protocole de lavage pour analyses d'éléments traces</i> .....	73
2.	<i>La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)</i> .....	73
E.	SPECTROMETRIE RAMAN .....	74
F.	SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF) .....	75
G.	SPECTROMETRIE DE MASSE A IONISATION SECONDAIRE (SIMS, NANOSIMS ET TOF-SIMS) .....	76
H.	MESURES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	78

## Chapitre 3 : Etude de l'altération en milieu saturé

I.	INTRODUCTION.....	82
II.	LOI DE VITESSE INITIALE DE DISSOLUTION.....	83
A.	PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	83
B.	RESULTATS.....	84
1.	<i>Stœchiométrie de la dissolution</i> .....	84
2.	<i>Dépendance au pH</i> .....	85
3.	<i>Dépendance à la température</i> .....	86
4.	<i>Paramétrage de la loi de vitesse initiale de dissolution</i> .....	87
III.	LOI DE VITESSE DE L'INTERDIFFUSION .....	89
A.	PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	89
B.	DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION .....	90
C.	PARAMETRAGE DE LA LOI DE VITESSE DE L'INTERDIFFUSION.....	92
IV.	CHUTE DE VITESSE ET AFFINITE CHIMIQUE .....	93
A.	PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	93
B.	DETERMINATION DU TERME D'AFFINITE CHIMIQUE .....	94

V.	FORMATION DE LA COUCHE D'ALTERATION.....	99
VI.	CARACTERISATION DE LA COUCHE D'ALTERATION.....	100
VII.	ETUDE COMPLEMENTAIRE : IMPACT DE LA RUGOSITE.....	106
VIII.	DISCUSSION SUR L'ALTERATION EN MILIEU SATURE.....	109
A.	LOI DE DISSOLUTION.....	111
1.	<i>Dépendance au pH</i> .....	111
2.	<i>Dépendance à l'énergie d'activation</i> .....	112
3.	<i>Chute de vitesse et affinité chimique</i> .....	113
B.	LOI DE L'INTERDIFFUSION.....	114
C.	DU MILIEU IMMERGE A LA PLUIE REELLE.....	114
	CONCLUSION.....	115

## Chapitre 4 : Etude de l'altération en milieu insaturé

I.	INTRODUCTION.....	118
II.	PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	119
III.	RESULTATS.....	120
A.	MECANISME D'ALTERATION EN MILIEU INSATURE.....	120
1.	<i>Etude du blanc du verre SG3</i> .....	120
2.	<i>Comportement des modificateurs</i> .....	121
3.	<i>Espèce hydrogénée diffusante</i> .....	126
4.	<i>Raman et structure des verres</i> .....	127
5.	<i>Analyses IRTF et hydratation des verres</i> .....	130
B.	ETUDE CINETIQUE EN MILIEU INSATURE.....	132
1.	<i>Evolution des profils élémentaires en fonction du temps</i> .....	132
2.	<i>Evolution des profils en fonction de l'humidité relative</i> .....	133
3.	<i>Ajustement des courbes de diffusion</i> .....	136
IV.	DISCUSSION.....	140
A.	MECANISME D'ALTERATION ET ESPECE DIFFUSANTE.....	142
1.	<i>Hydratation seule ou couplée à l'interdiffusion ?</i> .....	142
2.	<i>Espèce diffusante ?</i> .....	143
B.	VITESSES D'ALTERATION EN MILIEU INSATURE.....	145
1.	<i>Dépendance à l'humidité relative</i> .....	145
2.	<i>Dépendance à la température</i> .....	148
C.	CAS DES ECHANTILLONS EN CYCLE 25-90 %HR.....	150
	CONCLUSION.....	151

## Chapitre 5 : Impact de la couche altérée sur la poursuite de l'altération

I.	MECANISMES ET VITESSES D'ALTERATION D'UN VERRE DE VITRAIL A LONG TERME : IMPACT DE LA COUCHE ALTEREE.....	154
A.	INTRODUCTION.....	157
B.	RESULTS AND DISCUSSION.....	158
C.	CONCLUSION.....	168

D.	MATERIALS AND METHODS.....	169
1.	<i>Glass samples</i> .....	169
2.	<i>Exposure experiments</i> .....	169
3.	<i>Analytical techniques</i> .....	170
E.	REFERENCES.....	172
F.	SUPPLEMENTARY INFORMATION.....	176
II.	MESURE COMPLÉMENTAIRE D'ADSORPTION D'AZOTE.....	184

## Chapitre 6 : Reconstruire l'évolution de l'altération

I.	INTRODUCTION.....	188
II.	LA MODELISATION.....	189
A.	OBJECTIFS DE MODELISATION.....	189
1.	<i>Modélisation de la phase vapeur</i> .....	189
2.	<i>Modélisation des pluies</i> .....	189
B.	LE CODE HYTEC.....	190
C.	VALIDATION DES LOIS DE VITESSE.....	193
1.	<i>Présentation du script de validation des lois de vitesse</i> .....	193
2.	<i>Validation des lois de vitesse</i> .....	198
D.	ETUDE DE SENSIBILITE.....	201
E.	SIMULATION D'UN VERRE DE VITRAIL SOUMIS AUX PRECIPITATIONS.....	205
1.	<i>Méthode de représentation</i> .....	205
2.	<i>Film d'eau statique</i> .....	207
3.	<i>Pluie continue</i> .....	210
4.	<i>Pluie en alternance</i> .....	212
III.	HISTOIRE DE L'ALTERATION DES VERRES DE VITRAUX. REFLEXION GLOBALE SUR LES MECANISMES ET LES CINETIQUES.....	214
A.	PROPOSITION D'UN SCENARIO D'ALTERATION.....	214
1.	<i>A court terme</i> .....	214
2.	<i>A long terme</i> .....	216
B.	BILAN DES CINETIQUES.....	217
1.	<i>Epaisseur d'altération à court terme</i> .....	218
2.	<i>Epaisseur d'altération à long terme</i> .....	221
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES DE MODELISATION.....	223
	CONCLUSION GENERALE ET OUVERTURE.....	225
	REFERENCES.....	229
	ANNEXE 1 : COMPOSITIONS DES VERRES MEDIEVAUX UTILISES POUR LA CONCEPTION DU VERRE SG3.....	242
	ANNEXE 2 : ARTICLE "UNDERSTANDING THE MECHANISMS OF SI-K-CA GLASS ALTERATION USING SILICON ISOTOPES".....	243
	ANNEXE 3 : ARTICLE "EFFECT OF SURFACE ROUGHNESS ON MEDIEVAL-TYPE GLASS ALTERATION IN AQUEOUS MEDIUM".....	260

ANNEXE 4 : CONCENTRATIONS ET PERTES DE MASSE NORMALISEES DES EXPERIENCES DE CINETIQUE EN MILIEU SATURE .....	287
ANNEXE 5 : SCRIPT HYTEC DE LA SIMULATION D'UN FILM D'EAU STATIQUE A LA SURFACE D'UN VERRE DE VITRAIL .....	300
ANNEXE 6 : SCRIPT HYTEC DE LA SIMULATION D'UNE PLUIE CONTINUE EN SURFACE D'UN VERRE DE VITRAIL .....	303
ANNEXE 7 : SCRIPT HYTEC DE LA SIMULATION D'UNE PLUIE EPISODIQUE (EN ALTERNANCE) A LA SURFACE D'UN VERRE DE VITRAIL .....	307



---

# Introduction Générale

---

Le verre est un matériau naturel dont l'apparition est antérieure à celle des Hommes et même de la vie sur Terre. Majoritairement formé par un refroidissement rapide de magma, il se retrouve le long des coulées volcaniques et sur le plancher océanique. En France, il est possible de trouver des verres datant de 280 millions d'années (Richet, 2009). Cependant, des verres bien plus anciens ont été observés : découverts sur la Lune lors des missions Apollo, ceux-ci datent de 3 à 4 milliards d'années (Snape et al., 2016). Plus récemment mais plus impressionnant encore, les premiers êtres vivants à synthétiser du verre ne furent pas les Hommes mais les diatomées. Ces micro-algues s'entourent d'une coque de verre les protégeant tout en autorisant le passage de la lumière permettant la photosynthèse (Siver, 2005 ; Gordon et al., 2009). Les premiers verres utilisés par l'Homme remontent à la préhistoire, époque à laquelle nos ancêtres se servaient de la solidité de ce matériau pour fabriquer des outils et des bijoux. Plus tard, vers 3000 avant J.C en Mésopotamie et en Egypte, la synthèse a débuté (Peltenburg, 1971). Le travail du verre n'a ensuite cessé d'évoluer en matière de composition et de mise en forme. Dorénavant, il se retrouve dans tous les domaines de la vie courante et possède des propriétés développées en fonction de l'utilisation. Ce matériau peut, par exemple, être élaboré afin de bénéficier de propriétés mécaniques améliorées, comme dans le cas des verres feuilletés ou des verres blindés. Enfin, la propriété première du verre est optique et sa transparence (ou translucidité selon la mise en œuvre) lui confère une importance majeure dans les domaines bâti et artistique.

C'est au cours du Moyen Âge que la majorité des verres de vitraux ont été fabriqués comme ornement des édifices religieux, notamment en Europe. Leur mise en œuvre utilisant plusieurs techniques de coloration a permis le passage de la lumière dans les lieux de culte tout en représentant des scènes illustrées. De nombreux morceaux de verre de vitrail sont montés côte à côte et sont liés par un réseau de plombs, constituant un ensemble appelé « verrière ». Ce patrimoine a traversé les siècles, exposé à l'atmosphère, aux intempéries, aux microorganismes et à l'activité anthropique (pollution et dégradation). La combinaison de ces facteurs d'altération et la faible durabilité de ces verres (induite par leur composition) provoquent d'importantes modifications physiques et chimiques de leur surface se traduisant par la formation d'une couche transformée à l'interface avec l'atmosphère. L'avancée de l'altération modifie alors, entre autres, les propriétés optiques et esthétiques du matériau.

Les techniques et l'éthique de la restauration de ces œuvres ont évolué au cours du temps pour se diriger de plus en plus vers la prudence et le respect des pièces, avec des méthodes douces et un contrôle constant de l'action menée. En parallèle, la conservation des verrières nécessite un suivi régulier et des interventions globales de nettoyage visant à maintenir un état du verre jugé convenable (suppression de dépôts et poussières à la brosse douce, traitements biocides) (Pallot-Frossart, 2006). La technique actuelle développée dans un cadre de prévention et de conservation privilégie la pose de verrières de protection (Godoi et al., 2006 ; Bernardi et al., 2006, 2013).

Néanmoins, l'altération des verres de vitraux peut être ralentie mais en aucun cas inhibée. La connaissance des mécanismes physico-chimiques d'altération en fonction des différents paramètres environnementaux, indépendants et couplés, ainsi que les cinétiques associées, sont la clé de la maîtrise d'un matériau à l'altération, sinon contrôlée, tout du moins prédictible. Il s'y trouve là un enjeu dont la portée dépasse celle du patrimoine et de la conservation des œuvres d'art tels que les verres de vitraux. Développer des modèles prédictifs transposables est d'autant plus important dans le cas des verres dits « nucléaires » dont la fonction est de traverser les futurs millénaires en étant porteurs durables et fiables des déchets moyennement et hautement radioactifs. En effet, en France et dans quelques autres pays (Allemagne, Australie, Japon), la solution de l'enfouissement en couche géologique profonde est largement étudiée voire adoptée (Gin et al., 2013a). Elle consiste en l'intégration et l'immobilisation des éléments radioactifs dans la matrice vitreuse, placée dans des conteneurs en acier, stockés dans une structure en béton, elle-même construite à 500 m de profondeur dans un sol argileux. Lorsque la percolation de l'eau aura traversé ces multiples barrières, la connaissance des processus régissant l'altération du verre et la prédiction de son comportement à long terme est un gage de sécurité pour l'Homme et l'environnement. Un rapport récent de l'ANDRA<sup>1</sup> discute de l'exposition à la vapeur d'eau des verres contenant les déchets nucléaires durant des dizaines de milliers d'années avant que l'eau liquide ne sature le stockage. De ce fait, l'étude des verres de vitraux soumis à l'atmosphère des centaines d'années apporte des connaissances primordiales dans le comportement du matériau à long terme dans ces conditions.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les processus d'altération d'un verre de vitrail typique de l'époque médiévale soumis à l'atmosphère sur plusieurs échelles temporelles (de court à long terme). Dans ce cadre, il est nécessaire de distinguer l'effet de la vapeur d'eau (humidité relative) de

---

<sup>1</sup> Collectif, Dossier d'options de sûreté -Partie après fermeture. 2016.

celui de l'eau sous forme liquide apportée par les précipitations. Ensuite, il est important d'évaluer l'effet de la couche altérée sur la poursuite de l'altération pour faire le lien entre les mécanismes et les vitesses à court et long terme. Les expériences ont été menées en utilisant un outil innovant dans l'étude des matériaux du patrimoine : les traceurs isotopiques. Ceux-ci ont permis de suivre les espèces introduites dans un système et donc de discriminer les contributions du verre et de l'environnement dans les processus d'altération ainsi que de mesurer leurs vitesses. L'exposition de verres de vitraux anciens à un milieu altérant enrichi en isotopes a également permis le suivi des espèces aqueuses au sein des couches altérées et la localisation des sites réactifs. Enfin, d'après les connaissances mécanistiques et cinétiques, il a été possible de proposer un modèle conceptuel général permettant de reconstruire l'histoire de l'altération d'un verre de vitrail et d'initier le développement d'un modèle géochimique nécessaire pour la prédiction de l'évolution future de l'altération de ces verres.

Ainsi, après la partie bibliographique qui posera les connaissances établies ainsi que les lacunes, cette thèse est scindée en chapitres traitant tout d'abord des milieux saturé (pluie) et insaturé (humidité relative) de manière indépendante pour déterminer les mécanismes et les lois de vitesses propres à chacun d'eux. Ensuite, l'impact de la couche altérée sur la poursuite de l'altération est évalué à partir d'une étude de l'altération menée sur des verres de vitraux datant du XIV<sup>ème</sup> siècle. La dernière partie de cette thèse est axée sur la modélisation de l'altération en s'appuyant sur le logiciel HYTEC (Mines ParisTech). Les simulations de différents cas d'étude permettent d'accéder aux informations manquantes pour retracer l'évolution de l'altération des verres de vitraux en conditions atmosphériques.



# Chapitre 1

## Le verre en toute transparence

---

*« Peut-être est-ce que j'apprends tout doucement.*

*Ce que je suis surtout en train d'apprendre,*

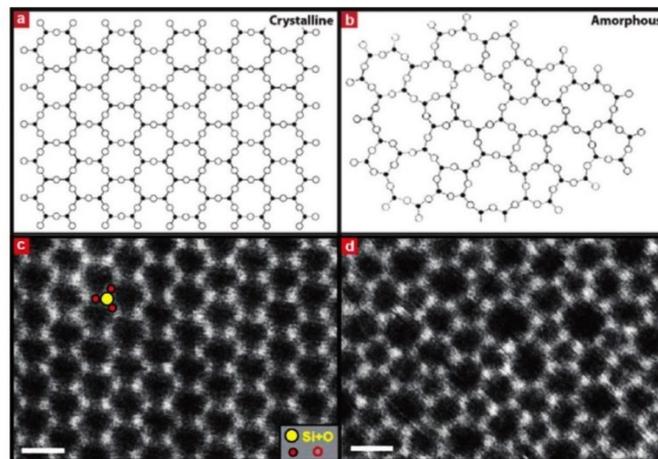
*C'est l'étendue de mon ignorance »*

*Une Saison Amère, Steinbeck*

# I. Généralités sur le verre

## A. Définition d'un verre

Dans le cas général, la cristallisation d'une phase solide débute à partir d'une certaine température (fonction de la composition du mélange). Dans certaines conditions de viscosité du liquide et de vitesse de refroidissement, la formation de cristaux n'a pas le temps d'intervenir. Le liquide devient « surfondu » et la viscosité continue d'augmenter jusqu'à atteindre une valeur seuil à une température appelée « température de transition vitreuse ». A ce moment, le liquide surfondu devient un verre en subissant une variation brutale de son coefficient de dilatation. Les molécules sont immobilisées et ne peuvent se réarranger pour former la structure cristalline. Elles se trouvent alors dans un état figé et métastable. Le verre est donc un composé amorphe résultant du refroidissement rapide d'un mélange d'oxydes en fusion. Le caractère amorphe est décrit par l'arrangement désordonné des molécules à moyenne et à grande distance, à l'inverse d'un solide cristallin qui présente une périodicité spatiale de la répartition des molécules (Fig. 1). Il est tout de même possible de détecter un ordre à courte distance, de l'ordre de 3 à 10 Å (Zarzycki, 1982), qui n'englobe qu'une molécule et ses plus proches voisins.



**Figure 1** | (a, b) Représentation schématique des structures cristallines (a) et amorphes (b). (c, d) Images au microscope électronique en transmission (MET) à résolution atomique pour un cristal (c) et verre (b) silicaté sur un support de graphène, réalisées par Huang et al. (2012). La barre d'échelle est de 5 Å.

## B. Composition

Le verre est composé en majeure partie d'éléments dits « formateurs » de réseau vitreux, également appelés vitrifiants. Ce sont des oxydes métalliques formant des tétraèdres  $TO_4^{4-}$  (avec T un formateur), qui constituent le squelette, la matrice du verre. L'oxygène participant à la liaison T-O-T est dit « pontant » car il est lié à deux formateurs. Dans le cas des verres silicatés, la silice  $SiO_2$  (formant des tétraèdres  $SiO_4^{4-}$ ) est l'élément majoritaire. Sa température de fusion est d'environ  $1700^\circ C$ , où elle se trouve dans un état particulièrement visqueux. D'autres oxydes peuvent avoir le même rôle que Si, tels que les oxydes d'aluminium ( $Al_2O_3$ ), de bore ( $B_2O_3$ ) ou de phosphore ( $P_2O_5$ ). Leur utilisation dans la synthèse diffère en fonction de l'époque et des propriétés souhaitées du matériau.

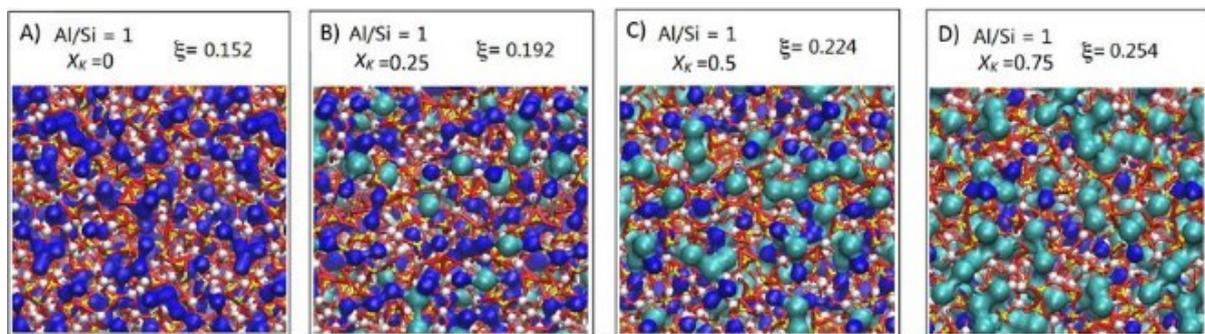
Ces formateurs de réseau sont combinés avec des oxydes dits « modificateurs » : les fondants et les stabilisants. Les fondants sont utilisés pour abaisser la température de la silice (entre  $1200-1400^\circ C$ ) ainsi que sa viscosité, facilitant ensuite le travail du verre. Ce sont des oxydes alcalins tels que  $Na_2O$  ou  $K_2O$ . Leur introduction provoque la déstabilisation de la structure des formateurs due à la rupture des liaisons des oxygènes pontants qui deviennent non pontants, c'est-à-dire reliés à un formateur par une liaison ionique. Les stabilisants permettent de compenser les charges au sein de la matrice vitreuse. En effet, la présence d'Al (III) ou de Fe (III) en tant que vitrifiant provoque un déficit de charge des structures tétraédriques, qui doit être compensé par des oxydes alcalino-terreux tels que  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ , ou  $PbO$  (cas des verres de cristal). Par ailleurs, des éléments colorants (métaux de transitions) peuvent être ajoutés, tels que  $Fe_2O_3$  (couleur jaune/brune),  $MnO_2$  (rose/violet),  $CuO$  (bleu/vert) et bien d'autres (Bouchard, 2001)<sup>2</sup>.

L'arrangement de tous ces éléments au sein du verre a beaucoup été débattu. Le premier modèle imaginé fut celui de Zachariasen (1932) et Warren B. E. et al. (1936) qui proposaient un arrangement aléatoire des modificateurs avec des inclusions d'alcalins et d'alcalino-terreux dans les espaces libres des anneaux de formateurs. Ce modèle a été progressivement abandonné pour se tourner vers celui de Greaves et al. (1981) qui suppose l'existence de clusters et de canaux de modificateurs entrecoupant la matrice de formateurs du verre. Les données expérimentales de techniques telles que l'absorption des rayons X (EXAFS) (Greaves, 1985, 1989 ; Greaves et al., 1997) indiquaient une ségrégation des modificateurs. Ainsi, cet auteur a proposé un second modèle

---

<sup>2</sup> A noter que la coloration des verres de vitraux peut également provenir d'autres techniques comme le placage (couche de verre coloré ajoutée en surface d'un verre incolore) ou la méthode feuilletée (alternance de feuillets de verres colorés et incolores). En prime, les détails des personnages représentés étaient peints à l'aide d'une couche de pigment appelée « grisaille » contenant du plomb (Schalm et al., 2003).

de « réseau aléatoire modifié » (Modified Random Network - MRN) où le réseau de tétraèdres de silice est entrecoupé par des clusters de modificateurs, pouvant également former des canaux lorsque leur concentration est élevée (Greaves et al., 1981 ; Greaves, 1989, 1985 ; Vessal et al., 1992 ; Cormack et al., 2002 ; Meyer et al., 2004 ; Greaves et Sen, 2007 ; Kargl et Meyer, 2008). Ce modèle peut expliquer les différentes vitesses de diffusion des modificateurs, ces derniers pouvant emprunter les canaux permettant leur migration. Très récemment, une étude de Le Losq et al. (2017) confirme cette théorie en mettant en évidence la nano-ségrégation des modificateurs en canaux de percolation à l'aide de simulations de dynamique moléculaire et d'expériences de résonance magnétique nucléaire (RMN) (Fig.2).



**Figure 2** | Simulation de dynamique moléculaire de Le Losq et al. (2017). Modèle moléculaire à 1512 atomes avec  $Al/Si = 1,0$  et  $0 < X_K < 0,75$  ( $X_K$  est la teneur en potassium). Na (bleu foncé) et K (cyan) sont représentés en utilisant des rayons ioniques de  $1,24 \text{ \AA}$  (Na) et  $1,64 \text{ \AA}$  (K). Les auteurs montrent que les modificateurs Na et K se regroupent sous forme de clusters. Les canaux sont visibles pour  $X_K > \sim 0.6$ .

### C. Durabilité

Les modificateurs ont un fort impact sur la durabilité d'un verre. En effet, les liaisons ioniques entre les cations modificateurs et les formateurs (T-O-M avec M un modificateur) possèdent une force de liaison plus faible que les liaisons entre oxygènes et formateurs (T-O-T). Ainsi, plus la teneur en modificateurs est importante, plus le réseau du verre est vulnérable à l'action de l'eau (Woisetschläger et al., 2000 ; Melcher et Schreiner, 2006 ; De Ferri et al., 2014).

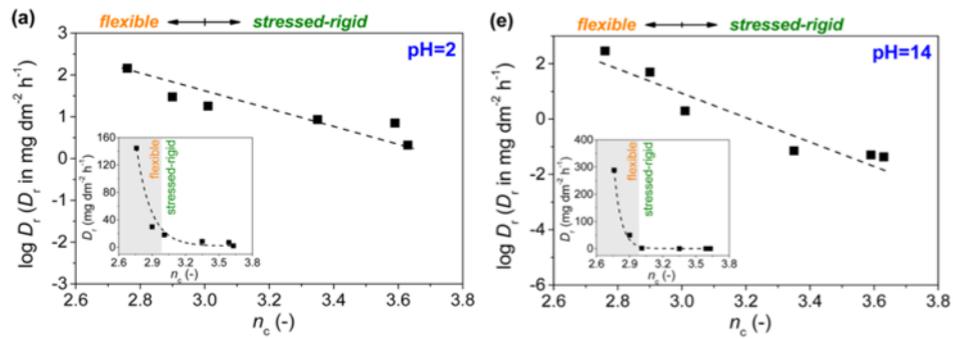
- Il est possible de calculer le degré de polymérisation du verre à l'aide du rapport NBO/T représentant le nombre d'oxygènes non pontants (Non Bridging Oxygen) sur le nombre de tétraèdres de formateurs (Eq. 1) (Jantzen et Plodinec, 1984). Plus ce rapport est élevé plus le verre sera sensible aux attaques chimiques. Il est supérieur à 1 dans le cas des verres de vitraux : entre 1,08 et 1,32 pour les échantillons étudiés par Lombardo et al. (2010). Sterpenich et Libourel (2001), calculent des NBO/T de leurs échantillons de vitraux médiévaux entre 0,9 et 1,72. En effet, entre le IX<sup>ème</sup> et le XV<sup>ème</sup> siècle dans le nord de l'Europe, ces verres étaient élaborés avec un nombre important d'oxydes dans leur composition :  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $NaO$ ,  $PbO$ ,  $TiO_2$

(Sterpenich et Libourel, 2001 ; Schalm et al., 2003 ; Lombardo et al., 2010). Les teneurs en  $\text{SiO}_2$  étant inférieures à 60 wt.% et celles en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  très élevées, entre 10 et 25 wt. % pour chaque oxyde, les verres de vitraux entrent dans une classe de verres peu durables. Plusieurs études comparatives ont démontré cette faible durabilité par rapport à d'autres compositions plus riches en silice (~70 wt. %) (Woisetschläger et al., 2000 ; Melcher et Schreiner, 2005, 2006 ; De Ferri et al., 2014).

$$\frac{NBO}{T} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^i nM_i^{n+} \quad \text{Eq. 1}$$

Avec  $T$  le nombre de formateur,  $M_i^{n+}$  le nombre de modificateurs  $i$  et  $n$  la charge du cation  $i$ .

- La teneur des NBO peut également être décrite par la connectivité du réseau, paramètre structural, explicitant le nombre moyen d'oxygènes pontants par tétraèdre, communément noté  $Q_n$  avec  $n$  de 1 à 4. Ainsi, une certaine teneur en  $Q_4$  correspond aux tétraèdres totalement polymérisés, possédant uniquement des liaisons T-O-T, et  $Q_0$  aux tétraèdres reliés à quatre oxygènes non pontants. Ce paramètre sera plus amplement explicité par la suite car il sera utilisé pour suivre l'évolution structurale des échantillons lors de certaines expériences (cf. Chap. 4).
- Mascaraque et al. (2017) proposent un nouveau paramètre permettant d'évaluer la durabilité d'un verre. Ces auteurs considèrent des nombres de contraintes de topologie chimique imposées dans le réseau, déjà établis par Phillips (1979) et Phillips et Thorpe (1985). Ces derniers ont démontré l'existence d'un équilibre entre le nombre de degrés de liberté d'un atome et le nombre de contraintes interatomiques. Le réseau atomique est dit « flexible » si le nombre de contraintes topologiques  $n_c$  est inférieur à 3. Il est dit « sous contraintes » ou « rigide » si  $n_c$  est supérieur à 3. Enfin, il est isostatique si le nombre de contraintes est égal à 3. Ce nombre de contraintes par atome est calculé d'après un modèle développé par les auteurs prenant en compte la composition du verre et des informations structurales. L'étude de Mascaraque et al. (2017) relie les vitesses de dissolution de différentes compositions de verre en fonction du  $n_c$  (Fig. 3). La prise en compte du nombre de contraintes permet une meilleure approche de la durabilité des verres. En effet, le calcul du nombre de NBO offre une indication utile qui reste néanmoins incomplète puisqu'il n'est pas possible de le relier à une vitesse de dissolution. Pignatelli et al. (2016) démontrent par exemple que des verres possédant un même nombre de NBO mais un  $n_c$  différent se dissolvent à des vitesses différentes.



**Figure 3** | Evolution du logarithme de la vitesse de dissolution de différents verres en fonction du nombre de contrainte  $n_c$  à deux pH extrêmes : a) pH 2 et b) pH 14. Graphiques tirés de Mascaraque et al. (2017).

### En conclusion

La composition et la structure du verre sont les paramètres intrinsèques majeurs influençant l'altération du matériau. L'augmentation de la teneur en modificateurs alcalins et alcalino-terreux implique une dépolymérisation du réseau de silice, rendant alors le verre plus vulnérable aux attaques chimiques et diminuant sa durabilité. Pour cette raison, les verres de vitraux sont des verres particulièrement sujets à de fortes dégradations physico-chimiques. La partie suivante présente les réactions chimiques responsables de cette altération.

## II. Mécanismes d'altération du verre

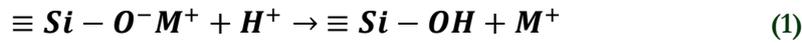
L'eau est l'agent d'altération principal du verre. Ce matériau est soumis à deux processus chimiques modifiant son intégrité structurale : l'interdiffusion et la dissolution. Ces mécanismes possèdent des contributions respectives en fonction des facteurs extrinsèques, c'est-à-dire en fonction des paramètres du milieu auquel ce matériau est soumis. Dans cette partie, nous allons décrire les réactions chimiques provoquant la dégradation de surface des verres au cours du temps.

### A. L'interdiffusion

L'interdiffusion, également nommée lixiviation ou dissolution sélective/non stœchiométrique, découle directement de la présence des ions modificateurs dans la composition et la structure du verre. Comme vu précédemment, les cations liés ioniquement aux formateurs, principalement au silicium, possèdent de plus faibles liaisons ioniques. Au contact de l'eau, liquide ou gazeuse, un processus de diffusion des espèces hydrogénées au sein de la matrice vitreuse se met en place (processus d'hydratation du verre). S'ensuit un échange entre les espèces hydrogénées et les cations

modificateurs (Doremus, 1975 ; Lanford et al., 1979 ; Wang-hong et Kirkpatrick, 1989). En conséquence de la migration de ces espèces entrantes et sortantes, le verre se retrouve dans un état hydraté et les modificateurs sont relâchés dans le milieu, provoquant un appauvrissement du verre en ces éléments sur l'épaisseur d'interdiffusion. La mise en place de canaux de percolation des cations dans le cas de fortes teneurs de ces derniers (Le Losq et al., 2017) peut être pressentie comme étant d'autant plus favorable à la mobilité de ces espèces. A noter que l'hydratation du verre peut intervenir sans la mise en place d'un échange d'espèces, donc sans interdiffusion (Abrajano et al., 1989). Dans ce cas, la couche hydratée n'est pas appauvrie en alcalins et alcalino-terreux. Ce cas se retrouve majoritairement en milieu atmosphérique et sera détaillé par la suite dans ce même chapitre (§V. B).

L'interdiffusion peut être explicitée en fonction de l'espèce hydrogénée intervenant ( $H^+$ ,  $H_2O$  et/ou  $H_3O^+$ ) sous les trois formes suivantes :



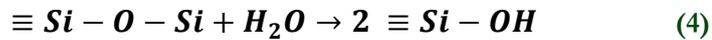
Avec **M** un cation modificateur.

L'espèce mise en cause dans l'échange interdiffusif est encore mal identifiée. Plusieurs études ont été entreprises pour calculer les ratios H/Na dans la couche lixiviée dans le cas de verres sodiques. En remplaçant M par  $Na^+$  dans l'équation chimique (1), le rapport H/Na lors de l'échange doit être équivalent à 1. Pour l'équation (2), le rapport doit être égal à 2 et pour (3) égal à 3. Ainsi, Lanford et al. (1979) ont déterminé un ratio H/Na de  $2,9 \pm 0,3$  correspondant à  $H_3O^+$ . Houser et al. (1980) trouvent un rapport de 1,75 et avancent un mécanisme mixte d'échange de  $H^+$  et  $H_2O$ . Ferrand et al. (2006) obtiennent un ratio de  $2,6 \pm 0,3$  pour le rapport  $H/(Na+Cs+Li)$  sur un verre nucléaire (SON68) et suggèrent alors que les trois espèces hydrogénées jouent un rôle dans la diffusion. Enfin, nous pouvons citer Dran et al. (1988) qui observent un rapport évoluant en fonction de la profondeur de la couche lixiviée, émettant également l'hypothèse que les trois processus peuvent intervenir et dépendent de la profondeur.

Dans tous les cas, ce mécanisme est fortement dépendant du pH. Plus celui-ci est acide, plus l'interdiffusion est favorisée (Wang-hong et Kirkpatrick, 1989 ; Bunker, 1994 ; Ojovan et al., 2006 ; Rébiscoul et al., 2012). De plus, l'interdiffusion consomme les protons présents en solution et accroît progressivement le pH, modifiant alors les conditions d'altération au cours du temps.

## B. La dissolution

La dissolution congruente, ou hydrolyse du réseau vitreux, correspond à l'action de l'eau sur le réseau des formateurs, rompant les liaisons T-O-T (majoritairement Si-O-Si). La réaction chimique peut être explicitée sous la forme suivante :



La dissolution du verre sera d'autant plus favorisée lorsque le nombre de NBO est élevé et la connectivité des tétraèdres faible (Kagan et al., 2014). L'hydrolyse des liaisons pontantes provoquent la dissolution totale du réseau vitreux et le relâchement de toutes les espèces, formateurs et modificateurs, en solution.

### **En conclusion**

Le verre est soumis à deux processus d'altération chimique faisant intervenir différents éléments de sa composition : l'interdiffusion (éléments modificateurs) et la dissolution (éléments formateurs du réseau). Les termes de dissolution stœchiométrique/non stœchiométrique proviennent du relâchement des espèces dans une solution aqueuse dépendant de la contribution majoritaire d'un des deux mécanismes. Si l'interdiffusion est prépondérante, les modificateurs sont lixiviés à une vitesse plus élevée que celle de l'hydrolyse du réseau silicaté (dissolution sélective/non stœchiométrique). En revanche, si l'hydrolyse du réseau vitreux est majoritaire, la matrice même du verre est dissoute et tous les éléments sont relâchés dans le même temps en solution (dissolution congruente). Ces mécanismes conduisent à l'apparition d'une couche transformée en surface du verre, dont le mécanisme de formation est détaillé dans la partie suivante.

---

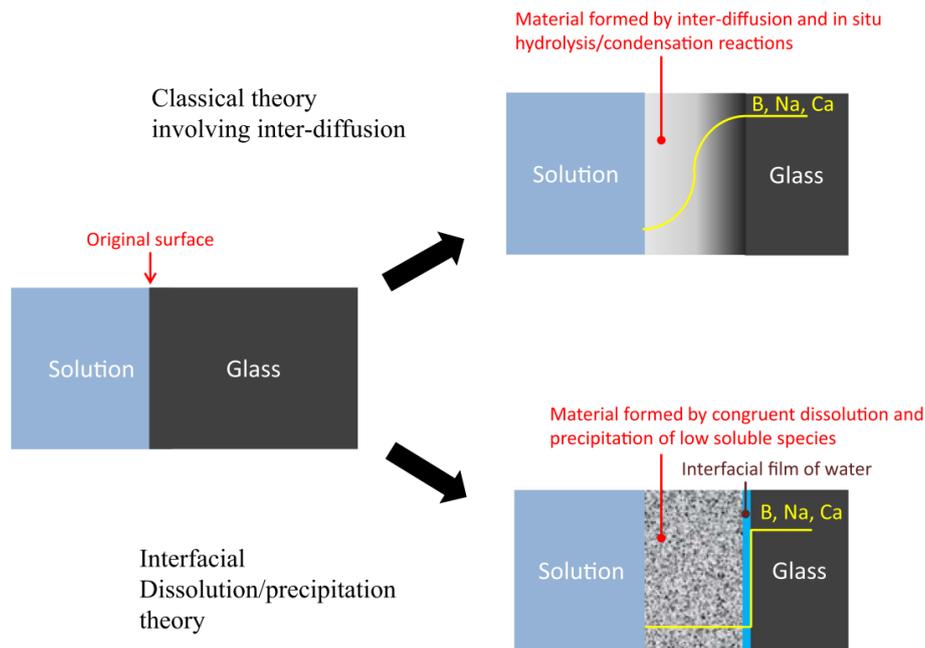
### III. Mécanismes de formation de la couche altérée

---

En conséquence des mécanismes d'altération précédemment décrits, la surface du verre évolue chimiquement et structuralement. La composition de la couche d'altération et des phases secondaires varie grandement en fonction des paramètres intrinsèques et extrinsèques. En général, la majeure partie de la couche altérée est constituée d'une couche amorphe et de phases secondaires.

#### A. Formation de la couche amorphe

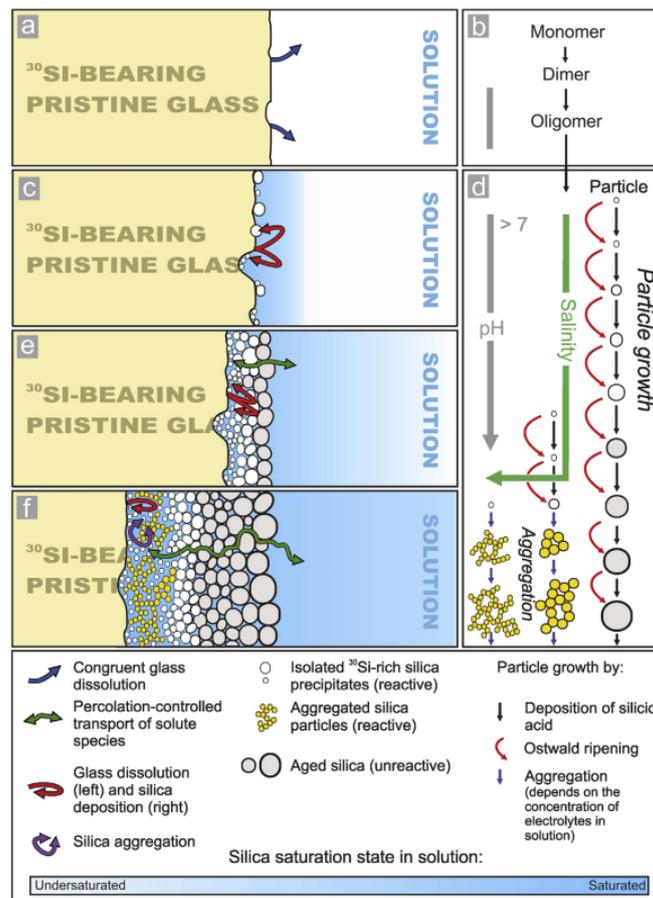
Les processus de formation de cette couche nommée 'gel' ou 'couche de silice amorphe' sont encore vivement débattus. Deux principaux modèles sont avancés : la réorganisation du verre hydraté par des réactions d'**hydrolyse/condensation** d'une part et un processus couplé d'**hydrolyse/précipitation interfaciale** d'autre part. Le premier modèle suppose que le verre hydraté se transforme en une couche nommée « gel », notamment dans le domaine nucléaire (Fig. 4). La zone hydratée est formée par le mécanisme d'interdiffusion. Le gel est constitué en majeure partie de silicium amorphe ainsi que d'autres éléments insolubles tels que l'aluminium ou le fer. Cette sous-couche est supposée se former par un mécanisme d'hydrolyse/recondensation des silanols *in situ*. Cela correspond à un équilibre thermodynamique local du système (entre le verre hydraté et le milieu altérant) où, après hydrolyse du réseau de formateurs, les espèces vont immédiatement condenser pour reformer des liaisons Si-O-Si sans nécessiter un équilibre thermodynamique global avec le volume total de la solution. De nombreux auteurs font prévaloir ce mécanisme en s'appuyant sur des résultats expérimentaux obtenus au moyen de traceurs isotopiques ajoutés au milieu altérant ( $^{29}\text{Si}$  et  $^{18}\text{O}$  notamment) et l'étude de profils SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), tels que Valle et al. (2010) et Gin et al. (2013b, 2015a) sur les verres nucléaires.



**Figure 4** | Représentation schématique des deux modèles d'altération du verre proposés : l'hydrolyse/condensation et l'hydrolyse/précipitation interfaciale. Illustration tirée de Gin et al. (2017).

Le second modèle avancé pour expliquer la formation de cette zone dite « gel » est celui de la dissolution/précipitation interfaciale. Cette hypothèse rejette l'implication du mécanisme d'interdiffusion (et la présence de verre hydraté) dans la formation de la couche altérée et propose une dissolution congruente du verre sain suivie par la reprécipitation du silicium, sans mélange avec le volume total de la solution. Cette reprécipitation est contrôlée par la composition d'un film d'eau interfacial (entre le verre sain et la couche de silicium amorphe, Fig. 4, 5) dont l'épaisseur se situerait entre quelques couches de molécules d'eau (3 couches, environ 1,3 nm d'après Hellmann et al. 2015) et quelques micromètres (Geisler et al., 2015). Ce sont notamment les travaux de ces deux auteurs (Geisler et al., 2010, 2015 et Hellmann et al., 2012, 2015) qui mettent en avant cette théorie avec, là encore, des expériences de traçages isotopiques (pour les études de Geisler notamment). L'argument majeur allant à l'encontre de la théorie de l'interdiffusion est l'absence de preuve de la diffusion des alcalins et alcalino-terreux. En effet, leurs études TEM (Transmission Electron Microscopy) et ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) montrent des profils de concentration très nets aux interfaces verre sain/verre altéré et non des profils diffusifs sigmoïdaux (Fig. 4). Gin et al. (2013c) démontrent que les profils diffusifs observés (dans les études en faveur de l'interdiffusion) sont influencés par la technique d'analyse choisie et peuvent être biaisés par la taille de faisceau ou la rugosité des surfaces analysées (effet de mélange). Enfin, Hellmann et al. (2012) montrent des incohérences avec le principe de diffusion selon lequel la distance de diffusion est inversement proportionnelle à la charge du cation, là où certaines études laissent apparaître des distances de diffusion identiques pour les alcalins et alcalino-terreux. A

l'inverse, Gin et al. (2013b) observent des profils de diffusion anti-corrélés de Li et H alors que Na présente plutôt un palier de concentration très net à l'interface verre sain/verre hydraté. Les auteurs expliquent cette différence de comportement des alcalins par la compensation des charges du bore IV par le sodium pour ce type de verre nucléaire (SON68). Gin et al. (2016) montrent également que ces processus peuvent varier en fonction des conditions expérimentales (dynamique/statique, pH). Ils changent également pour certains verres. Par exemple, du fait de leur composition, les verres basaltiques ont tendance à précipiter des phases secondaires, ce qui favorise le mécanisme de dissolution/précipitation (Ducasse et al., 2018).



**Figure 5** | Représentation schématique de l'hypothèse de dissolution/précipitation interfaciale. Illustration tirée de Geisler et al. (2015). (a) Première étape de dissolution congruente du verre dans une solution insaturée vis-à-vis du silicium. (b) La saturation en silicium est atteinte dans un film d'eau interfacial en surface du verre. Le pH augmente. (c) Le film interfacial est sursaturé vis-à-vis de la silice amorphe, ce qui enclenche la nucléation de la silice sur les sites hydroxyles en surface du verre. (d) Les particules de silicium peuvent s'agréger pour former un gel de silice. (e) Plus la croissance de la couche altérée est importante moins les espèces relâchées par le verre sont diffusées vers le volume total de solution. (f) La couche altérée possède une épaisseur suffisante pour que la dissolution du verre soit plus rapide que la diffusion des espèces au sein de la couche vers le volume de solution. Les espèces peuvent être piégées lors de la réorganisation de la couche altérée.

## B. Précipitation de phases secondaires

La précipitation des phases secondaires se produit majoritairement en surface et peut être accentuée par l'apport d'éléments exogènes. Les phases formées se développent alors vers l'extérieur de la surface initiale du verre. Leur nature dépend de la composition du verre (nature des espèces relâchées) mais aussi des éléments présents dans le milieu. Elles précipitent lorsque le milieu est à saturation. Pour les verres nucléaires altérés en milieu aqueux, les phyllosilicates (smectites) et dans certains cas les zéolites sont les phases qui se développent principalement (Ribet et Gin, 2004 ; Fournier et al., 2014). Les mêmes phases sont identifiées pour les verres basaltiques (Jercinovic et al., 1990 ; Crovisier et al., 1992) mais il est également possible de trouver des carbonates (Hay et Iijima, 1968 ; Staudigel et Hart, 1983) ou des oxydes métalliques (de fer ou de manganèse, Jercinovic et al., 1987). Dans le cas des verres médiévaux exposés à l'atmosphère, les phases secondaires sont principalement constituées de sels cristallisés et seront détaillées dans la partie V dédiée à l'altération en condition atmosphérique.

### **En conclusion**

La couche d'altération d'un verre est constituée de trois parties : 1) la couche hydratée et appauvrie en modificateurs (due à l'interdiffusion, couche la plus en profondeur), 2) le gel et 3) la couche de phases secondaires (due aux éléments exogènes, couche externe). Plusieurs mécanismes sont avancés pour expliquer la formation de ces différentes couches. Dans le cas de la théorie de la dissolution congruente/précipitation interfaciale, l'interdiffusion n'est pas le mécanisme limitant la vitesse d'altération. La partie suivante vise à détailler les aspects cinétiques de l'altération.

---

## IV. Cinétiques d'altération

---

### A. Détermination des vitesses d'altération

Les vitesses de dissolution et d'interdiffusion sont déterminées expérimentalement en suivant l'évolution des concentrations des éléments du verre relâchés en solution au cours du temps. L'équation 2 est utilisée pour calculer les pertes de masse normalisées d'un élément  $i$  ( $NL_i$ , pour Normalized Loss, en  $g/m^2$ ) à partir des concentrations élémentaires  $[i]$  mesurées en solution. Elles sont normalisées par rapport à la fraction massique de l'élément  $i$  ( $x_i$ ) dans le verre, permettant de comparer le relargage des différents éléments entre eux et par rapport au ratio  $S/V$  pour comparer les expériences entre elles :

$$NL_i = \frac{[i]}{S/V \times x_i} \quad \text{Eq. 2}$$

Avec  $S$  la surface réactive du verre,  $V$  le volume de solution altérante.

Cette équation est appliquée dans le cas de l'altération d'un verre en condition statique (renouvellement nul de la solution). En condition dynamique, le débit  $Q$  de la solution altérante est pris en compte et l'équation devient :

$$NL_i = \frac{[i] \times Q \times t}{S \times x_i} \quad \text{Eq. 3}$$

Enfin, la vitesse  $v_i$  de relargage d'un élément  $i$  peut être calculée avec la relation suivante :

$$v_i = \frac{\partial NL_i}{\partial t} \quad \text{Eq. 4}$$

### B. Cinétique de l'interdiffusion

L'interdiffusion suit une loi de diffusion avec un gradient de concentration de l'espèce diffusante. Le relargage de l'élément en question n'est pas linéaire au cours du temps mais respecte une loi en  $t^{1/2}$  régie par un coefficient de diffusion  $D$ . Il est possible de calculer ce coefficient de diffusion d'après la vitesse de relargage d'un élément  $i$  traceur du mécanisme d'interdiffusion (Eq. 5). Ces traceurs sont les alcalins lixiviés lors de l'interdiffusion.

$$v_i = 2\rho\sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad \text{Eq. 5}$$

Avec  $v_i$  la vitesse de relargage d'un élément  $i$ ,  $\rho$  la masse volumique du verre,  $D$  le coefficient de diffusion et  $t$  le temps.

### 1. Loi de Fick

Différents modèles peuvent être utilisés pour ajuster le coefficient de diffusion  $D$  en fonction des données expérimentales. La loi de Fick est une loi couramment utilisée. Elle admet que, dans un espace unidirectionnel, le flux de l'espèce diffusante s'établit du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré (sens descendant du gradient de concentration).

La représentation 1D de la diffusion dans un solide semi-infini est définie pour  $D$  non dépendant de la profondeur telle que :

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [i]}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 6}$$

Avec  $[i]$  la concentration de l'espèce  $i$  diffusante,  $t$  le temps,  $D$  le coefficient de diffusion et  $x$  l'épaisseur de la diffusion.

De cette équation découle une solution (Eq. 7, Crank, 1975) exprimant l'évolution d'une concentration  $[i]$  en fonction de la distance  $x$  avec à  $t = 0$  les conditions limites :  $[i] = [i]_0$  à  $x' = 0$  et  $[i] = 0$  à  $x' > 0$  et  $D$  constant au cours du temps.

$$[i] = [i]_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Eq. 7}^3$$

Ce modèle est toutefois limité puisqu'il ne prend pas en compte le retrait de la surface du verre au cours du temps induit par la dissolution. Il ne peut alors être appliqué que lorsque le processus de dissolution est négligeable, donc lorsque l'interdiffusion est le mécanisme prépondérant.

---

<sup>3</sup> La fonction « erfc » est définie telle que  $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$ . La fonction d'erreur  $\operatorname{erf}(z)$  est définie telle que  $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du$

Par ailleurs, la loi de Fick peut également être utilisée sous cette forme :

$$e = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Eq. 8}$$

Avec  $e$  l'épaisseur de diffusion.

## 2. Modèle de Boksay

Pour pallier le désavantage de la loi de Fick et prendre en compte le déplacement de l'interface, le modèle de Boksay peut être utilisé (Eq. 9) (Boksay et al., 1968) :

$$\frac{\partial[i]}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial[i]}{\partial x} \right) + a \frac{\partial[i]}{\partial x} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec ici  $x = x' - at$  où  $x$  est l'épaisseur de diffusion et  $x'$  l'épaisseur totale ;  $a$  est la vitesse de retrait de l'interface.  $D$  est le coefficient de diffusion.

L'équation suivante permet de relier l'évolution des quantités de matière en fonction du temps (Boksay et al., 1968) :

$$\frac{\partial NL_i}{\partial t} = c \times a \left( 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erf}(s) \right) + c \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \exp(-s^2) \quad \text{Eq. 10}$$

$$\text{Avec } s = \frac{x - a \times t}{\sqrt{4 \times D \times t}}$$

Avec  $NL_i$  la perte de masse normalisée d'un élément  $i$ ,  $t$  le temps,  $c$  la concentration initiale de l'élément  $i$  dans le verre et  $a$  la vitesse de dissolution du verre.

Cette résolution reste limitée au cas où la vitesse de dissolution est constante.

## 3. Modèle de Doremus

Les modèles précédents ne considèrent qu'un unique coefficient de diffusion attribué à une espèce diffusante. Puisque l'interdiffusion est un échange ionique entre espèces hydrogénées et modificateurs, elle impose alors une interdépendance entre les coefficients de diffusion de ces deux espèces mises en jeu. De plus, de l'aspect réactif de la diffusion des espèces hydrogénées (adsorption, hydrolyse des liaisons) peut résulter une diffusion plus lente que celle des modificateurs.

Doremus (1975) introduit donc un coefficient non constant : le coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}$  avec :

$$\tilde{D} = \frac{D_M}{1+b \times C_M} \quad \text{avec : } b = \frac{D_M}{D_H} - 1 \quad \text{Eq. 11}$$

Avec  $D_M$  le coefficient de diffusion d'un modificateur,  $D_H$  le coefficient de diffusion de l'espèce hydrogénées, et  $C_M$  la concentration normalisée du modificateur.

Le coefficient  $\tilde{D}$  peut dépendre de la profondeur avec une vitesse plus élevée à l'interface verre/solution qui diminue ensuite progressivement. Les coefficients de diffusion  $D_M$  et  $D_H$  sont indépendants de la concentration et de la profondeur. Plusieurs rapports entre les deux coefficients ont été considérés en fonction de la composition des verres. Ils varient énormément d'une étude à l'autre : 2600 pour un verre aluminosilicaté à 50°C (Baucke, 1974), 100 pour une obsidienne à 20°C (Lee et al., 1974),  $10^5$  pour un verre sodocalcique à 90°C (Lanford, 1978) 1,21 pour un verre nucléaire à 90°C (Gin et al., 2013c).

La solution exprimant la concentration d'un élément (modificateur ou espèce hydrogénée) en fonction de la profondeur est la suivante (Doremus, 1975 ; Hellmann, 1997) :

$$C_M = C_{M(0)} \frac{1 - \exp\left(-a \times x / D_H\right)}{1 - b \times \exp\left(-a \times x / D_H\right)} \quad \text{ou} \quad C_H = C_{H(0)} \frac{\exp\left(-a \times x / D_H\right)}{1 + b \left(1 - \exp\left(-a \times x / D_H\right)\right)} \quad \text{Eq. 12}$$

Avec  $C_M$  la concentration d'un modificateur,  $C_H$  la concentration de l'hydrogène,  $C_{M(0)}$  la concentration initiale du modificateur dans le verre sain,  $C_{H(0)}$  la concentration de l'hydrogène dans le verre altéré,  $a$  est la vitesse de dissolution de la couche d'altération et  $x$  la profondeur.

#### 4. Loi de vitesse $D = f(T, \text{pH})$

La vitesse initiale d'interdiffusion du verre en milieu aqueux dépend de deux paramètres principaux : le pH et la température.

- Comme un grand nombre de réactions chimiques, la loi d'Arrhenius contrôle la dépendance à la température : plus elle est élevée, plus la vitesse d'altération est importante. Comme vu précédemment, la vitesse et le coefficient de diffusion sont liés par l'équation 5. Ainsi, deux formes de la loi d'Arrhenius peuvent être exprimées :

$$v = A \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad D = A \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad \text{Eq. 13.1 et 13.2}$$

Avec  $v$  la vitesse d'interdiffusion,  $D$  le coefficient de diffusion,  $A$  le terme pré-exponentiel,  $Ea$  l'énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

- Le pH est sans doute le paramètre extrinsèque le plus influent sur la vitesse d'interdiffusion. La relation mathématique explicitant la dépendance au pH fait intervenir la concentration (ou plus globalement l'activité) des ions  $H^+$  en solution, pondéré par un exposant empirique  $n$  (Eq. 14) :

$$D = D_0 [H^+]^n \quad \text{Eq. 14}$$

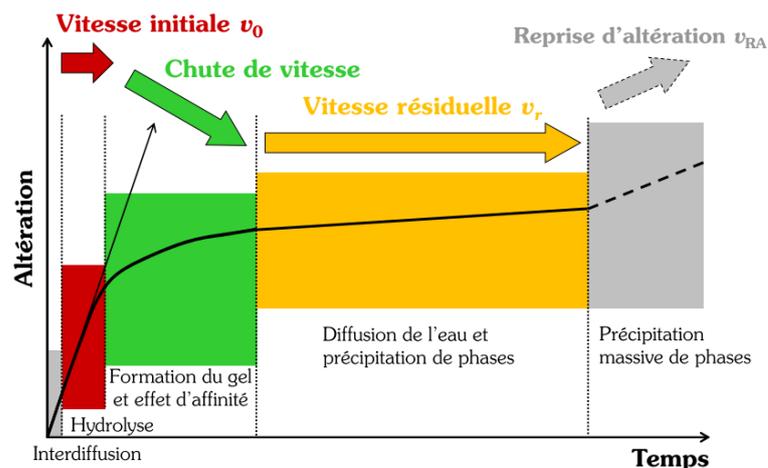
Avec  $D_0$  la constante d'interdiffusion et  $n$  le coefficient de dépendance au pH.

- En couplant les deux dépendances au pH et à la température, la loi globale d'interdiffusion des ions alcalins et alcalino-terreux  $D = f(T, pH)$  est obtenue :

$$D = D_0 [H^+]^n \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad \text{Eq. 15}$$

### C. Cinétique de la dissolution

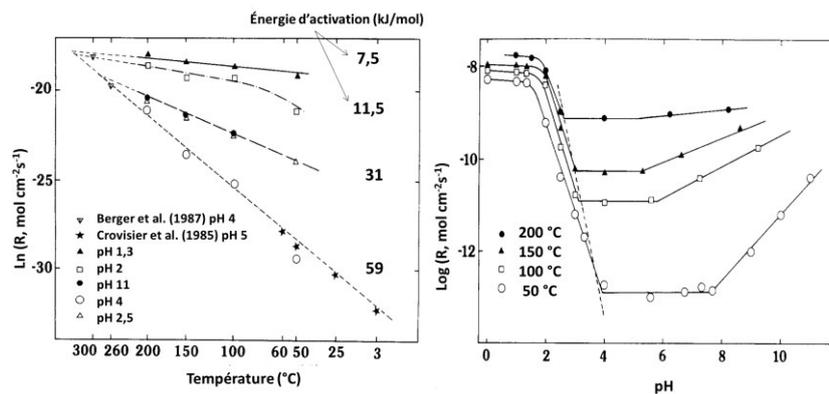
Le mécanisme d'hydrolyse du réseau vitreux, i.e. de dissolution, dépend du pH et de la température, mais aussi de la composition de la solution. En mettant de côté le mécanisme d'interdiffusion (intervenant dans les premiers stades), plusieurs régimes de vitesse de dissolution sont observés lors de l'altération des verres en condition immergée (Fig. 6).



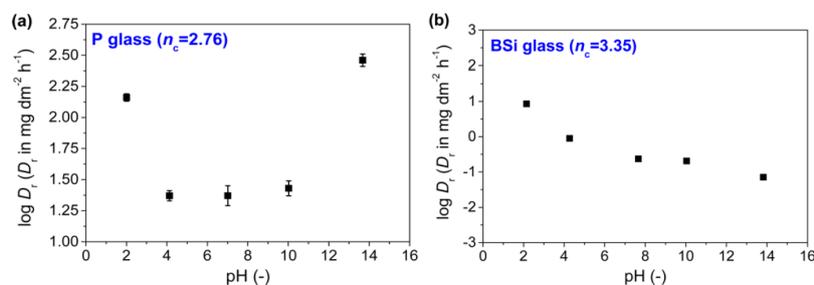
**Figure 6** | Représentation schématique de l'évolution de la vitesse d'altération du verre. Illustration tirée de Gin et al. (2012).

## 1. Vitesse initiale $v_0$

Le premier stade de l'altération est celui de la dissolution du verre à la vitesse initiale  $v_0$  (Fig. 6). Elle est fortement dépendante de la composition du verre, en particulier du degré de polymérisation du réseau (cf. §I.C Durabilité). La vitesse demeure identique au cours du temps en cas de renouvellement constant de la solution altérante, dans un milieu très dilué, et/ou tant qu'il n'y a pas de formation de la couche altérée. Elle dépend de la température et suit une loi d'Arrhenius (Fig. 7a). Elle est également très dépendante du pH de la solution. La plupart des verres et minéraux cristallins silicatés suivent la même tendance avec une forte vitesse de dissolution à pH acide (entre 0 et  $\sim 4$ ), qui diminue fortement de plusieurs ordres de grandeurs entre les pH  $\sim 4$  et  $\sim 6$ , pour ensuite augmenter de nouveau à pH basique (Fig. 7b) (Chou et Wollast, 1984 ; Guy et Schott, 1989 ; Advocat et al., 1990 ; Hellmann, 1994). Pourtant, certains d'entre eux démontrent une faible dépendance de la vitesse de dissolution initiale vis-à-vis du pH. Déjà évoquée précédemment, l'étude Mascaraque et al. (2017) relie les nombres de contraintes de topologie chimique à la dissolution des verres. Les auteurs montrent que les verres possédant un nombre de contraintes élevé présentent une faible dépendance de la dissolution au pH (Fig. 8).



**Figure 7** | (a) Vitesse de dissolution de verres basaltiques en fonction de la température. Le comportement linéaire permet d'appliquer la loi d'Arrhenius pour en déduire l'énergie d'activation du processus (Eq. 13). (b) Vitesse de dissolution d'un verre basaltique en fonction du pH à différentes températures. Illustrations tirées de Guy et Schott (1989), légèrement modifiées pour la lisibilité des textes.



**Figure 8** | Logarithme de la vitesse de dissolution de différents types de verre en fonction du nombre de contraintes du réseau. (a) Verre dit « flexible » ; faible nombre de contraintes (36Na<sub>2</sub>O, 64P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mol. %) et (b) Verre dit « contraint » ; nombre de contraintes élevé (15 Na<sub>2</sub>O, 10 CaO, 15 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 60 SiO<sub>2</sub>). Graphiques tirés de Mascaraque et al. (2017).

La vitesse initiale de dissolution d'un verre s'exprime en fonction du pH et de la température sous la forme suivante (Aagaard et Helgeson, 1982) :

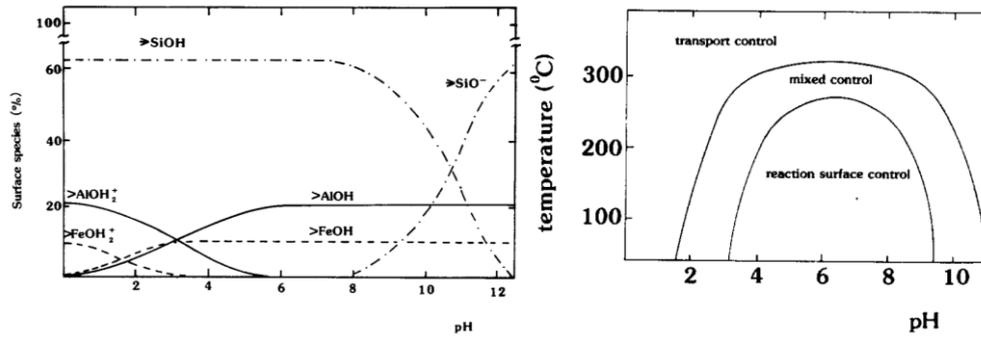
$$v_0 = k_0 [H^+]^n \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad \text{Eq. 16}$$

Avec  $v_0$  la vitesse initiale de dissolution du verre,  $k_0$  la constante de vitesse initiale,  $n$  le coefficient de dépendance au pH,  $Ea$  l'énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

Le paramètre  $n$  de dépendance au pH est empirique mais des études ont été réalisées pour apporter une compréhension physico-chimique. Guy et Schott (1989) ont mené une étude pour évaluer l'impact du pH sur la nature des espèces présentes en surface du verre, espèces susceptibles de réagir lorsqu'elles entrent en contact avec des espèces hydrogénées. De leur nature (neutre, positivement ou négativement chargée) découlent des réactivités différentes impactant la vitesse d'altération du matériau. A partir d'expériences de dissolution de verres basaltiques à plusieurs températures et pH, les auteurs ont déterminé la loi de vitesse de dissolution en fonction de ces deux paramètres et ont étudié les charges surfaciques des verres, c'est-à-dire les portions de charges dues à la présence de  $H^+$  ou  $OH^-$ , par titration acidimétrique et alcalimétrique. En solution acide, les résultats présentent une adsorption de protons en surface du verre et la formation de complexes positivement chargés (Fig. 9a). A l'inverse, en solution basique, ce sont des charges négatives qui sont majoritairement présentes en surface des verres (Fig. 9a). Autour du pH neutre<sup>4</sup>, la surface est principalement composée de complexes neutres :  $SiOH$  et  $AlOH$ , formés par adsorption de molécules d'eau. Il apparaît que pour des pH compris entre  $\sim 3$  et  $\sim 10$ , la dissolution du verre est contrôlée par des réactions de surfaces (Fig. 9b) avec Al et Fe comme sites majoritaires de réactions à pH acide et Si en milieu basique ( $pH > 10$ ) (Fig. 9a). Les auteurs ont ainsi proposé une loi de vitesse tenant compte des activités des ions  $H^+$  et  $OH^-$  avec des constantes initiales de vitesse  $k$  et des coefficients  $n$  respectifs pour  $H^+$  et  $OH^-$  (Eq. 17).

$$v_0 = k_0 + k_{H^+} (C_{H^+})^{n_1} + k_{OH^-} (C_{OH^-})^{n_2} \quad \text{Eq. 17}$$

<sup>4</sup> Dans cette étude, la quantité de charges positives équivalente à la quantité des négatives se situe à 6,8 (à 25°C ; cette valeur évolue avec la température) (Guy et Schott, 1989).



**Figure 9** | (a) Prédiction de la distribution des espèces surfaciques en fonction du pH de la solution à 25°C. (b) Représentation schématique du type de dissolution d'un verre en fonction du pH et de la température. Illustration tirée de Guy et Schott (1989).

## 2. Chute de vitesse et vitesse résiduelle

La vitesse initiale d'altération diminue progressivement suite à des rétroactions liées à la chimie de la solution. En effet, la dissolution du verre implique l'accroissement de la concentration en silicium en solution diminuant alors l'hydrolyse du réseau vitreux par affinité chimique. La vitesse globale de dissolution du verre peut s'exprimer en ajoutant ce terme d'affinité chimique, faisant intervenir l'activité du silicium  $Q$  en solution par rapport à  $K$  la constante thermodynamique se rapportant à une phase siliceuse contrôlant la dissolution du verre (Aagaard et Helgeson, 1982 ; Helgeson et al., 1984 ; Advocat et al., 1989) (Eq. 18). Le rapport  $S/V$  (surface réactive/volume de solution altérante) régit le temps de mise à saturation de la solution altérante. En effet, plus la surface réactive d'un verre est élevée et plus le volume de solution en contact est faible, plus le relâchement des espèces provoque l'approche rapide de la saturation et donc une baisse de vitesse de dissolution précoce. Soulignons que d'autres phases peuvent être utilisées pour contrôler l'affinité, telles que des phases multi-élémentaires ou même la phase de gel elle-même (Fournier, 2015 ; Frugier et al., 2008a, 2009).

$$v = v_0 \left(1 - \frac{Q}{K}\right) = k_0 [H^+]^n \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad \text{Eq. 18}$$

Des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent être ajoutés au terme d'affinité chimique, traduisant une chute de la vitesse d'altération d'autant plus forte que la saturation est proche. Ils sont néanmoins souvent considérés comme égaux à 1 (Frugier et al., 2008a, 2009 ; Gin et al., 2013c ; Fournier et al., 2014).

Après une chute de vitesse marquée, la vitesse résiduelle  $v_r$  s'instaure (Fig. 6). A ce moment, la saturation est atteinte dans la solution et dans les pores contenus dans la couche d'altération. La vitesse d'altération du verre est alors très faible, mais demeure non nulle. Elle est maintenue par la diffusion des espèces au sein de la couche altérée (Frugier et al., 2008a).

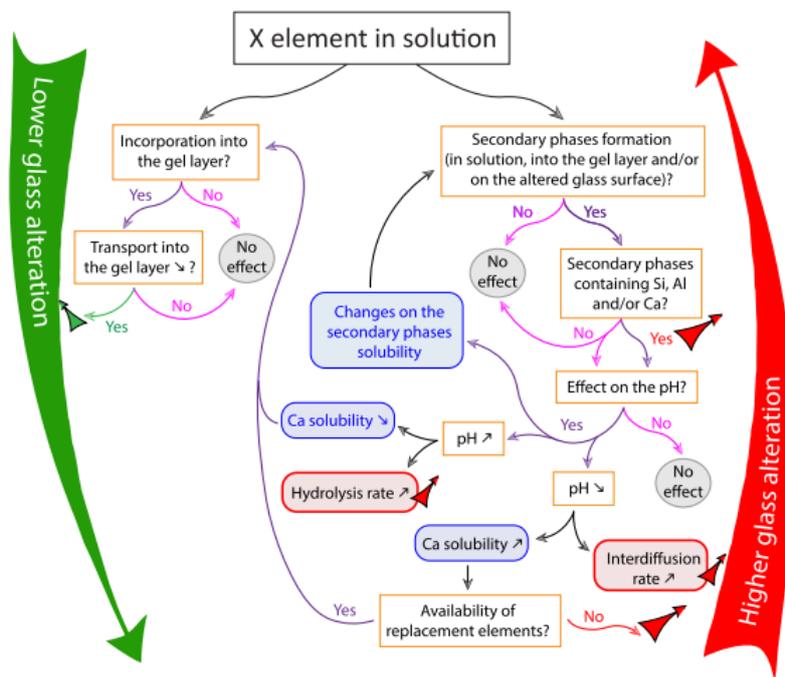
## D. Caractère passivant de la couche d'altération en milieu saturé

L'effet d'affinité chimique ne suffit pas à lui seul à expliquer le ralentissement de la vitesse d'altération de plusieurs ordres de grandeurs. Dans le domaine nucléaire, il est maintenant établi que la couche d'altération en milieu aqueux possède un caractère protecteur. Les processus exacts et l'impact sur la diffusion ne sont pas encore totalement élucidés mais de nombreux auteurs montrent la fermeture progressive des pores par des mécanismes de dissolution/recondensation des silanols au sein de la couche. Cet effet limite la diffusion des espèces dans les deux sens (du verre à la solution et inversement) et diminue donc la vitesse d'altération (Jégou et al., 2000 ; Rebiscoul et al., 2004, 2005 ; Ledieu et al., 2006 ; Jollivet et al., 2008 ; Arab et al., 2008 ; Cailleteau et al., 2008 ; Gin et al., 2015b, 2018 ; Collin et al., 2018). Cette réorganisation de la couche altérée a été observée au moyen de nombreuses techniques d'analyses opérant à plusieurs échelles telles que l'observation au ToF-SIMS<sup>5</sup> de la circulation de traceurs (colorants ou isotopiques avec <sup>29</sup>Si, (Cailleteau et al., 2008 ; Jollivet et al., 2008) ou la mesure de surfaces spécifiques par SAXS<sup>6</sup> (Arab et al., 2008 ; Cailleteau et al., 2008) et par adsorption de gaz (mesures BET, Cailleteau et al., 2008). En outre, des simulations Monte-Carlo ont été réalisées et sont en cohérence avec les résultats expérimentaux (Jégou et al., 2000 ; Ledieu et al., 2006 ; Arab et al., 2008 ; Jollivet et al., 2008). Le réseau de pores agit comme un tamis pour les espèces diffusantes (Gin et al., 2015b). Des expériences ont été menées en enrichissant la solution altérante avec différentes espèces. Leurs profils de diffusion ont été observés, démontrant des comportements variant en fonction de la taille des espèces. Les plus grosses molécules (~1 nm de diamètre) n'ont pu diffuser jusqu'au front d'altération contrairement à de plus petites espèces (comme le deutérium, ~0,27 nm de diamètre). Par ailleurs, la composition de la solution a une grande importance. Certains éléments comme le calcium sont des compensateurs de charge qui peuvent être incorporés au sein du gel, favorisant le développement du caractère passivant de la couche altérée. En revanche, la précipitation de certaines phases secondaires consomme les éléments dissous en solution et ceux de la couche altérée, engendrant la reprise d'altération du verre (Fournier et al., 2014, 2017). La figure 10, tirée d'Aréna et al. (2018), présente ce comportement de l'altération en fonction du devenir des espèces en solution.

---

<sup>5</sup> Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

<sup>6</sup> Small Angle X-ray Scattering



**Figure 10** | Organigramme du comportement et de l'impact d'un élément X dans l'altération d'un verre. Illustration tirée d'Aréna et al., 2018.

### En conclusion

L'interdiffusion et la dissolution sont deux mécanismes concomitants possédant chacun leur loi de vitesse respective en fonction du pH et de la température. L'interdiffusion conduit à une augmentation du pH par la consommation des protons, diminuant la contribution de mécanisme (fonction du coefficient  $n$  de dépendance au pH), favorisant alors l'hydrolyse du réseau vitreux à pH basique. En parallèle, le relâchement du silicium mène, quant à lui, à une saturation progressive de la solution altérante, diminuant la vitesse de dissolution par effet d'affinité chimique. En outre, le développement de la couche d'altération conduit à un transport diffusif en provenance et en direction du front d'altération. La précipitation de phases secondaires quant à elle peut consommer des éléments formateurs de la couche d'altération, déstabilisant cette dernière et abaissant son caractère passivant. L'altération d'un verre est donc un processus complexe soumis à de nombreuses rétroactions. La détermination expérimentale des paramètres  $n$  (dépendance au pH) et  $E_a$  (énergie d'activation) ainsi que de la phase silicatée contrôlant l'affinité chimique est nécessaire à la simulation de l'altération d'un verre. Ces lois de vitesses sont propres à chaque composition de verre. De nombreux autres paramètres entrent également en jeu lors du processus d'altération en milieu atmosphérique, complexifiant d'autant plus l'étude d'une altération globale dans ces conditions variables et discontinues. La partie suivante vise alors à définir les particularités du milieu atmosphérique en termes de facteurs altérants, de mécanismes et de vitesses.

---

## V. Altération des verres de vitraux en conditions atmosphériques

---

« Et quant à ce que je t'ay dit, qu'aucunes pierres se consomment à l'humidité de l'air, je te dis à présent, non seulement les pierres, mais aussi le verre, auquel y a grande quantité de sel : & qu'aussi ne soit, tu trouveras és temples de Poitou, & de Bretagne, un nombre infini de vitres, qui se sont incisees par le dehors, par l'injure du temps, & les vitriers disent, que la Lune a ce fait, mais ils me pardonneront : car c'est l'humidité des pluyes, qui a fait dissoudre quelque partie du sel dudit verre »

Recepte veritable, Bernard Palissy, 1563.

La corrosion des matériaux constituant le patrimoine bâti est un fait observé depuis longtemps, comme le démontre cet extrait d'un livre de B. Palissy de 1563. L'atmosphère est un milieu complexe, multi-phasé, dont les facteurs évoluent suivant des cycles journaliers, hebdomadaires et saisonniers. Dans cette partie, nous allons décrire les facteurs propres à ce milieu ainsi que les spécificités que cela impose dans l'altération des verres de vitraux en termes de mécanismes et de vitesses.

### A. Facteurs atmosphériques

En atmosphère, les verres peuvent être soumis à des conditions abritées des précipitations, ou non. Dans le premier cas, la vapeur d'eau est le facteur clé de l'altération et l'unique apport d'eau en surface du matériau. Dans le second cas, en milieu non abrité, les verres sont soumis aux précipitations (pluie, neige). Celles-ci sont épisodiques. A Paris par exemple, ~6 % du temps cumulé correspond à des temps de précipitations (données MétéoFrance : 548 h/an en moyenne entre 1961 et 1990 à Paris). Au cours du temps, le matériau est donc essentiellement exposé à l'eau à l'état gazeux dont la quantité dépend du taux d'humidité relative (HR). Celui-ci, exprimé en %, correspond au rapport  $P/P_0$  entre la pression partielle  $P$  de vapeur d'eau dans l'air à une température  $T$  et la pression de vapeur saturante  $P_0$  à la même température. L'humidité relative affecte le nombre de molécules d'eau adsorbées en surface du matériau. Plus l'HR est élevée, plus les couches d'eau s'accumulent sur les surfaces. Asay et Kim (2005) ont étudié l'adsorption de

molécules d'eau à la surface d'un oxyde de silicium en utilisant la technique IRTF en mode ATR<sup>7</sup>. Ils démontrent qu'entre 0 et 30 %HR, le nombre de couches d'eau s'accumulent jusqu'au nombre de 3 et présentent une structure dite « icelike ». Entre 30 et 60 % HR, une seule couche supplémentaire s'adsorbe et présente une structure en transition, tandis qu'au-dessus de 60 %HR, les molécules d'eau s'accumulent par-dessus les premières couches mais possèdent une structure d'eau liquide. A l'approche de 100 %HR, l'eau condense et passe à l'état liquide. Néanmoins, la condensation dans un réseau de pores peut intervenir à des humidités relatives inférieures à 100 %. D'après la loi de Kelvin (Eq. 19), il est possible de lier la condensation au sein du réseau en fonction de la taille de pores et du taux d'humidité relative :

$$R_K = \frac{-2\gamma V_{mol}}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \text{Eq. 19}$$

Avec  $R_K$  le rayon de pore de Kelvin,  $\gamma$  la tension de surface liquide/vapeur,  $V_{mol}$  le volume molaire de l'eau,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $P/P_0$  les pressions d'équilibre et de saturation.

Plus les pores sont de petite taille, plus l'eau condensera à une faible HR. Cet effet de condensation peut avoir un impact primordial dans la progression de l'altération. Tout d'abord, l'hydratation et/ou l'interdiffusion peuvent provoquer la formation de microfissures dans le verre (remplacement d'espèces par d'autres plus petites, entraînant des contraintes mécaniques). Elles peuvent ainsi devenir un terrain propice à une altération plus importante, régie par de l'eau sous forme liquide. De plus, la condensation peut survenir au sein du réseau de pores de la couche altérée, pouvant affecter les mécanismes contrôlant l'altération ou encore le transport des espèces.

L'altération va donc dépendre du climat. Le débit et la fréquence des pluies affectent le renouvellement du film d'eau en surface des verres, préservant une altération à vitesse élevée si le pH est maintenu légèrement acide à neutre et si la saturation en solution est limitée. L'ensoleillement, de même que le vent, engendrent le séchage plus ou moins rapide de la surface des verres et limitent donc le temps de contact avec l'eau et la progression de l'altération dans des conditions aqueuses. Les particules naturelles (pollens, spores, particules terrigènes) et la pollution anthropique (particulaire et gazeuse) sont également des facteurs d'altération propres au milieu atmosphérique. Ils seront plus amplement détaillés §C puisqu'ils interviennent dans la formation de phases secondaires en surface des verres.

---

<sup>7</sup> Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée.

Enfin, certains micro-organismes utilisent des éléments entrant dans la composition du verre, tels que le fer ou le manganèse, et peuvent catalyser l'altération du matériau (Perez y Jorba et al., 1980 ; Krumbein et al., 1991 ; Thorseth et al., 1992 ; Garcia-Vallès et al., 2003 ; Piñar et al., 2013 ; Perez et al., 2016). Le développement de mousses, lichens, biofilms, et autres, provoquent également la perte de translucidité du verre. Ces organismes peuvent causer de la rétention d'eau impactant le temps de contact et/ou des changements de pH du fait de leurs actions chimiques, modifiant les mécanismes et les vitesses d'altération. Ils peuvent également être responsables de figures d'altération particulières telle que le micro-pitting (cratères d'altération localisés).

## B. Mécanismes d'altération en milieu insaturé

Peu d'études ont été réalisées pour évaluer l'effet de l'humidité relative dans des conditions insaturées. Les études existantes ont été conduites majoritairement sur des verres nucléaires à de hautes températures et humidités relatives (Bates et al., 1984 ; Abrajano et al., 1989 ; Gong et al., 1998 ; Jiříčka et al., 2001 ; Neeway et al., 2012 ; Abdelouas et al., 2013 ; Bouakkaz et al., 2018). Pourtant, elles démontrent toutes l'impact important de ce facteur.

Les mécanismes d'altération sont les mêmes qu'en milieu aqueux : hydratation, interdiffusion, dissolution et précipitation de phases secondaires. L'hydrolyse du réseau silicaté peut parfois être observée sous forme de pitting. Néanmoins, il semble que l'interdiffusion soit le mécanisme majoritaire (Abrajano et al., 1989 ; Abdelouas et al., 2013). Dans ces conditions, il est également possible d'observer assez régulièrement une hydratation du verre seule, sans interdiffusion parallèle (Anovitz et al., 1999 ; Abrajano et al., 1989 ; Abdelouas et al., 2013 ; Alloteau et al., 2017). En revanche, tout comme en milieu aqueux, l'espèce hydrogénée diffusante n'est pas encore réellement identifiée. Cummings et al. (1998) ont montré, sur des verres sodiques, un échange équimolaire de Na et H à de faibles humidités relatives, mais 2,8 fois plus de H que de Na à de fortes humidités relatives, interprétant ce résultat par de la diffusion de H<sub>2</sub>O en supplément de H<sup>+</sup>. Fearn et al. (2006) dressent la même conclusion d'une diffusion mixte de H<sup>+</sup> et H<sub>2</sub>O. Pour Anovitz et al. (1999) qui ont étudié un grand nombre d'obsidiennes, la perte des alcalins du verre est faible et l'hydratation seule est considérée comme le mécanisme prépondérant. Les auteurs expliquent ce fait par un faible potentiel d'échange de masse dû à la faible quantité d'eau en surface du verre (même en présence d'un film aqueux) et par la solubilité très limitée des alcalins au sein de l'eau adsorbée. En effet, en milieu immergé, le grand volume d'eau permet la solvatation et la dilution des espèces relâchées. Pourtant, beaucoup d'études montrent que l'altération des verres en conditions atmosphériques provoque la précipitation très rapide de phases secondaires, temporellement plus précoce qu'en condition saturée. Cela est justement expliqué par la très faible quantité d'eau en surface du verre engendrant la rapide saturation en solution.

En dehors de la précipitation des phases secondaires, les vitesses d'altération sont en général plus faibles en condition insaturée par rapport au contact constant avec l'eau liquide (Abrajano et al., 1989). Il est possible de comparer les états d'altération des verres de vitraux du Moyen-Age altérés à l'atmosphère et possédant entre 50 et 220  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de couche d'altération (datant des années  $\sim 1200$ , Sterpenich et Libourel, 2001), avec l'état d'altération des mêmes types de verres enfouis dans le sol et ayant développés jusqu'à 1,3 mm d'épaisseur de couche altérée (datant des années  $\sim 1300$ , Sterpenich et Libourel, 2001). Ces mêmes auteurs ont ainsi évalué les vitesses moyennes d'altération : de 0,1 à 0,3  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour les verres de vitraux à l'atmosphère et de 0,8 à 1,6  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour les verres médiévaux enfouis.

Il existe néanmoins des cas où des vitesses plus élevées en condition insaturée ont été rapportées (Neeway et al., 2012 ; Alloteau et al., 2017). Par ailleurs, Abrajano et al. (1989) démontrent que la vitesse d'altération d'un verre en solution aqueuse suite à une altération en HR élevée peut être plus importante que la vitesse d'altération initiale d'un verre sain en condition aqueuse (sans exposition préalable). Ce fait, également montré par Neeway et al. (2012), est très intéressant dans le cas des verres de vitraux soumis à l'alternance entre phases saturée et insaturée. Ce résultat n'a pas été très étudié pour le moment et aucun processus précis n'est démontré, mais les hypothèses conjointes de 1) la rétention d'espèces mobiles (modificateurs) dans la couche altérée susceptibles d'être lixiviées au contact de  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  et 2) les phases précipitées en surface dissoutes ensuite en solution, sont mises en avant (Abrajano et al., 1989 ; Neeway et al., 2012). Par ailleurs, certains auteurs ont considéré que l'altération d'un verre à forte humidité relative pouvait s'apparenter à une altération avec un S/V très élevé. Neeway et al. (2012), en se basant sur les vitesses d'altération (fort S/V par rapport à  $\text{HR} \approx 100\%$ ) montrent qu'il n'est pas possible de faire ce rapprochement.

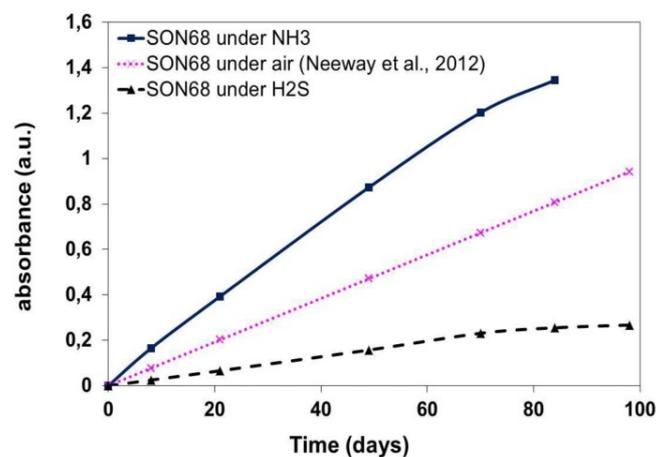
### C. Vitesses d'altération en milieu insaturé

Les vitesses d'altération en condition insaturée dépendent de deux facteurs principaux : la température et l'humidité relative. De plus, bien que la notion ne soit pas partagée par tous, nous pouvons parler du pH de l'atmosphère imposant des conditions plutôt acides ou basiques en surface du verre.

- Pour la température, l'hydratation du verre en condition insaturée suit *a priori* une loi d'Arrhenius tout comme en milieu saturé (démontrée pour une gamme allant de 35 à 200  $^{\circ}\text{C}$ , Abrajano et al., 1989 ; Neeway et al., 2012 ; Bouakkaz et al., 2018). Les quelques données de la littérature semblent montrer des processus différents en fonction de la température, potentiellement causés par la précipitation des phases secondaires massives à haute température. Pour les verres nucléaires, Neeway (2011) a calculé des énergies

d'activation de 43-47 kJ/mol entre 125 et 200°C et Bouakkaz (2014) une énergie d'activation plus faible de moitié entre 35 et 90°C. En revanche, Alloteau (2017) observe un comportement non Arrhenien pour des verres alcalins mixtes Si-K-Na étudiés sur une gamme de 40 à 80°C.

- La dépendance à l'humidité relative est relativement floue car peu d'études ont été menées à des HR inférieures à 90% HR. Pour des HR comprises entre 60 et 98 %, Abdelouas et al. (2013) remarquent que l'altération augmente avec l'HR, ce qui est dû à une plus forte adsorption (donc disponibilité) de l'eau en surface du verre. L'altération n'est pas linéaire mais suit plutôt un profil exponentiel avec une augmentation brutale à partir de 85% HR (Neeway et al., 2012). Il pourrait y avoir une HR seuil en deçà de laquelle la vitesse d'altération du verre est négligeable.
- Enfin, les vitesses dépendent également de la composition de l'atmosphère. Ait Chaou et al. (2014) ont mené des expériences sur des verres nucléaires (98% HR et 175°C) avec une atmosphère composée soit de H<sub>2</sub>S soit de NH<sub>3</sub> pour simuler des pH acides et basiques (3-4 et 11-12). Les résultats démontrent une vitesse d'hydratation du verre 10 fois supérieure sous NH<sub>3</sub> par rapport à H<sub>2</sub>S. La vitesse d'altération dans l'air classique est supérieure à celle en vapeur H<sub>2</sub>S mais inférieure à celle en vapeur NH<sub>3</sub> (Neeway et al., 2012 ; Ait Chaou et al., 2014) (Fig. 11)



**Figure 11** | Evolution de l'absorbance (mesures IRTF, bande 3595 cm<sup>-1</sup>) sur des verres nucléaires en fonction du temps d'altération (en jours) pour différents types d'atmosphères : air classique, NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>S. Illustration tirée d'Ait Chaou et al. (2014).

## D. Morphologie et composition de la couche altérée

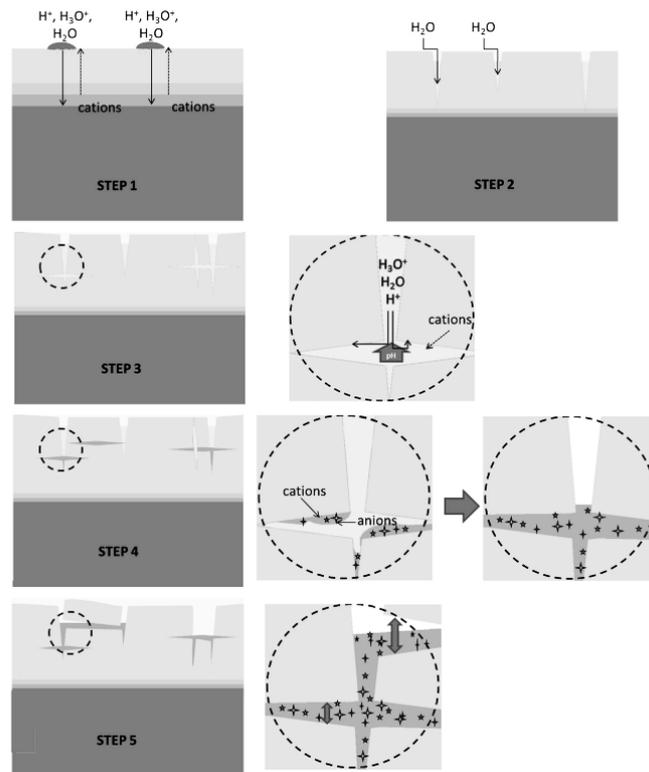
Les conditions atmosphériques provoquent le développement d'une couche d'altération dont la morphologie et la composition diffèrent grandement du milieu saturé en eau. De très nombreuses études ont été menées pour caractériser les couches altérées des verres de vitraux du Moyen-Age (Perez y Jorba et al., 1980 ; Cooper et Cox, 1993 ; Sterpenich et Libourel, 2001 ; Garcia Vallès et Vendrell Saz, 2002 ; Garcia-Vallès et al., 2003 ; Carmona et al., 2006 ; Colomban et al., 2006 ; Colomban et Tournié, 2007 ; Lombardo et al., 2010, 2013 ; Piñar et al., 2013 ; Schalm et Anaf, 2016).

Tout comme en milieu aqueux, les couches d'altération des verres de vitraux sont composées d'une phase de silice amorphe (gel) et de phases secondaires. Cependant, la morphologie est très hétérogène. Il est possible d'observer des couches altérées continues sur toute la surface des verres dont les surfaces initiales ne sont plus visibles (Lombardo et al., 2010). L'altération peut également être sous forme de pitting, ce qui correspond à des cratères altérés localisés et des surfaces initiales encore observables<sup>8</sup> (Lombardo et al., 2010). Les morphologies peuvent varier d'un verre à un autre mais également être hétérogènes sur une même pièce.

Par ailleurs, les cycles d'humidification/séchage causent l'apparition de contraintes mécaniques dans la couche ainsi que son craquèlement, voire des pertes de matière au cours du temps. Les fissures et les pertes de matière peuvent donner un accès direct à l'eau jusqu'au verre sain qui n'est plus protégé (Gentaz et al., 2016). Il est également couramment observé que des phases secondaires précipitent au sein du réseau de fissures de la couche altérée. Gentaz et al. (2016) proposent un mécanisme de formation (ou d'aggravation) des fissures par l'action de la cristallisation des phases secondaires (Fig. 12). Celles-ci créent de fortes contraintes mécaniques accrues par les cycles de précipitation/dissolution provoqués par les variations d'humidité relative ou par les pluies. Elles peuvent être également une cause de perte de matière de la couche altérée au cours du temps.

---

<sup>8</sup> Il est possible de se baser sur la présence de la grisaille pour s'assurer de l'emplacement de la surface initiale du verre de vitrail.



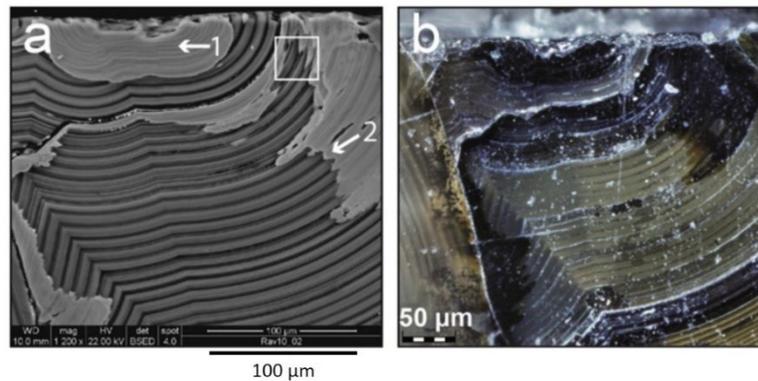
**Figure 12** | Cristallisation et contraintes mécaniques au sein du réseau de fissure d'un verre exposé à l'atmosphère. Représentation schématique d'après Gentaz et al. (2016).

Les phases secondaires sont constituées d'éléments exogènes ainsi que d'éléments provenant du verre. Pour les verres de vitraux, les éléments exogènes sont majoritairement les polluants atmosphériques : le  $\text{CO}_2$ , le  $\text{SO}_2$  et les  $\text{NO}_x$  (Sterpenich et Libourel, 2001 ; Munier et al., 2002a, 2002b ; Melcher et Schreiner, 2006 ; Kontozova-Deutsch et al., 2011). Ils peuvent être apportés sous forme gazeuse ou sont dissous dans les précipitations. D'autres éléments particuliers peuvent se déposer en surface des verres ( $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2,5}$ , suies, aérosols marins tels que  $\text{NaCl}$ , particules terrigènes ou métalliques, pollens). Ces espèces réagissent avec les modificateurs (K, Ca, Mg, Na) extraits du verre par le mécanisme d'interdiffusion (Munier et al., 2002b) et forment des sels cristallisés en surface ou dans les fissures (Lombardo et al., 2010 ; Gentaz et al., 2016).

Les phases suivantes ont été caractérisées sur les verres de vitraux anciens (liste non exhaustive) (Lombardo et al., 2010) :

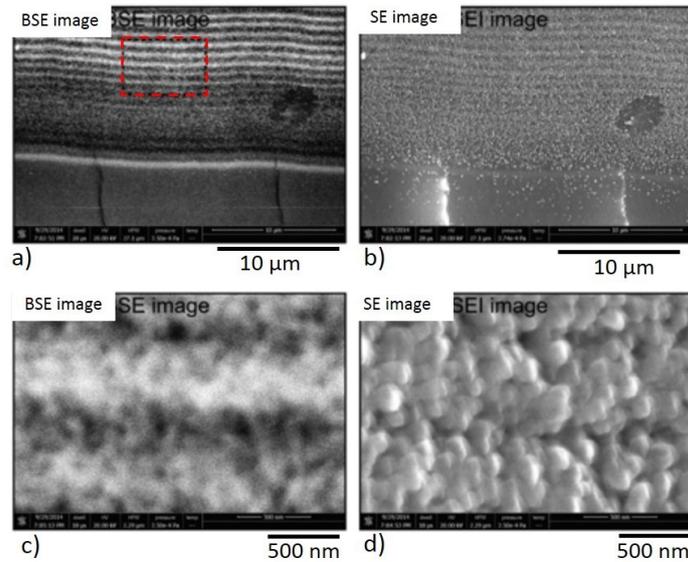
- Phases phosphatées ;  $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- Phases sulfatées : gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et sa phase anhydre  $\text{CaSO}_4$ , syngénite  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , arcanite  $\text{K}_2\text{SO}_4$
- Phases carbonatées : calcite  $\text{CaCO}_3$ , eitelite  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , ikaite  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cérusite  $\text{PbCO}_3$
- Chlorures : sylvite  $\text{KCl}$

On peut également rencontrer des oxydes métalliques (hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et parfois des silicates (quartz, silicates amorphes, phyllosilicates) (Gentaz, 2011).



**Figure 13** | Illustration de lamines d'un verre de vitrail du 15ème siècle excavé en Belgique. a) Image MEB-BSE de l'image en microscopie optique de b). Illustration tronquée de Schalm et Anaf (2016).

Par ailleurs, des hétérogénéités à l'échelle micrométrique sont régulièrement observées, telles que les lamines (Fig. 13). Leurs origines étant toujours mal comprises, elles ont souvent été mentionnées en conditions atmosphériques (Macquet et Thomassin, 1992 ; Lombardo et al., 2013 ; Schalm et Anaf, 2016) mais peuvent être également formées en milieu aqueux (Verney-Carron et al., 2008 ; Anaf, 2010) ou pour des verres enfouis dans un sol (Dal Bianco et al., 2005). Pour le moment, aucun mécanisme de formation n'est réellement arrêté. Elles ne sont, *a priori*, pas la cause de variations cycliques de facteurs altérants car elles peuvent être générées dans des expériences en laboratoire bien qu'aucune variation de paramètres tels que la température ou le pH n'intervienne (Geisler et al., 2010 ; Dohmen et al., 2013). Des hypothèses de formation ont été proposées. Guillot (1934) met en avant la précipitation cyclique de carbonates de calcium et de silicium, également observée plus récemment par Sterpenich et Libourel (1997) et Sterpenich (2002) (alternance de phases Si/Ca et Ca/P). Raman et Rajagopalan (1939) proposent un lien avec l'irisation du verre couramment observée et avancent une distribution périodique de pores et de cavités, créant des interférences lors du passage de la lumière (changement d'indice de réfraction). Enfin, Schalm et Anaf (2016) tentent d'homogénéiser les observations expérimentales au niveau macro et microscopique et proposent que la couche de silicium amorphe soit une accumulation de nanoparticules de silice se formant avec différentes densités (Fig. 14), hypothèse se rapprochant donc de celle de Raman et Rajagopalan et également discutée par Dohmen et al. (2013), notamment en lien avec les équilibres locaux et le mécanisme de dissolution / précipitation interfaciale.



**Figure 14** | Images MEB en mode BSE (a, c) et SE (b, d) de lamines d'un verre de vitrail (XIV-XVII<sup>ème</sup>, excavation à Anvers, Belgique). (c) est un agrandissement de la zone encadrée en (a). Illustration tirée de Schalm et Anaf (2016), tronquée et modifiée pour la lisibilité.

### E. Caractère passivant de la couche altérée en milieu atmosphérique

Comme nous venons de le voir précédemment, les fissures et pertes de matière peuvent avoir un impact non négligeable sur l'altération des verres de vitraux (Gentaz et al., 2016). En effet, les pertes de matière telles que l'écaillage de la couche altérée peuvent révéler des zones de verre sain directement en contact avec l'atmosphère. Elles peuvent se produire sous l'effet conjoint de cristallisation, de fissuration et sous l'effet de la gravité lorsque la couche développe une épaisseur importante. Les fissures peuvent être vectrices de la circulation de l'eau, vapeur comme liquide. Une diffusion porale impose un transport diffusif alors que de larges fissures imposent un transport advectif à l'intérieur de la couche d'altération, offrant une progression rapide de l'eau jusqu'au front d'altération. Plus la taille des pores est petite, plus la diffusion de la vapeur d'eau est lente, ralentie entre autre par des effets de tortuosité, de résistance à l'air et d'adsorption aux parois (transport réactif). Pour le transport gazeux, Knudsen définit différents processus de diffusion en fonction d'un facteur appelé « facteur de Knudsen » ( $K_n$ , Eq. 20, Knudsen, 1909) :

$$K_n = \frac{L}{2R_p} \quad \text{Eq. 20}$$

Avec  $L$  le libre parcours moyen et  $R_p$  le rayon de pores.

Le facteur de Knudsen correspond au rapport entre le libre parcours moyen d'une particule et la taille de pores. Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une particule avant d'entrer en collision avec une autre et se calcule avec une relation dérivée de la loi des gaz parfaits :

$$L = \frac{K_b T}{\pi d^2 P \sqrt{2}} \quad \text{Eq. 21}$$

Avec  $K_b$  la constante de Boltzmann,  $d$  le diamètre de la molécule,  $T$  la température et  $P$  la pression.

Le facteur  $K_n$  permet de déterminer le mode de transport diffusif d'un gaz (telle que la vapeur d'eau) en fonction de la taille de pores : si  $K_n$  est inférieur à 1, le transport diffusif est régi par de la diffusion moléculaire (transport Brownien et collisions intramoléculaires). Si le facteur  $K_n$  est largement supérieur à 1, le transport est régi par la diffusion de Knudsen qui correspond aux interactions molécules/parois (Knudsen, 1909). Entre les deux se trouve une zone intermédiaire, mixte, où les deux processus impactent simultanément la diffusion des espèces gazeuses. Dans le cas du régime de diffusion de Knudsen (collisions molécules/parois), une équation permet de calculer le coefficient de diffusion d'une espèce  $i$  en fonction de la taille de pores (Eq. 22) :

$$D_k = \frac{2R_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad \text{Eq. 22}$$

Avec  $R_p$  le rayon de pores,  $R$  la constant des gaz parfaits,  $T$  la température et  $M_i$  la masse molaire de l'espèce.

En considérant  $R_p$  le rayon de pores, il est possible de différencier plusieurs régimes de diffusion des espèces gazeuses :

- Diffusion libre (diffusion moléculaire) si  $R_p > 10 \mu\text{m}$
- Régime mixte si  $5 \text{ nm} < R_p < 5 \mu\text{m}$
- Diffusion de Knudsen (collisions molécules/parois) si  $R_p < 5 \text{ nm}$

Les études sur la caractérisation de la porosité des couches altérées évaluent la taille des pores entre 1 et 40 nm, en fonction de la composition des verres et des conditions d'altération, laissant entrevoir des processus complexes et mixtes de diffusion des espèces qui ne sont pour le moment pas encore établis (Cooper et Cox, 1993 ; Cailleteau et al., 2008 ; Gin et al., 2015b ; Rébiscoul et al., 2015 ; Collin et al., 2018). Plus la taille des pores diminue, plus le transport des espèces gazeuses et liquides est contrôlé par des effets de surface, notamment par la composition chimique des parois porales de la couche altérée. Elles sont composées majoritairement de silanols contenant des sites

hydroxyles Si-OH ainsi que des sites Al-OH, Fe-OH (pour le cas des verres de vitraux). Le transport surfacique, c'est-à-dire le déplacement d'espèces par « bond » d'un site hydroxyle à un autre, peut devenir non négligeable dans le cas de micropores<sup>9</sup>. Rébiscoul et al. (2015) mettent en évidence cette mobilité des protons au moyen d'analyses QENS (Quasi-Elastic Neutron Scattering) sur des verres borosilicatés avec une taille de pores de la couche altérée de 2,3 nm. A l'inverse, Collin (2018) et Gin et al. (2018) mettent en avant le faible impact des parois porales sur la diffusion de l'eau liquide pour des pores de plus de 0,5 nm de diamètre. Enfin, en dehors de la composition des parois, Rébiscoul et al. (2015), Collin (2018) et Mamontov et al. (2008) démontrent également que la composition de la solution porale joue un grand rôle dans la vitesse de diffusion des espèces au sein de la couche altérée.

### En conclusion

Les facteurs environnementaux intervenant dans l'altération des verres soumis à l'atmosphère sont variables avec le temps. En effet, ces paramètres (humidité relative, température, fréquence et débit des pluies, etc) évoluent en fonction des heures, des semaines et des saisons. De plus, d'autres facteurs varient sur l'échelle de temps humaine avec par exemple le réchauffement climatique ou la variation de la composition de l'atmosphère (diminution du SO<sub>2</sub>, augmentation du CO<sub>2</sub>). Ces modifications compliquent la détermination de l'impact des facteurs, indépendants ou couplés, ainsi que l'effet sur l'altération globale du matériau. Pour accéder à l'effet d'un facteur unique, il est alors nécessaire de recourir à des expériences en laboratoire, fixant tous les paramètres et n'en faisant varier qu'un. Cette méthode est limitée puisque les différents paramètres peuvent agir de manière concomitante, provoquant alors des rétroactions sur les vitesses d'altération mais également sur le développement et l'évolution de la couche d'altération. Au regard de la morphologie de la couche altérée (déstructurée, hétérogène, fracturée), la question du caractère passivant de la couche altérée se pose. Une réorganisation du réseau de pores et la fermeture de ceux-ci (comme démontré en milieu aqueux) peut avoir un impact négligeable sur la diffusion des espèces si ces dernières ont de multiples voies de passage jusqu'au front d'altération.

---

<sup>9</sup> D'après la nomenclature IUPAC, les micropores possèdent un diamètre inférieur à 2 nm, les mésopores un diamètre compris entre 2 et 50 nm et les macropores un diamètre supérieur à 50 nm (Rouquerol et al., 2009)

---

## Problématique et axes de recherche

---

La synthèse bibliographique nous a permis de faire le point sur les connaissances acquises concernant l'altération des verres. Nous avons ainsi pu voir qu'il subsiste un grand nombre de lacunes, notamment dans le cas des verres de vitraux altérés en atmosphère. Dans l'objectif futur de construire un modèle complet capable de restituer l'altération de ce verre soumis à ces conditions complexes, il est au préalable nécessaire de combler ces manques en considérant à la fois le milieu saturé en eau (milieu immergé) et le milieu insaturé (phase vapeur). Ainsi, cette thèse est organisée de la manière suivante :

- Chapitre 2 : Description des méthodes expérimentales et techniques d'analyses

Nous décrirons ici les verres modèles et anciens utilisés dans les expériences de vieillissement. Les montages et chambres de simulation dédiés aux altérations en milieux saturé et insaturé seront détaillés. Nous préciserons également les informations techniques (les paramètres d'analyse) relatives aux méthodes analytiques employées.

- Chapitre 3 : Etude en milieu saturé

La littérature en milieu saturé en eau fait état d'un très grand nombre d'expériences menées sur de nombreuses compositions de verre. **Nous connaissons les deux mécanismes** principaux intervenant : la dissolution et l'interdiffusion. **Nous ne connaissons pas les cinétiques associées** pour les verres de vitraux. Dans le cadre de cette thèse, nous allons donc réaliser des expériences en laboratoire à différents pH et températures. Les résultats permettront d'**établir les lois de vitesse** en déterminant les coefficients de dépendance au pH et les énergies d'activation pour les deux processus (paramètres  $n$  et  $E_a$ , équations 15 et 18).

- Chapitre 4 : Etude en milieu insaturé

De manière générale, **peu d'études ont été menées sur des verres soumis à des conditions insaturées**. De plus, les publications sont principalement axées sur des **expériences peu représentatives des conditions réelles de l'atmosphère**, avec des vieillissements accélérés à de hautes températures. Ces études démontrent tout de même le fort impact de l'humidité relative dans l'altération d'un verre. **Nous ne connaissons pas les mécanismes d'altération**, bien que l'interdiffusion (voire l'hydratation) semble prépondérante d'après la littérature. **Nous ne connaissons pas les vitesses associées** pour les verres de vitraux en fonction de l'humidité

relative et de la température. Ainsi, des expériences en chambre de simulation à humidité relative et température contrôlées seront menées pour obtenir les lois de vitesses dépendant de ces deux facteurs.

- Chapitre 5 : Impact de la couche altérée sur la poursuite de l'altération

L'altération n'étant pas linéaire au cours du temps, des rétroactions intervenant et le caractère passivant de la couche altérée étant questionné, il est alors nécessaire d'étudier **l'évolution de l'altération et sa poursuite à long terme**. En effet, les études sur les verres nucléaires démontrent de manière claire un caractère protecteur de la couche altérée. Néanmoins, **il subsiste à ce sujet des lacunes concernant les autres types de composition de verre et soumis à d'autres conditions altérantes**. Comme nous l'avons précédemment décrit, la couche altérée des verres exposés à l'atmosphère est particulièrement déstructurée et présente un grand nombre de fractures ainsi que des pertes de matière. Il est donc légitime de **se demander si dans ces conditions la couche altérée possède également un comportement protecteur** ou si les voies ouvertes par les contraintes mécaniques (cristallisations, cycles humidification/séchage) sont vectrices de la circulation de l'eau liquide et gazeuse jusqu'au front d'altération. Pour répondre à cette question, des verres de vitraux médiévaux datant du XIV<sup>ème</sup> siècle ont été ré-exposés à une atmosphère contrôlée en chambre de simulation avec une vapeur d'eau dopée en traceurs isotopiques (<sup>18</sup>O, <sup>2</sup>H = D). **L'utilisation des isotopes est nécessaire** pour observer l'impact des expériences et tracer les espèces introduites vis-à-vis des espèces déjà présentes dans la couche altérée formée durant plus de 600 ans (<sup>16</sup>O et H).

- Chapitre 6 : Modélisation

**La prédiction** de l'altération du verre est le dernier axe de recherche de cette thèse. En effet, l'obtention des lois de vitesses dans les deux types de milieu rend possible l'implémentation de ces lois dans un code (HYTEC, développé par Mines ParisTech) et **l'étude de cas au moyen des simulations**. Différentes situations vont alors pouvoir être testées telles que l'impact de différents débits de pluie sur le verre ou la stagnation d'un film d'eau résiduel en surface après un épisode pluvieux. Les connaissances acquises au cours des simulations mises en commun avec celles acquises lors des expériences permettront de reconstruire l'altération des verres de vitraux avec d'une part un modèle conceptuel des mécanismes couplés et d'autre part, des extrapolations à long terme pour représenter l'évolution de l'épaisseur de la couche d'altération.

# Méthodologie générale

La méthodologie générale de la thèse est basée sur l'étude parallèle de verres modèles et de verres anciens permettant la comparaison court terme/long terme des mécanismes et des cinétiques d'altération et de la formation de la couche d'altération (Fig. 15). Les verres modèles ont été synthétisés avec une composition similaire à celle des verres médiévaux. Ils étaient initialement sains et ont été placés en conditions d'altération contrôlées pour évaluer le développement de l'altération dès les premiers temps, en milieu saturé et insaturé (Fig. 15). Les verres anciens, déjà constitués d'une épaisse couche altérée, ont été utilisés pour évaluer les mécanismes à long terme et mesurer les vitesses afin de les comparer aux données obtenues à court terme. Cette méthodologie a permis d'accéder à l'impact de la couche d'altération sur les processus qui étaient initialement mis en jeu sur les verres sains. Enfin, la modélisation doit permettre la représentation de l'évolution temporelle de l'altération et prédire le comportement de cette dernière en cas de variations des paramètres du milieu.

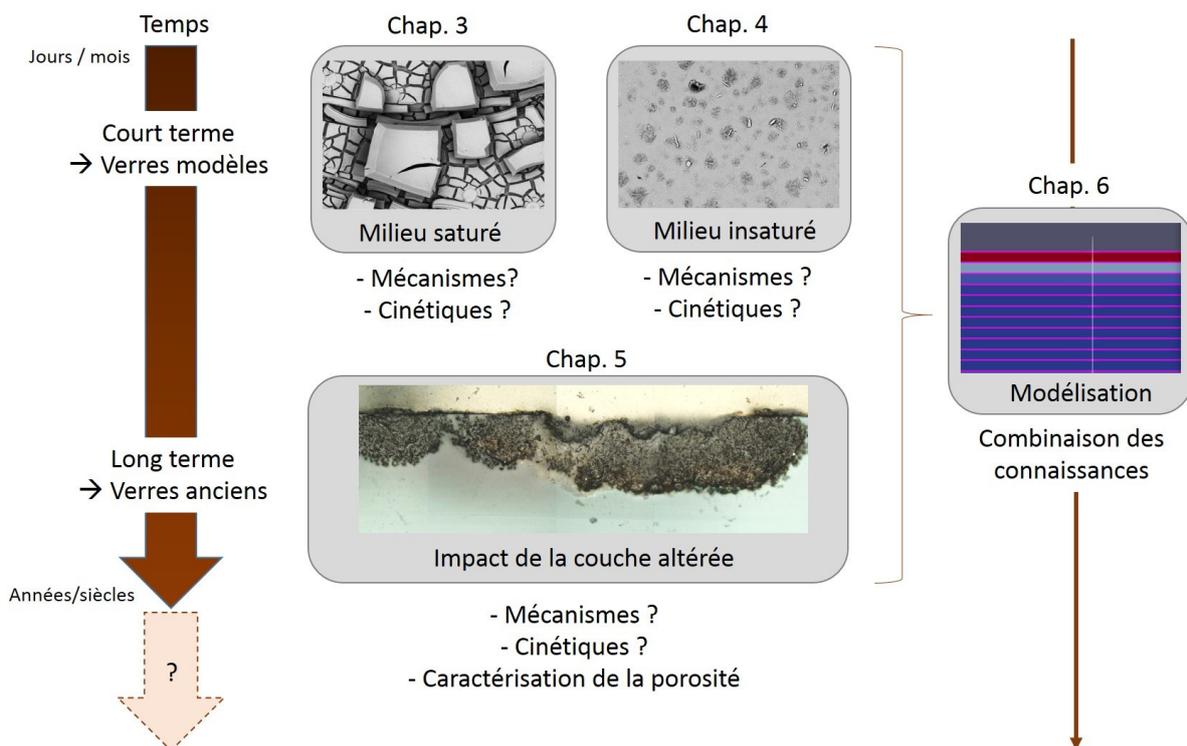


Figure 15 | Schéma récapitulatif du plan de cette thèse.

---

## L'outil isotopique

---

A ce jour, on constate dans beaucoup d'études que les chercheurs ont recours aux isotopes pour approfondir les mécanismes mis en jeu dans l'altération des verres, que ce soit en milieu saturé ou insaturé. Dans le premier cas, les siliciums 29 et 30, l'oxygène 18 ainsi que le magnésium 26, sont des éléments utiles à une meilleure compréhension de la formation de la couche d'altération et notamment dans les processus d'hydrolyse/condensation et de dissolution/précipitation interfaciale (Bouakkaz et al., 2016 ; Geisler et al., 2010, 2015 ; Gin et al., 2015a ; Jollivet et al., 2008 ; Valle et al., 2010). Toujours dans ce type de milieu, le deutérium est également utilisé pour tracer le transport dans le réseau de pores de la couche altérée (Cailleteau et al., 2008 ; Gin et al., 2015b ; Parruzot et al., 2015 ; Rébiscoul et al., 2007). En milieu insaturé, le deutérium, utile au traçage de la diffusion de l'eau dans le verre, ainsi que l'oxygène 18 sont les isotopes les plus courants (Anovitz et al., 2009 ; Verney-Carron et al., 2015).

Pour décrire simplement la démarche, un système global est généralement constitué des mêmes ratios « isotope mineur  $^aX$  » / « isotopes mineurs  $^aX$  + majeurs  $^bX$  ». Les isotopes mineurs peuvent être utilisés en tant que traceur en enrichissant volontairement une sous-partie d'un système global étudié pour en évaluer l'impact sur une seconde sous-partie initialement non enrichie. Dans le cadre de cette thèse, la sous-partie dopée sera le milieu altérant et la sous-partie impactée sera le verre. L'utilisation des isotopes est nécessaire pour observer l'impact de nos expériences et tracer nos espèces introduites vis-à-vis des espèces déjà présentes dans le verre ( $^{16}O$ , H,  $^{28}Si$ ) ou dans la couche altérée ( $^{16}O$ , H,  $^{28}Si$  et  $H_2^{16}O$ ).



# Chapitre 2

## Matériels, Méthodes et Techniques d'analyse

---

*« Le nain, qui jugeait quelques fois un peu trop vite, décida d'abord qu'il n'y avait personne sur la terre. Sa première raison était qu'il n'avait vu personne. Micromégas lui fit sentir poliment que c'était raisonner assez mal : « Car, disait-il, vous ne voyez pas avec vos petits yeux certaines étoiles de la cinquantième grandeur que j'aperçois très distinctement ; concluez-vous de là que ces étoiles n'existent pas ? » »*

Voltaire, Micromégas

---

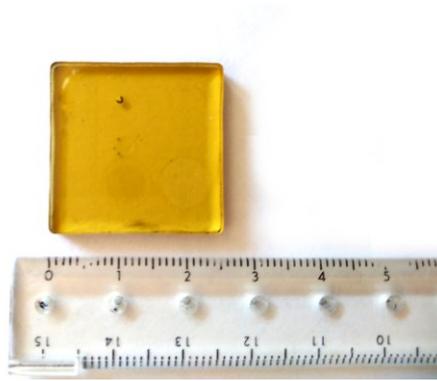
# I. Verre modèle

---

## A. Elaboration du verre modèle SG3

Les expériences de détermination des vitesses d'altération ont été réalisées sur un verre modèle de composition similaire à celle des verres anciens. Le verre SG3 ("Stained Glass") est un verre potassocalcique. Sa composition a été déterminée en calculant la moyenne de la composition à cœur de vingt-trois anciens verres de vitraux datant du Moyen-Âge (Carmona et al., 2006 ; Lombardo et al., 2010 ; Sterpenich et Libourel, 2001, 2006). Ils ont été choisis car ils possèdent tous une faible teneur en silicium entre 45 et 55 wt. %, et une forte teneur en potassium entre 12 et 24 wt.%. Sterpenich et Libourel (2006) ont étudié trois vitraux enfouis. Les deux premiers (appelés DV et DB) proviennent de la cathédrale Notre-Dame du Bourg à Digne (Alpes-de-Haute-Provence, 04) et datent du XIII<sup>e</sup> siècle. Le troisième vitrail (RVF) provient du Palais archiépiscopal de Rouen et date du IX<sup>e</sup> siècle. Une autre publication des mêmes auteurs (Sterpenich et Libourel, 2001) porte sur l'étude de cinq verres potassiques provenant de différents bâtiments français : la cathédrale Saint-Gatien de Tours (To2), la cathédrale Notre-Dame d'Évreux (EV), l'église Sainte-Opportune-du-Bosc (Op1) et d'Allemagne : la cathédrale de Meissen (Me) et la cathédrale Ste Catherine d'Oppeheim (SVJ). Lombardo et al. (2010) ont étudié plusieurs vitraux de l'abbaye de Saint-Ouen de Rouen : Ou2b, Ou4b, Ou5a, ainsi que Ev1b de la cathédrale Notre-Dame d'Evreux (les noms des échantillons sont tirés des publications). Carmona et al. (2006) ont étudié trente échantillons de verres de vitraux de la cathédrale Santa Maria de Leon (Espagne). Onze d'entre eux, datant du Moyen Âge, ont été choisis pour réaliser la composition moyenne de SG3. La composition des vingt-trois verres de vitraux et la moyenne sont données en Annexe 1. La composition réelle de SG3 est présentée dans le tableau 1. Pour la mesurer, une coupe transversale a été mise en résine et métallisée au palladium pour être analysée au MEB-EDS. Une ligne de dix points de mesure a été tracée en traversant l'échantillon de part et d'autre. Le NBO calculé à partir de l'équation 1 est égale à 1,27.

Le verre SG3 a été élaboré au LDMC (CEA, France) avec la fusion de silice ultra-pure, d'oxydes et de carbonates durant 2 h dans un creuset en platine à 1400°C placés dans un four électrique. Le verre fondu a ensuite été coulé sur une plaque métallique et recuit dans un creuset en graphite à 550°C. La société PRIME Verre (Montpellier) a découpé et poli les monolithes de verre. Devant la fragilité du verre qui se brisait à la découpe, il a été recuit une nouvelle fois à 560°C (avec un refroidissement de 10°C/min jusqu'à 460°C puis un refroidissement naturel). Les barreaux de verre ont alors été découpés en pastille de 2,5 x 2,5 x 0,3 cm<sup>3</sup> et les deux faces ont été polies jusqu'au grain diamanté de ¼ µm (Fig. 16).



**Figure 16** | Photographie d'un monolithe du verre modèle SG3. La couleur orangée est due à la présence de fer dans la composition.

SG3	wt. %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
<b>Moyenne théorique</b>	<b>μ (%)</b>	50,5	1,6	18,5	17,0	4,2	1,1	1,2	1,1	3,6	0,2
	<b>σ (%)</b>	4,4	0,7	3,8	3,9	1,9	0,5	0,7	0,6	1,5	0,1
<b>Moyenne mesurée</b>	<b>μ (%)</b>	51,3	1,8	19,2	16,8	4,0	1,0	1,1	1,2	3,8	-
	<b>σ (%)</b>	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	-

**Tableau 1** | Composition moyenne théorique et réelle mesurée au MEB-EDS du verre modèle SG3 (en wt. %).

## B. Mesures de masses volumiques par pycnométrie

La masse volumique du verre intervenant dans un grand nombre d'équations, elle a été mesurée grâce à un pycnomètre (Blaubrand®). Ce petit contenant est composé d'une fiole et d'un bouchon rodé possédant un fin capillaire débouchant à la surface. Il permet la mesure de masses volumiques de solides et de liquides. Pour la détermination de la densité d'un solide, la matière étudiée est introduite dans le pycnomètre préalablement rempli d'eau. Le surplus de liquide va alors monter et s'écouler par le capillaire. Ces mesures ont été conduites sur la poudre du verre SG3. Avec une balance, différentes pesées sont réalisées et l'équation 23 mène à une densité du verre SG3 de 2,595 ( $\pm 1 \times 10^{-5}$ ).

$$d = \frac{M_1 - M_e}{M_1 - M_2} \quad \text{Eq. 23}$$

Avec  $M_1$  la masse du pycnomètre rempli d'eau + la masse du solide (non introduit),  $M_e$  la masse du pycnomètre seul rempli, et  $M_2$  la masse du pycnomètre contenant eau + solide.

Pour préparer la poudre, le verre SG3 a été broyé avec un broyeur Retsch dans un creuset en agate puis la poudre a été tamisée jusqu'à la fraction 40 - 100  $\mu\text{m}$  et lavée à l'acétone pour éliminer la

poudre fine résiduelle. L'application de la loi de Stokes en régime laminaire permet de relier la taille de grain avec son temps de sédimentation dans un fluide :

$$v_s = \frac{D^2 \times g(\rho_v - \rho_s)}{18 \times \eta_s} \quad \text{Eq. 24}$$

Avec  $v_s$  la vitesse de sédimentation,  $D$  le diamètre de la plus petite particule de la fraction voulue,  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $\rho_v$  et  $\rho_s$  la masse volumique de la poudre et du solvant, et  $\eta_s$  la viscosité du solvant.

---

## II. Verres de vitraux anciens

---

### A. Provenance

Deux types de verres de vitraux anciens ont été étudiés. Le premier, nommé EV1, provient de la cathédrale Notre-Dame d'Evreux (Eure, 27). Le second, appelé OU2, provient quant à lui de l'abbaye de Saint-Ouen de Rouen (Seine-Maritime, 76). Ces verres de vitraux, présentant de sérieuses altérations, ont été déposés lors d'une restauration des deux édifices pendant les années 1960-70. Ils datent du XIV<sup>ème</sup> siècle et ont alors subi plus de 600 ans d'exposition en condition atmosphérique. Ils ont été stockés au Laboratoire des Monuments Historiques (LRMH, Champs-sur-Marne).

Ces vitraux ont été choisis pour leur proximité géographique et temporelle, mais également pour leur étude avancée dans le cadre de deux Projets Nationaux de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel, soutenus par le ministère français de la Culture et Communication : le PNRCC 2006-2008 « Vitrail et environnement atmosphérique : simulation et modélisation de l'altération de verres médiévaux » et le PNRCC 2009-2001 « Analyse mécanistique de l'altération des verres de type médiéval », menés par le Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) en collaboration avec le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH). Ainsi, plusieurs études ont été réalisées sur leur altération, notamment par Lombardo et al. (2010, 2013) et dans le cadre de la thèse de Gentaz (2011).

### B. Composition à cœur

Lombardo et al. (2010) ont déterminé la composition initiale du verre sain (à cœur) de ces deux anciens verres au moyen d'analyses MEB-EDS. Les résultats montrent que ces vitraux possèdent une composition typique des verres potasso-calciques médiévaux avec une teneur en  $\text{SiO}_2 < 60$

wt.% et en modificateurs (K, Ca) entre 10 et 20 wt.%. La composition totale est décrite dans le tableau 2. Les valeurs de NBO/T confirment que ces verres sont peu durables (cf. Chap. 1 §I.C).

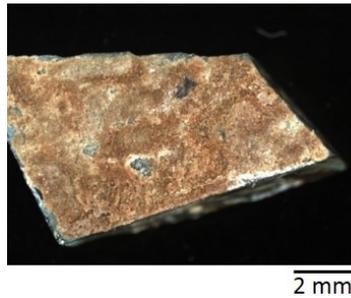
		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NBO/T
EV1	μ (%)	2,5	7,3	0,7	53,0	4,2	0,2	16,9	13,4	1,3	0,3	1,3
	σ (%)	0,1	0,1	0,1	0,5	0,2	0,1	0,5	0,2	0,1	0,2	-
OU2	μ (%)	2,5	6,8	1,0	57,8	3,6	0,2	12,8	13,8	0,7	0,6	1,1
	σ (%)	0,2	0,5	0,2	2,6	0,3	0,1	1,2	0,9	0,1	0,2	-

**Tableau 2** | Composition chimique élémentaire des verres sains EV1 et OU2 (Lombardo et al., 2010). La moyenne (μ) et l'écart-type (σ) sont exprimés en wt. %.

### C. Altération de EV1

EV1 est un verre incolore, référencé sous la dénomination Ev1b dans les études de Lombardo et al. (2010, 2013) et dans la thèse de Gentaz (2011). La face externe de ce verre présente une couche d'altération continue et très fracturée sur toute la surface du verre (Fig 17). La surface initiale n'est plus visible. Cette couche altérée possède une épaisseur moyenne de  $66 \pm 15 \mu\text{m}$  avec un minima à  $42 \mu\text{m}$  et un maxima à  $126 \mu\text{m}$ . Le réseau de fissures est caractérisé par deux orientations spécifiques : les fissures perpendiculaires et parallèles à la surface. Ce réseau sépare la couche d'altération en strates et en « blocs », conduisant à des pertes de matière par couches successives. La composition chimique élémentaire moyenne de la couche de silicium amorphe est résumée dans le tableau 3. Cette couche est appauvrie en alcalins et alcalino-terreux (teneur de 1 à 4,5 wt.% selon les éléments), entraînant un enrichissement relatif en SiO<sub>2</sub> ( $82,5 \pm 14,6 \text{ wt.}\%$ ). Certains écart-types élevés sont représentatifs d'une variabilité des concentrations élémentaires au sein de la couche d'altération : des profils du potassium et du calcium (réalisés au MEB-EDS) démontrent un gradient de concentration de l'interface avec le verre sain jusqu'à la surface (Gentaz, 2011).

Des phases cristallines sont observables à l'intérieur de ce réseau. Du soufre est détecté et démontre la contribution atmosphérique (SO<sub>2(g)</sub>) sur l'altération du verre, cet élément formant de nouvelles phases avec les éléments lixiviés du matériau (Gentaz 2011). Une étude minéralogique a été effectuée par μDRX (Diffraction des Rayons X) et spectrométrie Raman. Lombardo et al. (2010) ont mis en évidence la présence de gypse (CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O) et de syngénite (K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) au sein de la couche d'altération.

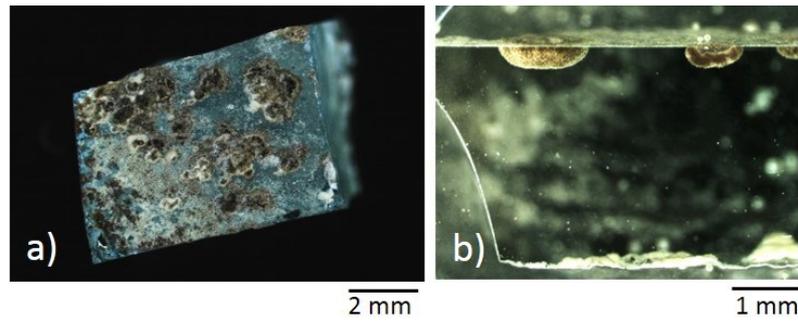


**Figure 17** | Image à la loupe binoculaire de la couche d'altération de la face externe du vitrail EV1.

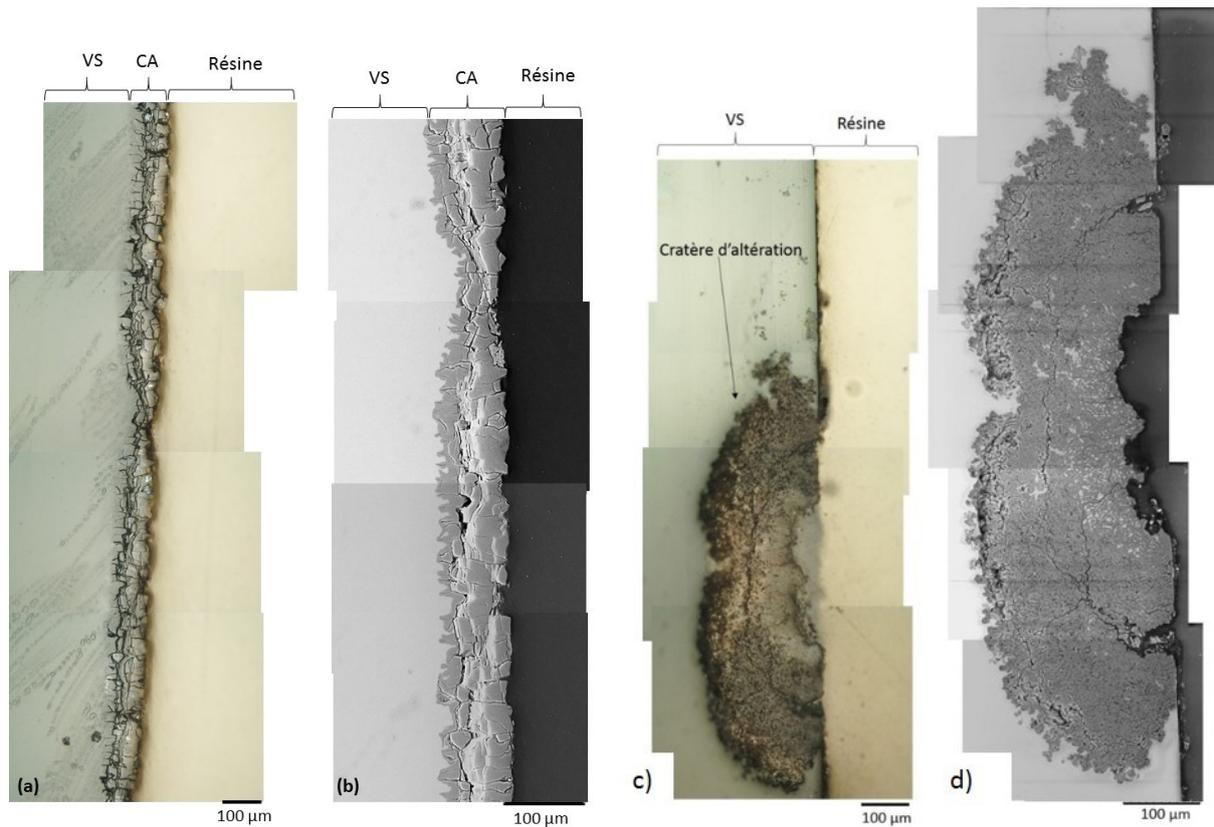
#### D. Altération de OU2

OU2 est également un verre incolore. Il présente des cratères d'altération sur sa face externe (Fig 18, Fig 19c, d). La couche altérée est discontinue et possède une épaisseur moyenne de  $83 \pm 51$   $\mu\text{m}$ . La présence de ces piqures d'altération induit de très grandes variations de l'épaisseur de la couche altérée, avec des zones où le verre sain affleure en surface (Fig 19c, d), et d'autres où les cratères atteignent des profondeurs de 230  $\mu\text{m}$ . La couche modifiée est, contrairement à EV1, hétérogène : on observe des figures d'altération concentriques montrant que l'altération évolue de façon localisée et radiaire. Certains cratères présentent également une évolution arborescente de l'altération, isolant des « ilots » de verre sain au milieu de la couche modifiée (Fig 19d). Leur composition varie en fonction de leur taille. En effet, les ilots ayant une taille importante ont un cœur d'une composition se rapprochant de celle du verre non altéré. Le réseau de fissures est très fin, développé et dense, mais ne sépare pas par bloc la couche altérée comme c'est le cas pour EV1. La composition chimique élémentaire moyenne de la couche modifiée, mesurée par MEB-EDS, est résumée dans le tableau 3 (Gentaz, 2011 ; Lombardo et al., 2010). On observe un enrichissement relatif en  $\text{SiO}_2$  et une perte importante du potassium. Le calcium quant-à-lui n'a pas été lixivié. En effet, il reste 11 wt.% de CaO au sein de la couche altérée. Enfin, la présence d'oxyde de plomb PbO est relevée sur cet échantillon, provenant sans doute du réseau de plombs maintenant les pièces du panneau ou de la grisaille, éventuellement transportés par la percolation de l'eau (Gentaz, 2011).

De même que pour EV1, une étude minéralogique par  $\mu\text{DRX}$  et spectrométrie Raman a été réalisée. OU2 présente du gypse, de l'anhydrite, du quartz et de la stevensite (phyllosilicate de la famille des smectites).



**Figure 18** | Image à la loupe binoculaire d'OU2. a) Couche d'altération de la face externe du vitrail. b) Coupe transversale avec les profonds cratères d'altération bien visibles grâce à la transparence du verre.



**Figure 19** | Recompositions des faces externes des verres de vitraux (a, b) EV1 et (c, d) OU2 en coupe transversale : a, c) Images au microscope optique. b, d) Images au MEB-BSE. Les zones claires dans les fissures de (b) correspondent aux phases cristallisées. VS = Verre Sain et CA = Couche Altérée.

		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
Ev1	μ (%)	1,1	2,7	1,1	82,5	2,0	2,2	4,5	3,0	0,6	0,6	-
	σ (%)	0,7	2,1	0,3	14,6	1,1	1,0	6,3	5,4	0,5	0,3	-
Ou2	μ (%)	1,0	1,1	1,7	74,1	2,9	0,9	1,4	11,4	2,3	1,0	2,3
	σ (%)	0,2	0,7	0,3	7,3	1,6	0,4	1,1	5,1	2,3	0,2	2,1

**Tableau 3** | Composition chimique élémentaire moyenne (μ) et écart-type (σ) en wt. % de la couche altérée des verres EV1 et OU2 (Gentaz, 2011 ; Lombardo et al., 2010).

---

## III. Montages utilisés

---

Dans cette partie, nous allons exposer les trois types de montages – deux en milieu saturé et un en milieu insaturé - utilisés pour les expériences de vieillissement des verres modèles et anciens en conditions contrôlées. Les paramètres expérimentaux précis pour chaque étude (pH, T, HR, temps d'altération) seront décrits dans les parties se rapportant à chacune d'elle.

### A. Altération en milieu saturé

En milieu saturé, les verres sont immergés dans des solutions constituées d'eau ultra-pure. Les pH acides ont été ajustés par des ajouts de HNO<sub>3</sub> et les pH basiques par des ajouts de NaOH. Ils n'ont pas été tamponnés et ont été mesurés à température ambiante. Dans la suite de cet écrit, les valeurs de pH seront généralement données dans ces conditions ( $T_{amb}$ ), mais les valeurs corrigées de l'effet de température (recalculées avec le logiciel JCHESS) seront indiquées dans les résultats. Le pH-mètre utilisé est pH-mètre Consort® combiné avec une électrode Bioblock Scientific. Toutes les valeurs sont indiquées à  $\pm 0,1$  unité pH. Deux types de montages ont été exploités en fonction des conditions statique et dynamique.

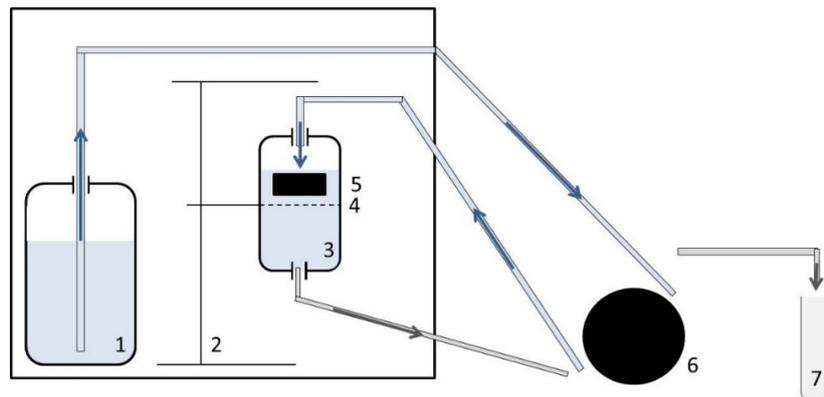
#### 1. Conditions statiques

Les expériences en mode statique (renouvellement nul de la solution) ont été menées dans des réacteurs inertes, indépendants et hermétiques en Téflon-PTFE ou en polyéthylène. Les expériences de cinétique ont été effectuées dans ces conditions statiques au vu de la grande praticité du système, permettant le déroulement en parallèle d'autant d'expériences que de réacteurs disponibles. Il est tout de même possible de déceler deux limites mineures. Tout d'abord l'altération des verres n'est pas totalement homogène car le repos des monolithes sur le fond des réacteurs implique la stagnation d'eau sous cette face et des conditions d'altérations locales légèrement différentes. Pour minimiser ces effets, les réacteurs ont été agités manuellement, au minimum hebdomadairement. La seconde limite se situe au niveau du suivi du pH qui requiert un prélèvement de quelques millilitres de solution à chaque fois (afin de ne pas contaminer la solution du réacteur en KCl provenant de l'électrode), impliquant une légère augmentation du S/V au cours du temps. Cette variation sera prise en compte dans les calculs faisant intervenir ce rapport.

#### 2. Conditions dynamiques

Des expériences ont aussi été réalisées en mode dynamique avec un renouvellement de la solution. Le montage dynamique est composé d'un réacteur avec une injection de la solution sur la partie supérieure et une sortie d'évacuation sur la partie inférieure (Fig. 20). Il possède en son milieu une

grille ouverte à larges mailles délimitant deux zones en amont (injection) et aval (sortie), offrant la possibilité de poser l'échantillon dessus tout en permettant la circulation de la solution altérante de haut en bas (Fig. 20). Le flux est contrôlé par une pompe péristaltique et des capillaires reliant tout le système (Fig. 20). Les monolithes ont reposé dans un volume de 20 mL et le débit de renouvellement de la solution altérante imposé a été défini au préalable, fixe et stable au cours du temps. Dans le cas des expériences à des températures supérieures à la température ambiante du laboratoire, tout le système dynamique et les bouteilles de solutions initiales ont été installés dans l'étuve. La température des solutions a été régulièrement suivie.



**Figure 20** | Schéma du montage dédié à l'altération des verres en milieu aqueux en condition dynamique. Les éléments numérotés sont les suivants : 1. Solution initiale altérante; 2. Potence support ; 3. Réacteur d'altération; 4. Grille support pour les échantillons; 5. Echantillon; 6. Pompe péristaltique; 7. Tube de récupération des solutions.

## B. Altération en milieu insaturé

Les expériences d'altération en milieu insaturé ont été menées au laboratoire pour soumettre les verres à différentes humidités relatives et températures fixées et stables. Le montage était constitué d'enceintes climatiques possédant un bac contenant de l'eau dans laquelle des sels hygroscopiques ont été dissous jusqu'à saturation (Fig. 21). Ces sels permettent la fixation de l'humidité relative interne de la boîte. Le tableau 4 décrit les sels utilisés et les humidités relatives réelles obtenues à 20°C et 50°C. Les données T (°C) et HR (%) sont recueillies en utilisant des capteurs Vaisala. Les incertitudes ont été déterminées en prenant en compte 2 %HR d'incertitude des capteurs ainsi que la variabilité de l'humidité relative au cours du temps (variabilité due à l'évaporation d'eau). La température quant-à-elle est restée très stable sur les trois années d'expérience avec des valeurs de  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$  et  $51 \pm 0,7^\circ\text{C}$ . A 20°C, les enceintes climatiques ont été placées dans une chambre isotherme (CIA - Chambre Isotherme d'Adsorption, Fig. 21). Pour la température de 50°C, les enceintes ont été placées dans une étuve. En fonction de l'étude, l'eau utilisée était constituée de H<sub>2</sub>O ou d'eau enrichie en isotopes : D<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Les échantillons ont été posés à plat dans de petites

boîtes cylindriques disposées dans les enceintes climatiques, au-dessus des bacs d'eau, mais jamais en contact avec les solutions.

	20°C				50°C			
Sels	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O)	NaCl (D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O)	CH <sub>3</sub> COOK (D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)	KNO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)	NaCl (H <sub>2</sub> O)	MgNO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)
HR mesurées (%)	91 ± 3,0	68 ± 2,3	41 ± 0,9	29 ± 0,7	95 ± 3,5	83 ± 2,9	76 ± 3,5	55 ± 9,3

**Tableau 4** | Informations sur chaque enceinte climatique à 20 et 50°C : sel utilisé, type d'eau (classique ou enrichie) et HR (%) moyenne mesurée au cours du temps. Les incertitudes indiquées (%) combinent l'incertitude du capteur et les écart-types des valeurs mesurées, et peuvent être élevées, notamment à 50°C. Le type d'eau est indiqué car la solubilité des sels varie en fonction de ce paramètre.



**Figure 21** | Photographie de la Chambre Isotherme d'Adsorption (CIA) à 20°C contenant les enceintes climatiques avec différentes humidités relatives contrôlées. Les échantillons de verre ne sont pas clairement visibles car posés à plat dans des boîtes. Il est possible d'apercevoir des cylindres de calcaires, échantillons provenant de bâtiments culturels parisiens et suivant les mêmes protocoles d'altération.

---

## IV. Techniques d'analyse

---

Un large panel de techniques d'analyse a été mis à profit pour obtenir des informations globales ou spécifiques avant et après altération des verres.

La microscopie optique a été utilisée comme première étape de toutes les analyses. Sa facilité de mise en œuvre sur des échantillons bruts, sa rapidité et son caractère non destructif permettent une première vision globale à échelle macroscopique de l'état de surface d'un échantillon, avant et après expérience. La loupe binoculaire utilisée est un modèle Leica MZ12 permettant un grandissement jusqu'à x 160. Le microscope optique est un Leica Laborlux 12 Pol optical avec un grandissement jusqu'à x 200. D'autres techniques détaillées ci-dessous permettent des analyses poussées en matière d'échelles d'observation (MEB), de mesures de compositions solide et liquide (EDS, SIMS, ICP-AES), d'identification de phases (DRX) et de changements structuraux (Raman). Les informations techniques sont présentées ci-dessous.

### A. Microscope électronique à balayage couplé à la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet l'observation des échantillons à l'échelle microscopique et une semi-quantification au moyen d'un spectromètre de fluorescence X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry - EDS). Il a été utilisé dans presque toutes les expériences pour suivre les évolutions morphologiques et de composition des échantillons. Les analyses ont été réalisées en surface et/ou en coupe transversale après préparation des échantillons. Ceux-ci ont été observés à l'aide de deux appareils. Le premier est un mini-MEB LV-SEM (Low Vacuum-SEM) TM3030 Hitachi (15 kV) à vide partiel couplé avec spectromètre Quantax 70 EDS Bruker. Ce modèle présente l'avantage de la simplicité d'utilisation ne nécessitant pas obligatoirement de préparation des échantillons (métallisation notamment). Le grandissement maximal atteint x 30 000. Le second appareil est un MEB Jeol JSM-6301F à effet de champ couplé avec un détecteur EDS Silicon Drift X-Max 80 mm<sup>2</sup> et un analyseur Aztec Advanced-INCA350, Oxford Instruments, à 20 kV. L'agrandissement maximal est de x 300 000. Ce deuxième MEB nécessite une préparation soignée des échantillons car les surfaces analysées doivent être conductrices et non rugueuses. Puisque le verre est un matériau non conducteur, les échantillons ont été métallisés sous vide (JeolJFC-1100E) à l'or, au platine, ou au palladium. L'or et le platine ne permettent pas de quantifier le soufre et le phosphore car leurs énergies d'émission sont très proches et ne sont pas distinguables les unes des autres. Le palladium a donc été privilégié aussi souvent que possible. Pour les analyses en coupe transversale, les échantillons ont tout d'abord été mis en résine (EpoFix®) sous vide. Ils ont ensuite été polis (Struers LaboPol-5) avec différents disques de SiC allant du grade P600 au

grade P1200. Ensuite, le polissage a été affiné au moyen de tapis de tissus avec application de poudre diamantée de granulométrie décroissante : 10, 6, 3, 1 et  $\frac{1}{4}$  de  $\mu\text{m}$ . Les échantillons ont été métallisés sous vide.

## B. Microscope interférométrique

La microscopie interférométrique permet une étude topographique de surface (observation et quantification). Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice et de ne pas nécessiter de préparation particulière. Elle est utile dans le cadre d'études sur l'évolution de rugosité de surface. Cette technique utilise un balayage vertical d'une lumière (monochromatique ou blanche) et la mesure du déphasage du faisceau en réponse. Lors de la course verticale de l'objectif de haut en bas, l'interféromètre enregistre une série d'interférogrammes à différentes hauteurs et la topographie est ainsi retranscrite. Il est possible de visualiser la surface en 3 dimensions pour en observer la morphologie. La vision en 2 dimensions permet d'obtenir les valeurs d'altitude à un point précis de la surface ainsi que de tracer un profil topographique de la zone observée. Plusieurs paramètres globaux sur la zone observée sont donnés par le logiciel :  $R_a$ ,  $R_q$  et  $R_z$  notamment. Le paramètre  $R_a$  correspond à la moyenne arithmétique de la rugosité de surface. Le paramètre  $R_q$  correspond à la moyenne quadratique de la rugosité et le paramètre  $R_z$  correspond à l'amplitude maximale de la rugosité mesurée.  $R_a$  est le paramètre retenu pour observer l'évolution des surfaces au cours du temps car il caractérise une évolution moyenne globale de la surface. En effet, dans le cas du paramètre  $R_q$ , la présence d'éventuelles contaminations (poussière, cristaux précipités) biaiserait la juste appréciation de la rugosité en donnant une amplitude maximale surévaluée et représentative d'une mesure ponctuelle. Les mesures ont été réalisées au LISA à l'université Paris-Est Créteil. Un microscope Veeco NT1100 a été utilisé, équipé d'un objectif Mirau et d'une caméra CCD de résolution 736 x 480 pixels, le tout associé au logiciel Vision. Les analyses ont été menées en mode VSI (Vertical Scanning Interferometry) avec un filtre PSI (Phase Shift Interference) et un faisceau monochromatique rouge sur une zone de 595 x 493  $\mu\text{m}^2$  correspondant à un grossissement x 10. La résolution verticale est de 3 nm. Le nombre de zones d'analyse dépend de chaque étude et sera spécifié au cas par cas dans la partie méthodologie des expériences.

## C. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode basée sur l'interaction rayons X/solide (cristallin). Cette technique est utilisée pour caractériser les phases cristallisées présentes en surface des verres, notamment les précipités développés lors des diverses expériences. Les mesures ont été réalisées à l'université Paris Diderot sur un diffractomètre Empyrean de Panalytical (tube Cu à 45 kV et 40 mA, rayonnement filtré, détecteur multicanaux PIXCel), en configuration Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ . Les optiques utilisées sont une fente soller 0,04 rad, un masque de 10 mm, et une fente de divergence

1/16°. Le porte-échantillon est un berceau 5 axes (x, y, z, chi, phi) permettant un réglage de la surface optimisé. Les mesures ont été réalisées entre 5° et 90° pour tous les échantillons, avec un pas compris entre 0,01° et 0,03° pour un temps de pause allant de 300 s à 600 s (selon la largeur des pics et leurs intensités).

## D. Analyses des phases liquides

### 1. Protocole de lavage pour analyses d'éléments traces

Les expériences de détermination des vitesses d'altération en milieu aqueux nécessitent une pureté chimique du matériel utilisé. En effet, il faut pouvoir s'assurer que les éléments mesurés en solution proviennent bien du relargage des éléments du verre et non d'une contamination du matériel, en particulier dans les premiers temps de l'altération puisque les concentrations des éléments relâchés par le verre sont très basses et frôlent les limites de détection de l'appareil. Ainsi, un protocole strict de lavage de tout le matériel utilisé a été appliqué avant chaque expérience. Celui-ci se déroule en plusieurs étapes, tendant vers une élimination de la contamination toujours plus poussée. En salle de prélavage, la première étape consiste en un simple lavage à l'eau courante / liquide vaisselle avec un rinçage rigoureux. S'ensuit un lavage à l'eau osmosée qui est dépourvue de la majorité des sels, minéraux et métaux lourds. La seconde étape est un bain décontaminant composé d'un surfactant ionique (Décon® 2%) durant 24 à 72 h. S'ensuit un rinçage minutieux à l'eau osmosée. La troisième étape est un bain d'acide HCl 2% durant également 24 à 72 h, suivi d'un rinçage. La dernière étape est le lavage en salle blanche pour une dernière élimination des contaminants traces. Ce lavage se fait dans une salle normée ISO-2 sous hotte à flux laminaire. Là encore, des rinçages et des bains HCl 2% constituent les différentes étapes mais en utilisant cette fois de l'eau ultra-propre (18,2 mΩ/cm). Cette méthode de lavage se clôture avec un séchage sous hotte à flux laminaire. Le matériel est stocké dans des plastiques hermétiques jusqu'à utilisation.

### 2. La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) a été utilisée pour analyser la composition élémentaire des solutions altérantes des expériences en milieu aqueux. En effet, le verre est lixivié au contact de l'eau et se dissout, impliquant la mise en solution de ses éléments constitutifs (cf. Chap. 1 §II). L'évolution des concentrations permet de suivre le relargage des espèces au cours du temps et de calculer les pertes de masse et les vitesses d'altération des verres. Les analyses ICP-AES ont été menées en utilisant un appareil Spectro/AMETEK ARCOS (Université Paris-Diderot) installé dans une salle blanche aux normes ISO-5. Les solutions ont été introduites à l'aide d'un passeur automatique (ASX-520 AutoSampler CETAC) sous une hotte à

flux laminaire aux normes ISO-2. Un nébuliseur pneumatique à écoulement transversal a été utilisé, monté avec une chambre de pulvérisation Scott. Des blancs et des standards sont passés à chaque session d'analyse, ainsi que des contrôles tous les 10 ou 12 échantillons pour vérifier la dérive au cours du temps. Avant analyse, les échantillons de solution ont été stockés à l'abri de la lumière après une acidification avec  $\text{HNO}_3$  concentré à (1% v/v).

### E. Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman a principalement été utilisée pour étudier les modifications de structure des verres. Les analyses ont été réalisées au LGE (Laboratoire Géomatériaux et Environnement) à l'université Paris-Est Marne-la-Vallée en utilisant un appareil PerkinElmer muni d'un laser de longueur d'onde de 532 nm. Les spectres ont été acquis avec une accumulation de 30 scans. Les aires des bandes spectrales et les hauteurs de pics ont été calculées avec les logiciels Qtitplot et Grams. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés à la région spectrale entre 300 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ , siège des bandes spectrales caractéristiques des liaisons Si-O. Le verre est constitué de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Comme décrit dans le chapitre 1 (§I.C), les oxygènes peuvent être pontants (BO) ou non pontants (NBO) en fonction de leurs liaisons S-O-Si ou Si-O-M (avec M un cation). On appelle  $Q_n$  la structure du tétraèdre, avec l'indice  $n$  de 1 à 4 correspondant au nombre d'oxygènes pontants. Pour rappel, un tétraèdre  $Q_4$  correspond à un tétraèdre entièrement polymérisé entouré uniquement d'oxygènes pontants. Un tétraèdre  $Q_0$  ne possède que des oxygènes non-pontants reliés à des cations (Si-O-M). Les bandes spectrales et les pics associés à chaque structure  $Q_n$  sont résumés dans le Tableau 5 (d'après Robinet et al., 2006). La bande correspondant aux vibrations de courbures des  $Q_4$  est située entre 300 et 500  $\text{cm}^{-1}$  avec un pic spécifique à environ 430  $\text{cm}^{-1}$ . Entre 500 et 700  $\text{cm}^{-1}$  nous pouvons trouver la bande associée aux vibrations de courbures des liaisons Si-O-Si dépolymérisées, avec un pic à 550  $\text{cm}^{-1}$  appartenant à la structure  $Q_3$  et un second pic à 600  $\text{cm}^{-1}$  associé à la structure  $Q_2$ . Ces deux types de structure se retrouvent également dans la présence d'une large double bande entre 900 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ . La première de 900 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  est rattachée aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O des  $Q_2$  et la seconde de 1000 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  témoigne de la présence de vibrations d'élongation des Si-O des  $Q_3$ . Enfin, les espèces  $Q_0$  totalement dépolymérisées sont associées à la présence d'un pic à 850  $\text{cm}^{-1}$  et les espèces  $Q_1$  à la présence d'un pic à 900  $\text{cm}^{-1}$ .

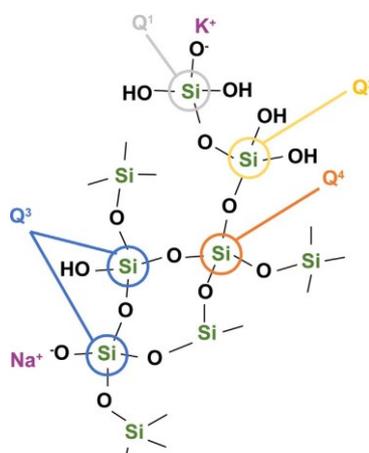
D'après Matson et al. (1983), la présence et l'évolution des pics est la suivante :

- La bande des  $Q_4$  à 430  $\text{cm}^{-1}$  diminue en intensité lorsque la teneur en modificateurs dans le verre augmente (dépolymérisation de la structure).
- Les bandes  $Q_2$  et  $Q_3$  à 550, 600, 950 et 1080  $\text{cm}^{-1}$  augmentent rapidement avec la teneur en modificateurs et l'épaulement à 1150  $\text{cm}^{-1}$  décroît avec la teneur de ces derniers. Les pics

de 950 et 1080  $\text{cm}^{-1}$  sont référencés à ces nombres d'onde mais peuvent légèrement varier en fonction de la nature des modificateurs.

Qn	Q0	Q1	Q2	Q3	Q4
Nombre de BO associés	0 BO totalement dépolymérisé	1 BO	2 BO	3 BO	4 BO totalement polymérisé
Vibrations de courbure ( $\text{cm}^{-1}$ )	-	-	bande 900 - 1000 (pic ~950)	bande 1000 - 1110 (pic ~1080)	bande 300 - 500 (pic ~430)
Vibrations d'élongation ( $\text{cm}^{-1}$ )	850	900	bande 500 - 700 (pic ~600)	550	1150

**Tableau 5** | Bandes et pics associés aux différentes structures du tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . Plus n est grand plus le réseau est polymérisé. BO = Bridging Oxygen (oxygène pontant).



**Figure 22** | Illustration de la structure des différents Qn (avec n le nombre d'oxygènes pontants). Illustration tirée d'Allosteau et al., 2017.

## F. Spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infra-rouge (IRTF) est une technique complémentaire à la spectrométrie Raman et repose sur le même principe. Dans le cadre de cette thèse, elle a été utilisée pour déterminer les taux d'hydratation des verres modèles exposés à une atmosphère contrôlée. Les analyses en IRTF ont été réalisées au Laboratoire des Monuments Historiques (LRMH, Champs-sur-Marne) avec un banc ATR PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer composé d'un cristal de germanium associé au logiciel Banc Spectrum. Les données ont été collectées avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  sur une gamme de 550 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , bien que l'étude ne porte que sur la gamme 2500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Le nombre d'accumulation de scans est de 100. L'hydratation des verres modèles a été analysée en observant la bande spectrale entre 3500 et 2800  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements OH. En effet, l'interdiffusion entraîne l'accroissement des groupements OH dans la matrice du verre. Dans la région 3000 – 3600  $\text{cm}^{-1}$ , la différence d'aire entre un blanc non altéré et les échantillons altérés

permet de déterminer un taux d'hydratation  $\Delta E$ . Avant les analyses IRTF, les échantillons ont été nettoyés à l'éthanol pour supprimer les éventuels précipités de surface pouvant fausser les analyses d'hydratation de surface.

### G. Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS, NanoSIMS et ToF-SIMS)

Les analyses SIMS se sont déroulées au LIST (Luxembourg Institute of Science and Technology). Les échantillons ont été analysés bruts sans préparation particulière en dehors d'un lavage à l'éthanol (suppression des éventuelles phases secondaires en surface) et d'une métallisation à l'or. Cette métallisation est nécessaire pour évacuer les charges sous bombardement ionique. L'épaisseur de la couche déposée est au minimum de 10 nanomètres. Dans certains cas, une métallisation plus importante a été nécessaire. Après réception au LIST, les échantillons ont été conservés sous vide pour éviter toute contamination (par H<sub>2</sub>O par exemple). L'appareil utilisé était un instrument de type CAMECA SC-Ultra, dédié à l'analyse en profondeur (Sangely et al., 2014). Les analyses ont été réalisées sous bombardement Cs<sup>+</sup> (4 kV d'accélération, 4,5 keV pour l'énergie d'impact) dans deux modes distincts : le mode dit MCs<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 1 ou 2) et le mode M<sup>-</sup>. Pour les deux modes, M représente l'élément d'intérêt. Le mode MCs<sub>x</sub><sup>+</sup> a été utilisé pour réaliser les analyses élémentaires (Na, K, Si, P...) alors que le mode M<sup>-</sup> a été utilisé pour les mesures isotopiques (D/H et <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O). L'intensité primaire a été ajustée en fonction des épaisseurs à pulvériser (entre 3 nA et 35 nA). Les ions secondaires ont été collectés sur des zones de 60 μm centrées sur des zones balayées de 200 à 250 μm de côté. Les mesures isotopiques de l'oxygène ont été réalisées à haute résolution en masse (M/ΔM = 3000) pour éviter la contribution d'interférences isobariques (H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, <sup>17</sup>OH, D<sup>16</sup>O) sur l'isotope 18 de l'oxygène. Les mesures D/H et <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ont été obtenues au cours de deux analyses distinctes. Le canon à électrons a été utilisé pour compenser les effets de charge. Après les analyses, la profondeur des cratères d'analyse a été mesurée avec un profilomètre pour permettre la conversion des temps de pulvérisation en profondeur.

Le NanoSIMS repose sur le même principe que le SIMS. Son montage avec 5 détecteurs permet la mesure de 5 masses simultanément. L'appareil utilisé au Museum National d'Histoire Naturelle (MNHN) de Paris est un Cameca NanoSIMS. Cet appareil fournit des profils et, dans le cadre de cette thèse, des cartographies élémentaires de S, C, Si, H, <sup>16</sup>O (isotopes majoritaires) ainsi que <sup>18</sup>O, D et les rapports D/H et <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O. Pour chaque créneau NanoSIMS, deux sessions étaient programmées : une pour le deutérium et la seconde pour l'oxygène 18. Un faisceau primaire provenant d'une source de césium Cs<sup>+</sup> à 1,5 pA (analyses de <sup>18</sup>O) et 40 à 50 pA (analyses de D) a été utilisé pour scanner une surface de 20 x 20 μm<sup>2</sup> (256 x 256 pixels, 1 ms/pixel) et collecter les ions secondaires. La chambre d'analyse se situe dans un vide poussé à environ 7 x 10<sup>-10</sup> Torr. Le

canon à électrons a été utilisé pour compenser les effets de charge. Avant chaque analyse, un décapage a été effectué pour supprimer la couche de métallisation et une éventuelle contamination de surface, sur une zone de  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ , à fort courant primaire durant 20 min pour les analyses de  $^{18}\text{O}$  et 10 min pour les analyses de D. Les données sont exprimées directement en facteur d'enrichissement par rapport aux abondances naturelles pour une plus grande maniabilité et lisibilité des nombres. Les incertitudes ont été calculées (à  $1 \sigma$ ) avec la loi de propagation des incertitudes en combinant l'écart-type sur une mesure (40 à 60 scans pour une seule zone d'analyse) qui possède une incertitude située entre 5 et 20 %, et l'écart-type sur les moyennes des différentes analyses sur un même échantillon. Le traitement des données a été effectué avec le logiciel Limage (L. Nittler, Carnegie Institution à Washington DC) et les valeurs d'enrichissement de la couche altérée ont été obtenues en ne sélectionnant que les zones de silice amorphe. Les zones de résine, de verre sain, de phases précipitées (principalement la syngénite dans le cas d'EV1), les fissures, et les enrichissements locaux interfaciaux ont tous été soustraits pour n'obtenir que l'enrichissement de la couche altérée de silice amorphe. Les échantillons ont été analysés en coupe transversale et ont donc été au préalable mis en résine et polis jusqu'au quart de micromètre. Les surfaces ont été métallisées à l'or.

Les analyses ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) ont été réalisées sur le modèle TOF.SIMS5 d'IONTOF au sein de la plateforme d'analyses de surface de l'université de Lille. Cette machine est équipée d'une source de bismuth pulsée pour l'analyse qui permet de travailler en conditions statiques. Cette source procure un excellent rendement ionique et son couplage à l'analyseur à temps de vol permet d'obtenir instantanément des informations élémentaires et moléculaires. Cet avantage rend le ToF-SIMS complémentaire du NanoSIMS qui fournit uniquement une analyse élémentaire. La surface d'analyse des échantillons en coupe transversale était de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  et recouvrait alors souvent l'intégralité de la couche altérée. Le mode « burst » a été choisi pour la source d'ions primaires afin de limiter le rendement en ions secondaires et ainsi éviter la saturation des détecteurs pour l'oxygène 16 et l'hydrogène. Les analyses d'oxygène 18 ont été menées en mode burst pulsé (6 pulses), et celles de deutérium en mode « burst alignement ». Préalablement aux analyses, la surface a été décapée à l'aide du canon d'érosion  $\text{Cs}^+$  (2 kV -140 nA) sur des zones de  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  pendant 5 min pour supprimer la contamination de surface et la fine couche de métallisation au palladium. Les analyses ont ensuite été réalisées en mode non-entrelacé avec la séquence suivante : 1 scan  $256 \times 256$  pixels / 1 seconde d'érosion / 1 seconde de compensation de charges. Le décapage entre chaque scan a été utilisé pour éviter la re-contamination de la surface de l'échantillon qui peut s'opérer même sous ultra-vide ( $10^{-9}$  mbar). Les effets de charge dus au courant d'ions primaires ont été compensés à l'aide d'un canon à électrons faiblement énergétique (20 eV). Le nombre de scans pour chaque analyse a varié entre 515 et 620. Les intensités de l'oxygène et de l'hydrogène seront par la suite exprimées en facteurs

d'enrichissement par rapport aux abondances naturelles. Les incertitudes ont été calculées à partir de la loi de Poisson (Eq. 25 et 26) qui corrige statistiquement les problèmes de comptage des ions secondaires dus au temps mort du détecteur. Cette méthode permet de calculer la probabilité de l'impact d'un ion particulier lors du temps mort en utilisant le nombre d'ions détectés et le nombre de scans (Eq. 25).

$$I_{cor} = -N \ln \left( 1 - \frac{I_{mes}}{N} \right) \quad \text{Eq. 25}$$

Avec  $I_{cor}$  l'intensité corrigée en tenant compte des impacts d'ions durant les temps morts du détecteur,  $N$  le nombre de scans et  $I_{mes}$  l'intensité mesurée par le détecteur.

L'erreur statistique liée à ce calcul est la suivante (Eq. 26) :

$$\Delta I_{cor} = \sqrt{\frac{N \times I_{mes}}{N - I_{mes}}} \quad \text{Eq. 26}$$

Les échantillons ont été préparés de la même manière que pour le NanoSIMS : mise en résine de coupes transversales et métallisation à l'or.

## H. Mesures d'isothermes d'adsorption

Dans le cadre de l'étude de l'impact de la couche altérée sur la poursuite de l'altération du verre en condition insaturée, des isothermes d'adsorption des molécules d'eau dans la porosité de la couche altérée ont été réalisées. Les mesures ont été menées au LRMH avec un appareil « Dynamic Vapor Sorption Analyzer » IGAsorp de Hiden Isochema. La machine est constituée d'un bac contenant de l'eau régulant l'humidité relative interne grâce à un flux d'argon. La température est également contrôlée et fixée à 25°C pour les mesures isothermes de notre étude. Le système mesure la variation de masse lors de l'adsorption et de la désorption avec une microbalance à quartz ultrasensible. Au cours de l'analyse, un temps de mesure de la variation massique est fixé (allant de 30 min à 2h) de manière à atteindre un état stationnaire de prise de masse pour chaque humidité relative, indiquant la mise en équilibre de la couche altérée à une HR donnée. Le flux d'argon était de 250 mL/min. Les acquisitions des valeurs de masse étaient réalisées toutes les 15 secondes. La tolérance pour s'assurer que la masse est stable avant de passer au palier suivant d'humidité relative est une variation fixée à un seuil de 5 %. L'incertitude de la balance est de  $\pm 0,01$  mg.

Un échantillon du verre d'OU2 d'une masse de  $153,53 \pm 0,01$  mg après stockage en dessiccateur a été utilisé. Sa masse a encore diminué lors de la désorption jusqu'à 0% HR. Trois tests ont été effectués sur ce même échantillon, deux pour confirmer l'isotherme, et le dernier pour appliquer la théorie B.E.T (Brunauer et al., 1938). Au préalable, pour affirmer que la prise de masse provient

bien de l'adsorption dans la couche altérée et non de la contribution de la nacelle support (fine maille métallique) et/ou du verre en lui-même, un blanc a été préparé. Un échantillon d'OU2 de masse proche a été poli sur les deux faces pour supprimer les couches. Le premier tapis utilisé était un tapis de SiC grade P1000, permettant de retirer la majeure partie des couches d'altération sans créer des fissures très profondes. Le polissage a été affiné avec les tapis en tissus et la poudre diamantée de 10, 6, 3, 1 et  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . Le blanc a été observé à la loupe binoculaire pour vérifier l'absence de fissure pouvant augmenter la masse adsorbée. Entre 0 et 93 %HR, la prise de masse du blanc est de 1 %. Cette valeur est donnée comme indication mais ne peut être soustraite à la prise de masse de l'échantillon car les dimensions du blanc et de l'échantillon ne sont pas rigoureusement identiques. Néanmoins, une application sur 3 points (10, 20, 30 %HR) des équations B.E.T permet d'approximer la surface spécifique du blanc (témoin + nacelle) qui est de 0,2  $\text{m}^2/\text{g}$ , ce qui est considéré comme négligeable par rapport aux valeurs obtenues sur l'échantillon analysé.

Pour la mesure B.E.T, le suivi gravimétrique a été mesuré dans la gamme 0 à 35 %HR, gamme de linéarité des équations. Un point de mesure tous les 5 %HR a été effectué. A partir de 40% HR seuls deux points ont été réalisés à 50 et 95% HR. Avant ces mesures, l'échantillon était stocké dans une étuve à 60°C afin de ne pas déstabiliser la couche d'altération avec des variations de températures créant d'importantes contraintes mécaniques. Pour supprimer la totalité de l'eau libre et liée d'un échantillon, il serait nécessaire de chauffer à environ 200°C (Zhuravlev, 2000). Il est donc important de noter que les surfaces spécifiques calculées par la méthode gravimétrique correspondent à l'adsorption sur une surface non entièrement déshydratée. En ce sens, il est possible que la surface spécifique soit sous-estimée. Néanmoins, ces conditions permettent une mesure au plus proche de la réalité atmosphérique.



# Chapitre 3

## Etude de l'altération en milieu saturé

---

« L'œil nous indique les dimensions, les formes et les couleurs. Il nous trompe sur ces trois points.

Il ne peut nous révéler que les objets et les êtres de dimension moyenne, en proportion avec la taille humaine, ce qui nous a amenés à appliquer le mot grand à certaines choses et le mot petit à certaines autres. (...)

D'où il résulte qu'il ne sait et ne voit presque rien, que l'univers presque entier lui demeure caché, l'étoile qui habite l'espace et l'animalcule qui habite la goutte d'eau. (...)

Notre appréciation sur les dimensions et les formes n'a aucune valeur absolue, étant déterminée uniquement par la puissance d'un organe et par une comparaison constante avec nous-même. »

Lettre d'un fou, Guy de Maupassant

---

# I. Introduction

---

Dans ce chapitre, l'altération d'un verre de vitrail de composition médiévale est étudiée dans le milieu saturé en eau, c'est à dire dans le cas d'un épisode de pluie ou d'un film d'eau résiduel à surface. L'enjeu principal est la détermination de lois cinétiques en fonction du pH, de la température et du temps de manière à modéliser le comportement d'un verre de vitrail dans ces situations. Les pluies ont un pH actuel entre 5,5 et 6,5 (Gentaz, 2011) mais elles ont, par le passé, été plus acides, notamment durant le XIX et XX<sup>ème</sup> siècle lorsque les concentrations en SO<sub>2</sub> dans l'atmosphère étaient élevées (formation d'acide sulfurique) (Menz et Seip, 2004). En cas de faible débit des pluies, sous l'effet d'un rapport S/V très élevé, le pH pourrait augmenter rapidement. Connaissant ces deux faits, la gamme de pH choisie pour l'étude s'étend alors de pH 2 à 11. Pour la température, nous choisirons d'étudier une gamme de 5 à 70°C. En effet, dans le nord de l'Europe les températures peuvent descendre bas en hiver et, inversement, les verrières peuvent chauffer de manière importante en été. Nous élargirons la gamme de températures pour accélérer le vieillissement et renforcer le nombre de points de mesure. Pour plus de simplicité dans le discours, les échantillons seront nommés selon les facteurs étudiés, c'est-à-dire selon les termes « TpH » ; par exemple l'échantillon altéré à 20°C et à pH 3 sera dénommé 20pH3.

Les résultats des expériences sont présentés suivant cet ordre : 1) la vitesse de dissolution initiale (dépendance au pH et à T), 2) la vitesse de diffusion (dépendance au pH et à T), 3) la chute de vitesse, 4) le mécanisme de formation de la couche altérée et 5) la caractérisation de la couche altérée. Nous résumerons également une étude complémentaire portant sur l'impact de la rugosité sur l'altération (dont l'article actuellement en révision est présenté en Annexe 3). Enfin, nous discuterons les résultats et comparerons les lois cinétiques avec d'autres types de verres.

## II. Loi de vitesse initiale de dissolution

### A. Paramètres expérimentaux

Les vitesses de dissolution du verre modèle SG3 ont été évaluées dans une gamme de pH allant de 2 à  $11 \pm 0,1$  et dans une gamme de température étendue de  $5 \pm 0,1^\circ\text{C}$  à  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  en conditions statique et dynamique (Tableau 6).

Température ( $^\circ\text{C}$ )	5 (Stat)	20 (Stat)	35 (Stat)	50 (Stat)	50 (Dyn)	70 (Stat)
Surface ( $\text{cm}^2$ )	4,6	4,6	4,6	4,6	8,6	4,6
Volume (mL)	200	200	200	200	20	200
S/V ( $\text{m}^{-1}$ )	2,3	2,3	2,3	2,3	-	2,3
pH :						
1,8 – 2,0	-	-	-	✓	✓	-
2,8 – 3,0	-	✓	✓	✓	✓	✓
4,8-5,0	-	✓	✓	✓	-	✓
5,5	-	-	-	-	✓	-
6,0 – 6,2	✓	✓	✓	✓	-	✓
7,5	-	-	-	-	✓	-
9,8 – 10,2	✓	✓	✓	✓	✓	✓
10,8	-	-	-	✓	-	-

**Tableau 6** | Résumé des expériences en conditions statiques et dynamiques à différents pH et températures pour la détermination de la loi de vitesse initiale de dissolution. Les pH sont donnés ici à température ambiante. Les termes « Stat » et « Dyn » correspondent aux conditions Statique ou Dynamique utilisées.

- En condition statique, pour chaque réacteur (1 pH + 1 T, Tableau 6), un quart de pastille du verre modèle SG3 ( $4,6 \text{ cm}^2$ ) a été plongé dans un volume initial de 200 mL, posé au fond du réacteur régulièrement agité. Le rapport S/V initial était de  $2,31 \text{ m}^{-1}$  pour chaque réacteur. Le suivi des concentrations en solution a été effectué à l'aide de prélèvements périodiques des solutions des réacteurs entre 1 heure et 74 jours (en fonction des pH et des températures). Des solutions ont été filtrées avec des filtres à seringue de  $0,45 \mu\text{m}$  (PALL, Acrodisc PSF) en raison de la présence de matière en suspension dans les réacteurs à certains pH et certaines températures. A  $70^\circ\text{C}$  en particulier, la perte de matière du verre a été importante, sous forme d'écailles plus ou moins fines. La matière en suspension, pour cette température uniquement, a été récupérée et pesée à la fin de la manipulation, en procédant à une filtration totale des solutions des réacteurs.
- En condition dynamique, une demi-pastille ( $8,6 \text{ cm}^2$ ) a été placée dans le réacteur (détaillé Chap. 2 §III.B) et immergée dans 20 mL de solution altérante. Le pH des solutions a été là encore régulé par des ajouts d' $\text{HNO}_3$  et  $\text{NaOH}$  puis maintenu constant tout au long de l'expérience avec le renouvellement de solution à un débit adapté. Plusieurs valeurs de ce

paramètre ont été testées, allant de 0,2 à 6 mL/min. Le pH a été suivi tout au long de l'expérience pour s'assurer de sa constance.

Soulignons que ces expériences ont également été réalisées sur poudre de verre, en conditions statique et dynamique. Il a été choisi de n'utiliser que les monolithes pour définir les lois de vitesse. En effet, la surface réactive, qui est un paramètre clé pour le calcul précis de la vitesse d'altération des poudres, souffre de trop d'incertitudes avec l'utilisation des poudres.

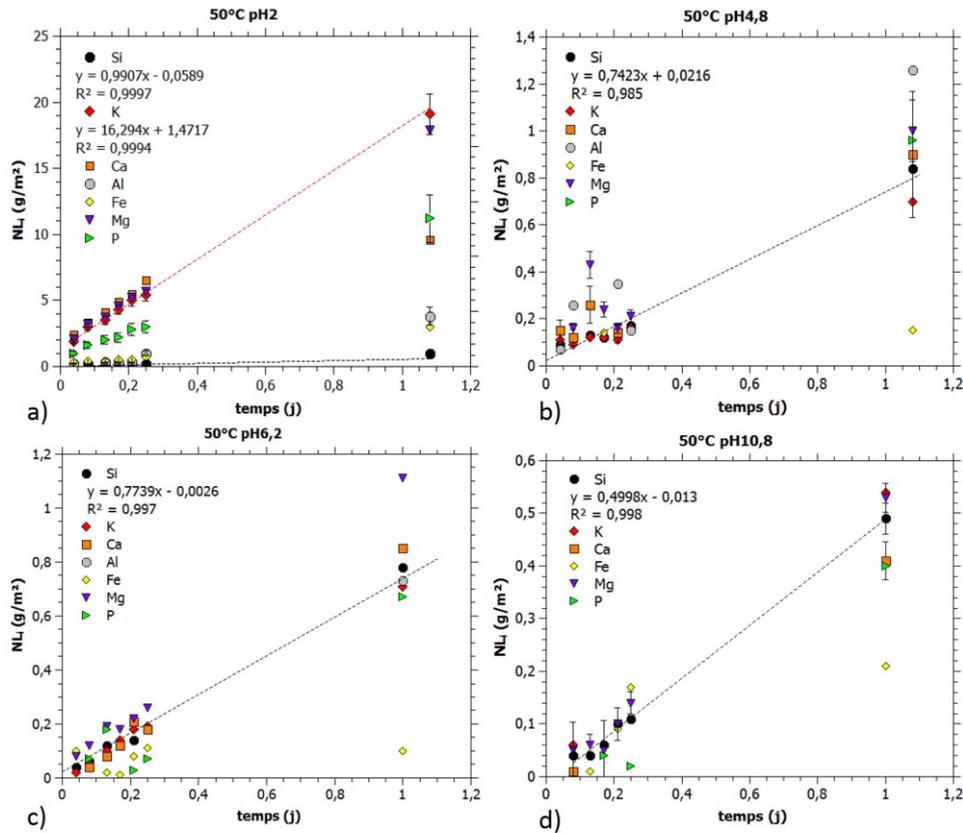
Les vitesses initiales  $v_0$  de dissolution du verre de chacune des expériences, basées sur le relargage du silicium, traceur de la dissolution du verre, ont été mesurées lorsque le relâchement de cet élément avait un comportement linéaire dans une solution loin de la saturation et avec un pH variant peu. Concrètement, pour les altérations d'une durée de plusieurs mois, la vitesse initiale de dissolution a été mesurée uniquement en début d'expérience, sur un à quelques jours.

## B. Résultats

### 1. Stœchiométrie de la dissolution

Les concentrations élémentaires mesurées en solution par ICP-AES ont permis de calculer les pertes de masse normalisées des éléments  $i$  composant le verre ( $NL_i$ , Eq. 2). Les mécanismes d'interdiffusion et de dissolution ayant des contributions respectives évoluant en fonction du pH, une différence très nette est observable dans le comportement des espèces en fonction de ce paramètre.

La figure 23 présente un exemple de pertes de  $NL_i$  (en  $g/m^2$ ) pour les échantillons altérés à  $50 \pm 2^\circ C$  durant 24 h à différents pH en condition statique. Seule cette figure est montrée mais le comportement des éléments du verre est le même quelle que soit la température. A pH très acide (ici  $2 \pm 0,1$  unités pH), la dissolution du verre est non stœchiométrique : le potassium est relâché en solution à une vitesse 16 fois supérieure à celle du silicium (Fig. 23a). A pH 5 et 6, les alcalins et alcalino-terreux sont encore relâchés à des vitesses légèrement supérieures au silicium mais à pH 10, la dissolution du verre est congruente (Fig. 23d). La dissolution non stœchiométrique intervient donc principalement en milieu acide à faiblement acide pour ensuite laisser progressivement place à la dissolution congruente, zone où l'hydrolyse du réseau vitreux possède une vitesse égale ou supérieure à celle de l'interdiffusion.



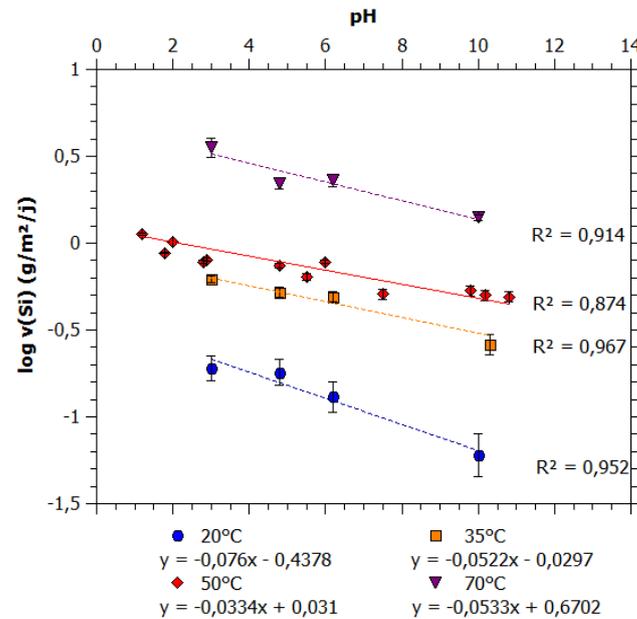
**Figure 23** | Pertes de masse normalisées des éléments  $i$  du verre ( $NL_i$  en  $\text{g}/\text{m}^2$ ) pour les échantillons altérés à  $50^\circ\text{C}$  à pH a) 2 b) 5,0 c) 6,0 et d) 10,8 pendant 24 h en condition statique. Les droites de régression correspondent au silicium, ainsi qu'au potassium pour a). Les incertitudes sont faibles et la barre d'erreur correspondante est parfois de taille inférieure au symbole.

## 2. Dépendance au pH

La figure 23 démontre que plus le pH est basique, plus la vitesse de relargage du silicium diminue :  $0,99 \text{ g}/\text{m}^2/\text{j}$  à pH 2 ;  $0,74$  et  $0,77 \text{ g}/\text{m}^2/\text{j}$  pour les pH 5 et 6, respectivement ; et enfin  $0,50 \text{ g}/\text{m}^2/\text{j}$  pour le pH 10,8. La vitesse de dissolution ne suit pas la dépendance au pH classique en « U » ordinairement observée lors de la dissolution des verres et des minéraux silicatés (cf. Chap. 1 §IV.C) mais décroît de manière linéaire. Cet aspect sera approfondi dans la discussion.

D'après l'équation 27, le traçage de  $v_0$  en fonction du pH (Fig. 24) permet de déterminer graphiquement le coefficient de dépendance de la dissolution au pH  $n$  et de la constante de vitesse initiale  $k_0$  (tableau 7) :

$$v_0 = k_0 [H^+]^{-n} \leftrightarrow \log v_0 = -n \times \text{pH} + \log k_0 \quad \text{Eq. 27}$$



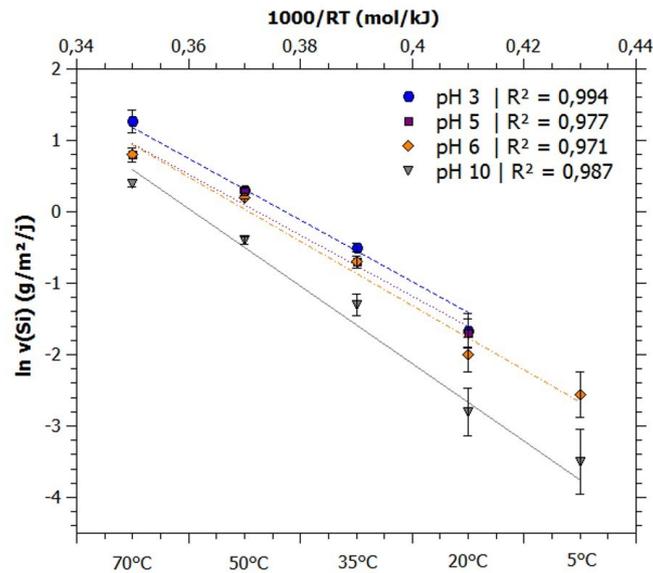
**Figure 24** | Logarithme de la vitesse initiale de dissolution du verre (en  $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ ) en fonction du pH pour les expériences à 20, 35, 50 et  $70^\circ\text{C}$ .

T	$n$	$k_0$
20	$0,076 \pm 0,012$	$0,36 \pm 0,06$
35	$0,052 \pm 0,007$	$0,93 \pm 0,04$
50	$0,033 \pm 0,004$	$1,42 \pm 0,92$
70	$0,053 \pm 0,012$	$4,48 \pm 0,52$
<b>moyenne de <math>n</math></b>		$0,054 \pm 0,017$

**Tableau 7** | Valeurs des paramètres  $n$  (s.u) et  $k_0$  (en  $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ ) en fonction des températures T (en  $^\circ\text{C}$ ).

### 3. Dépendance à la température

Le paramètre  $n$  indiqué dans le tableau 7 est une constante indépendante de la température alors que la constante de vitesse initiale  $k_0$  augmente lorsque T augmente. Ce comportement est décrit par la loi d'Arrhenius (Eq. 13) régissant la dépendance d'une réaction chimique à la température et permet le traçage de régressions linéaires ( $\ln(v_0) = f(1000/RT)$ ). Ces régressions sont présentées à la figure 25 et les énergies d'activation obtenues ainsi que les incertitudes associées sont détaillées dans le tableau 8.



**Figure 25** | Logarithme népérien de la vitesse initiale de dissolution du verre (en  $\text{g/m}^2/\text{j}$ ) en fonction de  $1000/RT$  (en  $\text{mol/kJ}$ ) pour pH 3, 5, 6 et 10.

pH	$E_a$ (kJ/mol)
3	$48,2 \pm 2,6$
5	$42,7 \pm 5,6$
6	$44,2 \pm 3,9$
10	$52,8 \pm 3,3$

**Tableau 8** | Energies d'activation (en  $\text{kJ/mol}$ ) de la dissolution du verre à pH 3, 5, 6 et 10.

Les coefficients de détermination  $R^2$  sont proches de 1 (de 0,97 à 0,99, Fig. 25), ce qui donne une bonne confiance dans la loi de vitesse initiale de dissolution du verre en fonction de la température dans une plage de 5 à 70°C. Les valeurs d' $E_a$  sont très similaires pour les pH 3, 5, 6 et 10. L'énergie d'activation à pH 10 est légèrement supérieure (Fig. 25, Tableau 8). Cela peut s'expliquer par un rôle prédominant de l'interdiffusion à pH acide qui peut avoir une influence sur la vitesse de dissolution globale en favorisant l'hydrolyse partielle du réseau contrairement à pH 10 où l'interdiffusion est négligeable.

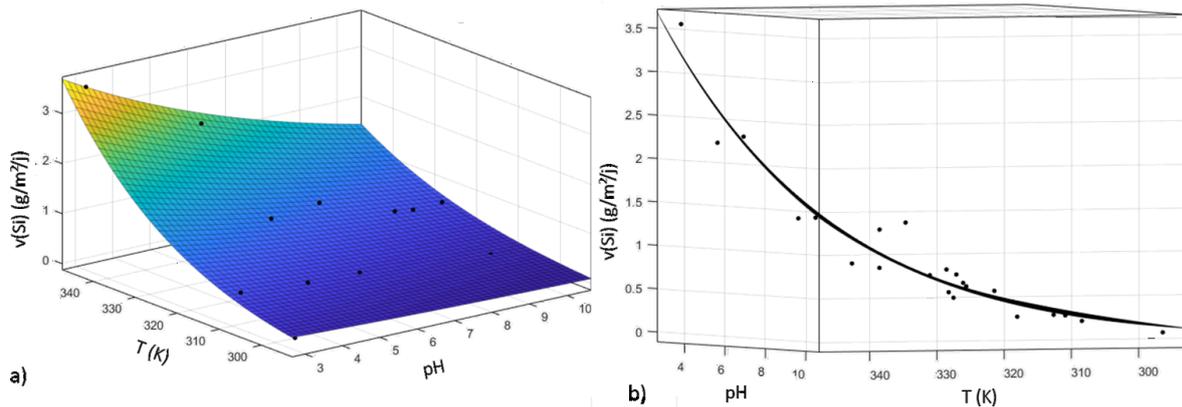
#### 4. Paramétrage de la loi de vitesse initiale de dissolution

Puisque nous avons évalué les paramètres  $n$ ,  $k_0$  et  $E_a$ , nous pouvons exprimer la loi de vitesse initiale de dissolution du verre en fonction du pH et de T d'après l'équation 16 (Chap.1 §IV.C).

Un ajustement des constantes a été réalisé avec le logiciel Matlab sur 21 points de mesure de vitesse (Tableau 9) conduisant à :

$$v_0 = 4,4 \cdot 10^6 [H^+]^{0,051} \exp\left(\frac{-39510}{RT}\right) \quad \text{Eq. 28}$$

Cet ajustement possède un coefficient de détermination  $R^2 = 0,94$ . La constante  $k$  est  $4,4 \pm 0,65 \times 10^6 \text{ g/m}^2/\text{j}$ , le coefficient de dépendance au pH  $n$  est égal à  $0,051 \pm 0,012$  et l'énergie d'activation  $E_a$  est de  $39,51 \pm 0,20 \text{ kJ/mol}$ . Les incertitudes indiquées sont calculées par le logiciel d'après le nombre d'échantillons pour un niveau de confiance de 95%. L'incertitude sur le paramètre  $n$  est la plus élevée, de l'ordre de 20%, en cohérence avec les régressions (Fig. 24) ( $R^2$  autour entre 0,87 et 0,96), alors que celle sur l'énergie d'activation est faible, en accord avec la figure 25 ( $R^2$  proche de 1).



**Figure 26** | Ajustement avec le logiciel Matlab des données expérimentales des vitesses initiales de dissolution (points noirs) : a) Représentation 3D de la loi de vitesse (en  $\text{g/m}^2/\text{j}$ ) en fonction du pH et de la température (en K), b) Vue latérale exposant les écarts entre les valeurs expérimentales et la loi de vitesse.

La figure 26a est une représentation graphique en 3D de la loi de vitesse initiale. Les points expérimentaux montrent un certain écart avec la loi de vitesse théorique (Fig. 26b). L'écart relatif a été calculé entre les valeurs mesurées et les valeurs recalculées. Seuls trois points présentent des écarts relatifs de plus de 70% dus à une surestimation de la loi de vitesse initiale, notamment lorsque les températures sont faibles (20pH3, 20pH10, 5pH10) (Fig. 27, Tableau 9). En revanche, pour toutes les autres valeurs, la moyenne des écarts relatifs est faible : **14 %**.

T (°C)	pH	$v_0$ mesurée (g/m <sup>2</sup> /j)	$v_0$ modèle (g/m <sup>2</sup> /j)	écart relatif
19	3,2	0,13	0,26	<b>99%</b>
19	5,0	0,18	0,21	16%
19	6,2	0,13	0,18	40%
19	10,2	0,06	0,11	<b>89%</b>
35	2,9	0,62	0,62	1%
35	4,8	0,52	0,50	4%
35	6,2	0,49	0,42	14%
35	9,7	0,26	0,28	8%
52	5,5	1,20	1,03	14%
52	6,8	1,30	0,88	32%
52	8,8	0,79	0,70	12%
50	8,9	0,53	0,63	19%
50	9,2	0,47	0,61	30%
52	9,3	0,74	0,66	11%
50	5,0	0,80	1,00	25%
50	6,0	0,77	0,89	15%
50	10,8	0,50	0,50	1%
70	3,0	3,55	2,97	16%
70	5,0	2,21	2,35	6%
70	6,0	2,30	2,09	9%
70	8,8	1,40	1,51	8%
5	6,5	0,08	0,08	0%
5	10,0	0,03	0,05	<b>71%</b>

**Tableau 9** | Vitesse initiale de dissolution du verre à plusieurs pH et températures. L'écart relatif (en %) entre les valeurs expérimentales ( $v_0$  mesurée) et les valeurs théoriques ( $v_0$  modèle) a été calculé.

### III. Loi de vitesse de l'interdiffusion

#### A. Paramètres expérimentaux

Le potassium est l'élément traceur de l'interdiffusion. Nous avons vu que les mécanismes de dissolution et d'interdiffusion dépendent du pH auquel le verre est soumis. A partir de pH  $\sim 6$ , la diffusion n'est plus prépondérante par rapport à la dissolution et l'altération devient congruente. Il n'est donc pas possible de mesurer des vitesses de diffusion des cations modificateurs puisque ceux-ci sont relâchés en même temps que la dissolution du verre intervient. Il devient alors nécessaire d'enrichir la solution en silicium afin d'inhiber la dissolution. Ainsi les vitesses d'interdiffusion ont été mesurées en condition statique de trois manières :

1) sur des échantillons altérés à pH acide où la dissolution peut être négligée. Les données ont été reprises des expériences de vitesse initiale de dissolution (pH 2 et 3, Tableau 6). Les pH n'étaient

pas tamponnés et les mesures ont été réalisées dans les premières heures jusqu'aux premiers jours de l'expérience, lorsque le pH n'a pas significativement varié.

2) sur des échantillons altérés à pH acide à neutre en milieu tamponné. Les espèces tampons utilisées sont : acide mandélique et tartrique  $C_8H_8O_3$  et  $C_4H_6O_6$  ( $pK_a = 3,4$  et  $4,2$ ) et le phosphate de sodium  $NaH_2PO_4, 2H_2O$  ( $pK_a = 7,2$ ).

3) sur des échantillons altérés à pH basique dans des solutions initialement enrichies en silicium. Les verres modèles SG3 ont ainsi été altérés à des pH compris entre 8 et 11 à 20 et 70 °C (Tableau 10). Les concentrations initiales en silicium étaient d'environ 15 mg/L (20°C) et 40 mg/L (70°C), obtenues en dissolvant  $H_4SiO_4$  dans quelques millilitres de NaOH sur plaque chauffante durant 1h minimum. Quatre quarts de pastille de verre modèle SG3 (18,5 cm<sup>2</sup>) ont été immergés dans un volume de 50 mL de solution enrichie. Le S/V initial était de 37 m<sup>-1</sup>. A 20°C, deux réacteurs ont été remplis avec la solution à 15 ppm. Le pH du premier réacteur n'a pas été ajusté et était initialement de 11,6. Le pH du second réacteur a été ajusté par ajout de  $HNO_3$  pour fixer la valeur à 8,3. Les premiers prélèvements n'ont débuté qu'au 6<sup>ème</sup> jour de manipulation. En effet, les concentrations élevées en sodium et silicium nécessitent une forte dilution des solutions, risquant de rendre les concentrations de K et Ca inférieures aux limites de détection de l'ICP-AES. Les prélèvements ont été effectués jusqu'à 76 jours. A 70°C, deux réacteurs ont été remplis avec la solution à 40 ppm. Le pH du premier a été mesuré initialement à 10,5 et le pH du second a été ajusté avec  $HNO_3$  pour le fixer à 9,0 (données corrigées de l'effet de température avec le logiciel JChess développé par les Mines ParisTech).

Température (°C)	20 (Stat)	35 (Stat)	50 (Stat/dyn)	70 (Stat)
pH :				
2	-	-	✓	-
3	✓	✓	✓	✓
3 (tamponné)	✓	-	-	✓
4 (tamponné)	✓	-	-	✓
7 (tamponné)	✓	-	-	✓
8	✓	-	-	-
9	-	-	-	✓
11	✓	-	-	✓

**Tableau 10** | Résumé des expériences en conditions statique et dynamique à différents pH et températures pour la détermination de la loi d'interdiffusion. Les pH sont donnés ici à température ambiante. Les termes « Stat » et « Dyn » informent des conditions Statique ou Dynamique utilisées.

## B. Détermination des coefficients de diffusion

Le relâchement des cations alcalins et alcalino-terreux ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) n'est pas linéaire en fonction du temps mais en fonction de  $t^{1/2}$ . Nous considérons le coefficient de diffusion en m<sup>2</sup>/s obtenu d'après les lois de diffusion de Fick ou de Boksay (Eq. 7 et 10, Chap. 1 §IV.B).

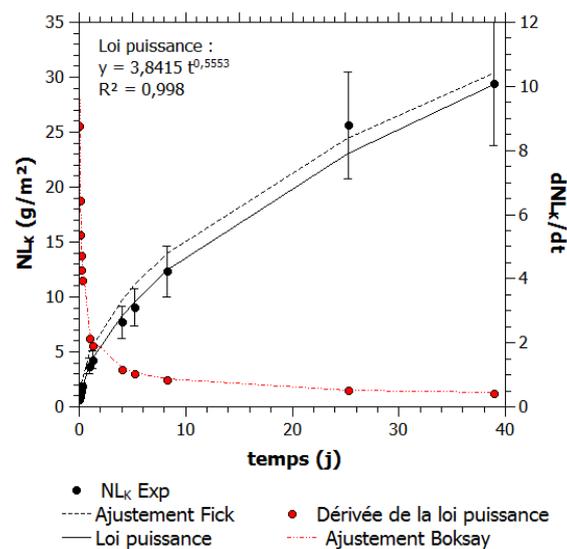
Les valeurs des coefficients de diffusion ont été calculées à partir de ces deux lois et un exemple de traitement de données est présenté figure 27 :

- Par ajustement du coefficient  $D$  (avec Matlab) ou par calcul direct avec la pente de  $NL_K = f(t^{1/2})$  et application de l'équation de Fick :

$$D = \left( \frac{\partial NL}{\partial t^{1/2}} \right)^2 \times \frac{\pi}{4\rho^2} \quad \text{Eq. 29}$$

Avec  $\rho$  la densité du verre (en  $\text{g}/\text{m}^3$ ),  $t$  le temps (en s) et  $D$  le coefficient de diffusion (en  $\text{m}^2/\text{s}$ ).

- Par ajustement du coefficient de diffusion du modèle de Boksay (Eq. 10, Chap. 1 §IV.B). Pour ce modèle, il est nécessaire de tracer la fonction  $NL_K = f(t)$  puis de tracer la courbe de tendance en fonction puissance (élevée à l'ordre  $\sim 0,5$ ). L'ajustement est effectué entre la dérivée de la fonction puissance (dérivée expérimentale) et la dérivée  $dQ/dt$  calculée avec l'équation de Boksay (loi théorique). La loi de Boksay n'est pas utile à pH acide car le mécanisme de dissolution du verre est négligeable face à l'interdiffusion. En revanche à partir de pH 6, elle permet de prendre en compte le retrait du verre par dissolution mais ne peut s'appliquer que dans le cas d'une vitesse de dissolution constante au cours du temps.



**Figure 27** | Evolution des pertes de masse normalisées en fonction du temps :  $NL_K$  expérimentales (points noirs), loi puissance associée (trait plein noir), ajustement par la loi de Fick (trait pointillé noir), dérivée de la loi puissance (points rouges) et enfin ajustement par la loi de Boksay (trait pointillé rouge). Le relâchement de  $K$  est linéaire en fonction de  $t^{1/2}$  jusqu'à 40 jours malgré l'évolution du pH à partir de 10 jours (de 3,7 à 7,3).

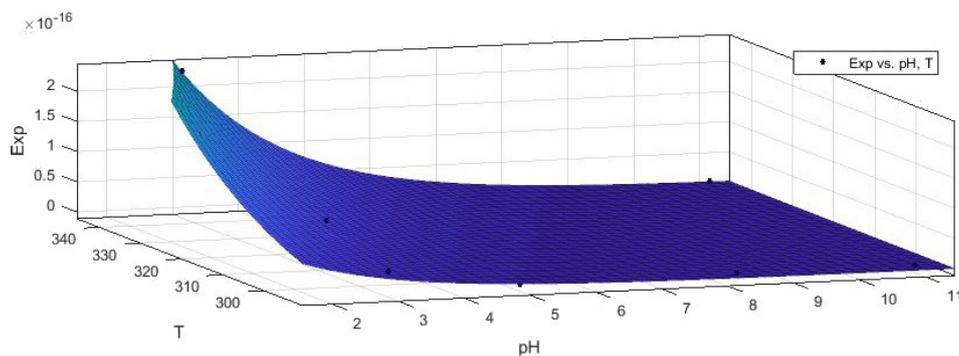
### C. Paramétrage de la loi de vitesse de l'interdiffusion

Le formalisme de la loi de diffusion est identique à la dissolution mais possède des valeurs des paramètres  $n$  et  $Ea$  qui lui sont propres. La constante de vitesse initiale devient une constante de diffusion initiale  $D_0$  (Eq. 15, Chap.1 §IV.B). Les coefficients de diffusion ont été calculés majoritairement avec la loi de Fick. Le nombre total d'échantillons est faible (9 valeurs, Tableau 11). En effet, pour les milieux tamponnés acide à neutre (pH de 3 à 7), les tampons utilisés ont conduit à une altération modifiée par les éléments introduits. Les données sont donc faussées et rendues inexploitable. De plus, dans l'expérience avec le tampon à pH 3 sont apparues de nombreuses moisissures.

Comme pour la loi de dissolution du verre, les données expérimentales ont été ajustées en utilisant le logiciel Matlab (Fig. 29) :

$$D_K = 2,9 \cdot 10^{-10} [H^+]^{0,26} \exp\left(\frac{-35000}{RT}\right) \quad \text{Eq. 29}$$

Le coefficient de détermination est  $R^2 = 0,986$ . Le premier facteur correspond à  $D_0$  ( $2,9 \pm 0,4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Le second facteur  $n$  ( $0,26 \pm 0,02$ ) est la dépendance au pH. La dernière constante ( $35,0 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$ ) est l'énergie d'activation  $Ea$ . Le tableau 11 présente les valeurs des données expérimentales ( $D_{\text{exp}}$ ) utilisées pour l'ajustement de la loi de  $D$ , les coefficients de diffusion recalculés par cette même loi ( $D_{\text{modèle}}$ ) et les écarts relatifs entre les deux. Ceux-ci sont faibles, inférieurs à **16 %** d'écart, en dehors d'un point à 38 %.



**Figure 28** | Ajustement Matlab des valeurs expérimentales des coefficients de diffusion (en  $\text{m}^2/\text{s}$ ) du potassium. Graphique 3D en fonction du pH et de la température (en K).

T (°C)	pH	$D_K$ exp ( $m^2/s$ )	$D_K$ modèle ( $m^2/s$ )	Ecart relatifs (%)
22	3	3,2E-17	3,1E-17	6%
22	8,3	1,2E-18	1,3E-18	9%
20	11	2,5E-19	2,3E-19	8%
35	3	9,0E-17	5,6E-17	38%
50	3	1,0E-16	1,1E-16	5%
70	3	2,3E-16	2,2E-16	3%
70	9	7,0E-18	6,2E-18	11%
70	10,5	3,0E-18	2,5E-18	16%
50	2	1,8E-16	1,9E-16	4%

**Tableau 11** | Coefficients de diffusion du potassium ( $D_K$  en  $m^2/s$ ) en fonction de différents pH et températures (en °C). Les valeurs «  $D_K$ \_exp » correspondent aux données expérimentales et ont été utilisées pour l'ajustement de la loi de vitesse de l'interdiffusion à l'aide du logiciel Matlab. «  $D_K$ \_modèle » est le coefficient de diffusion théorique calculé avec la loi de vitesse ajustée

## IV. Chute de vitesse et affinité chimique

La vitesse initiale de dissolution du verre ne se maintient pas au cours du temps mais décroît pour atteindre un second stade : la vitesse résiduelle. La baisse de vitesse est en partie contrôlée<sup>10</sup> par l'augmentation progressive de la concentration du silicium en solution. La chute de vitesse peut être décrite par un terme d'affinité chimique. La couche altérée étant essentiellement constituée de silice, la constante d'équilibre considérée sera rapportée à une phase siliceuse (que l'on cherche à évaluer) et ajoutée à la loi de vitesse initiale précédemment déterminée (Eq. 18). La détermination des indices de saturation<sup>11</sup> vis à vis des phases minérales dans les solutions d'altération analysées ont été réalisées avec le logiciel JCHESS (développé par les Mines ParisTech, van der Lee et De Windt, 2002).

### A. Paramètres expérimentaux

En dehors des expériences à 50°C, toutes les autres expériences ont été menées durant un à plusieurs mois et peuvent être utilisées pour la détermination de la phase silicatée contrôlant l'affinité chimique. Les durées sont détaillées dans le tableau 12.

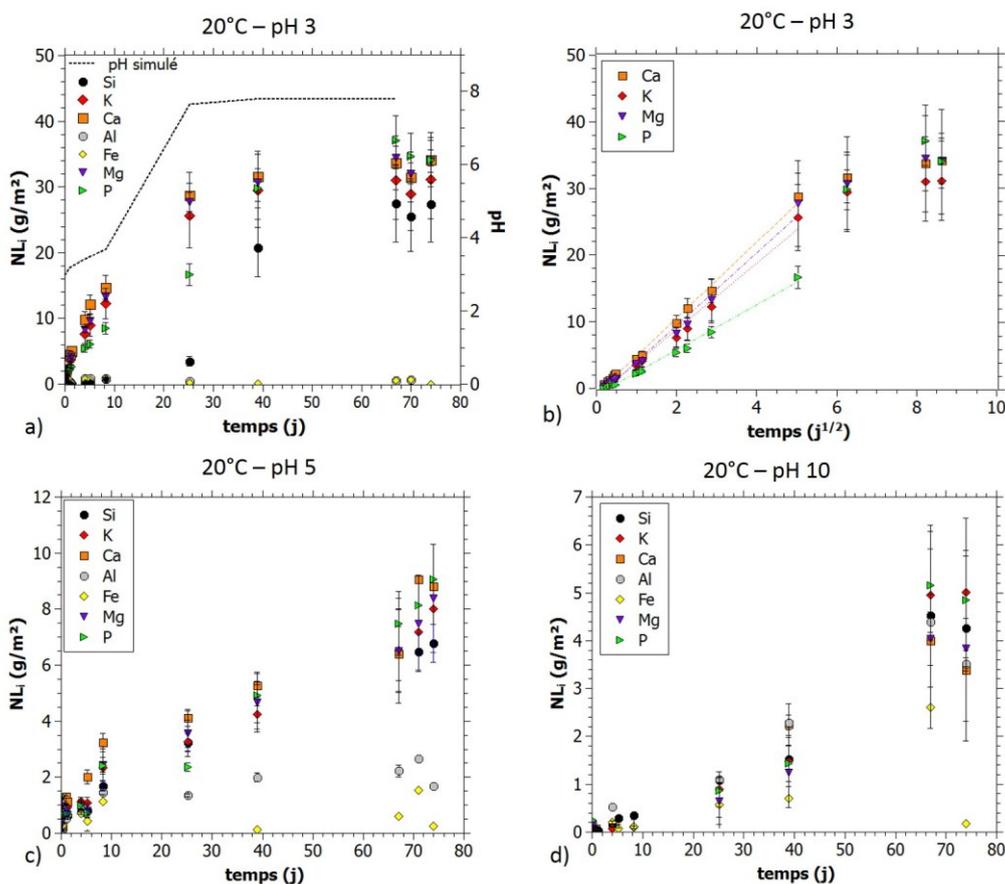
<sup>10</sup> Le développement de la couche d'altération peut également provoquer un ralentissement de l'altération

<sup>11</sup> L'indice de saturation IS d'une phase minérale correspond au logarithme du rapport entre le produit des activités ioniques Q et la constante de solubilité K de la phase considérée :  $IS = \log(Q/K)$ . Si  $IS > 0$ , la solution est sursaturée vis-à-vis de cette phase.

Température (°C)	5	20	35	70
Surface (cm <sup>2</sup> )	4,6	4,6	4,6	4,6
Volume (mL)	200	200	200	200
S/V (m <sup>-1</sup> )	2,3	2,3	2,3	2,3
<b>pH entre :</b>				
2,8 – 3,0	-	74 j	26 j	74 j
4,8	-	74 j	26 j	67 j
5,5	-	-	-	-
6,0 – 6,2	87 j	74 j	26 j	67 j
7,5	-	-	-	-
9,8 – 10,2	87 j	74 j	21 j	74 j

**Tableau 12** | Temps d'altération des expériences statiques à différents T et pH. Les pH sont donnés ici à température ambiante.

## B. Détermination du terme d'affinité chimique



**Figure 29** | Pertes de masse normalisées des éléments  $i$  ( $NL_i$  en  $g/m^2$ ) du verre altéré à 20°C à a) pH 3, b) pH 3 en fonction de  $t^{1/2}$ , c) pH 5 et d) pH 10. Les incertitudes vont de 4% (Fe) à 23% (Mg).

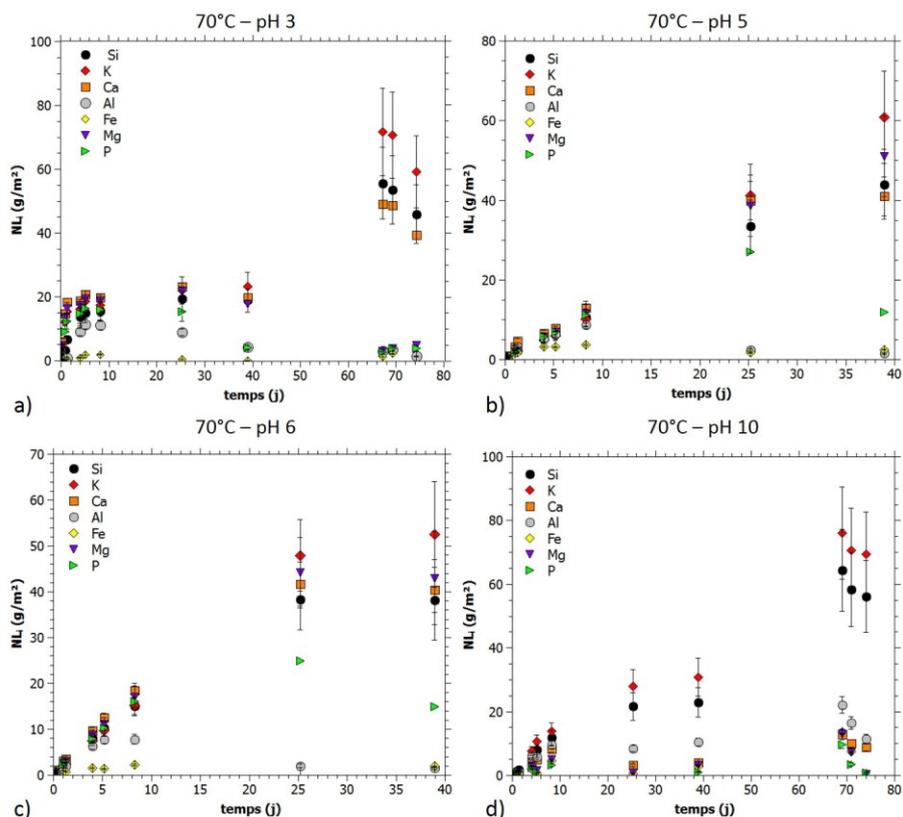
A pH acide, la dissolution de l'échantillon 20pH3 est non stœchiométrique sur toute la durée de l'altération (74 jours), dominée par l'interdiffusion avec un relâchement des alcalins et alcalino-terreux largement supérieur à celui du silicium (Fig. 29a). Pour cet échantillon, les pertes de masse

du silicium sont linéaires jusqu'à 25 jours et augmentent ensuite brutalement (Fig. 29a). Ce comportement particulier, allant à l'encontre d'une baisse de vitesse (et différant en tous points de l'évolution des cations modificateurs), pourrait être provoqué par la précipitation d'une phase secondaire consommant le silicium présent en solution ou constituant la couche d'altération. Pourtant, les simulations JCHESS indiquent l'hydroxylapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) et le quartz comme étant les seules phases en sursaturation en solution au moment du bond du silicium (à partir de 25 jours, Tableau 13). De plus, la microscopie électronique ne révèle aucun précipité formé en surface du verre. Il est possible qu'une couche d'hydroxylapatite peu adhérente ait été formée puis perdue pendant, ou à la suite de l'expérience. Par ailleurs, les simulations JCHESS indiquent un saut de pH, mais celui-ci intervient entre 8 et 25 jours (le pH évolue de 3,7 à 7,6, Fig. 29a) et non de 25 à 40 jours au moment du relargage brutal du silicium (le pH évolue plus modestement de 7,6 à 7,8, Fig. 29a). La variation du pH n'explique donc pas cette variation des  $\text{NL}_{\text{Si}}$ .

temps	20pH3			20pH5	70pH3		70pH5		70pH6		70pH10	
	8 j	25 j	67j	67j	5j	67j	25j	67j	25j	67j	8j	39j
Hydroxylapatite	-	<b>0,59</b>	<b>2,80</b>	-	-	<b>7,69</b>	<b>10,68</b>	<b>15,29</b>	<b>10,75</b>	<b>16,27</b>	-	-
Calcite	-	-	-	-	-	<b>0,50</b>	<b>0,77</b>	<b>2,18</b>	<b>0,85</b>	<b>2,27</b>	<b>3,52</b>	<b>1,00</b>
Quartz	-0,59	<b>0,03</b>	<b>0,96</b>	<b>0,16</b>	-0,04	<b>0,48</b>	<b>0,21</b>	<b>0,78</b>	<b>0,26</b>	<b>0,82</b>	-0,21	<b>0,09</b>
Tridymite	-0,76	-0,15	<b>0,76</b>	-0,01	-0,19	<b>0,32</b>	<b>0,06</b>	<b>0,62</b>	<b>0,11</b>	<b>0,67</b>	-0,36	-0,06
Calcédoine	-0,86	-0,25	<b>0,66</b>	-0,11	-0,27	<b>0,25</b>	-0,02	<b>0,54</b>	<b>0,03</b>	<b>0,59</b>	-0,44	-0,14
Cristobalite $\alpha$	-1,14	-0,53	<b>0,37</b>	-0,40	-0,50	<b>0,02</b>	-0,25	<b>0,31</b>	-0,20	<b>0,36</b>	-0,67	-0,37
Coésite	-1,40	-0,79	<b>0,11</b>	-0,66	-0,75	-0,23	-0,50	<b>0,07</b>	-0,44	<b>0,11</b>	-0,91	-0,61
Cristobalite $\beta$	-1,59	-0,98	-0,08	-0,85	-0,85	-0,32	-0,59	-0,03	-0,54	<b>0,02</b>	-1,01	-0,71
$\text{SiO}_2(\text{am})$	-1,89	-1,28	-0,38	-1,15	-1,06	-0,53	-0,80	-0,23	-0,74	-0,19	-1,22	-0,92

**Tableau 13** | Indices de saturation de différentes phases à différents temps d'altération (lors de la chute de vitesse et/ou en fin de l'expérience) calculés par le logiciel JCHESS. Les valeurs en gras correspondent à la situation  $\text{IS} > 0$  (sursaturation de la solution vis-à-vis de la phase considérée).  $\text{SiO}_2(\text{am})$  correspond à la silice amorphe.

Une autre hypothèse de ce brusque relâchement du silicium en solution pourrait correspondre à une dissolution brutale du verre lorsque la matrice hydratée est devenue trop fragilisée par le départ massif des cations modificateurs. Cela expliquerait que seul le silicium suive ce comportement (la concentration en aluminium est inférieure aux limites de détection). Les autres échantillons altérés à des pH différents et où l'interdiffusion est moins favorisée ne présentent pas cette même tendance (Fig. 29c et d). A pH 5, la dissolution est légèrement non stœchiométrique et linéaire jusqu'à 8 jours, période de faible variation de pH, puis décroît avec l'augmentation de ce paramètre (Fig. 29c). Seul le quartz est sursaturé en solution (Tableau 13). A pH 10, la dissolution du verre est stœchiométrique et l'altération est régie par le mécanisme de dissolution (Fig. 29d). Il ne semble pas y avoir de baisse de vitesse à cause du milieu dilué dans lequel expériences ont été réalisées (faible rapport S/V). Le pH ne varie pas au cours de l'expérience (Tableau 14).



**Figure 30** | Pertes de masse normalisées des éléments  $i$  ( $NLi$  en  $g/m^2$ ) du verre altéré à  $70^\circ C$  à a) pH 3, b) pH 5, c) pH 6 et d) pH 10.

A  $70^\circ C$ , la température augmente la vitesse d'altération des verres et provoque, pour certaines phases siliceuses, une saturation en solution plus précoce qu'à  $20^\circ C$  (Tableau 13). A pH 3, la dissolution du verre est linéaire durant les cinq premiers jours puis la chute de vitesse de l'altération s'amorce (Fig. 30a) tandis que la solution n'est pas sursaturée en phases minérales siliceuses (Tableau 13). Si la saturation en solution ne contrôle pas la chute de vitesse ici, c'est l'effet du pH qui est illustré : avant 5 jours la dissolution est incongruente, puis l'augmentation du pH mène à une diminution drastique de l'interdiffusion et à une dissolution congruente. Tout comme à  $20^\circ C$ , une brusque reprise d'altération est observable à partir de 60 jours tandis que la solution est sursaturée en hydroxylapatite. Cet effet est également observé à pH 10 à partir de la même durée d'altération. Là encore il est possible d'envisager la précipitation de phases secondaires, mais le tableau 13 indique que  $70pH10$  n'est saturé que vis-à-vis de la calcite et du quartz et aucune phase secondaire n'est visible en microscopie. Il semble donc que des précipités n'expliquent pas la brutale reprise d'altération.

A cette forte température, des écailles de verre altéré ont été perdues en solution lors de l'expérience, principalement pour le pH 10 (9,9 mg), mais également en plus faible proportion pour les pH 3 (3,5 mg), 5 (4,6 mg) et 6 (2,0 mg). Il est possible d'imaginer qu'une reprise d'altération

intervienne suite à la perte de matière en surface du verre, découvrant des zones de verre sain en contact direct avec la solution altérante. Pourtant, nous avons observé ce comportement du silicium sur l'échantillon 20pH3 pour lequel aucune perte de matière en solution n'a été détectée, rendant à priori cette hypothèse également incompatible avec les observations.

La dissolution de 70pH10 est congruente et linéaire sur les huit premiers jours puis elle diminue pour devenir légèrement incongruente (Fig. 30d). Ici, la chute de vitesse n'est pas due à l'augmentation du pH (celui-ci est stable tout le long de l'expérience, Tableau 14) mais à une saturation progressive de la solution.

	pH initial expérimental	pH initial simulé	pH final expérimental	pH final simulé
20°C pH 3	3,0	-	7,3 (à 74j)	7,8 (à 67j)
20°C pH 4,8	4,8	-	7,8 (à 74j)	7,5 (à 67j)
20°C pH 6	6,2	-	7,9 (à 74j)	7,2 (à 39j)
20°C pH 10	10,0	-	10,2 (à 74j)	8,9 (à 39j)
35°C pH 3	2,8	-	7,1 (à 26j)	7,3 (à 20j)
35°C pH 4,8	4,8	-	7,3 (à 26j)	7,5 (à 20j)
35°C pH 6	6,2	-	7,3 (à 26j)	7,8 (à 20j)
35°C pH 10	10,3	-	9,7 (à 26j)	7,6 (à 20j)
70 °C pH 3	3,0	-	8,8 (à 74j)	8,3 (à 67j)
70°C pH 5	4,8	-	5,3 (à 67j)	9,3 (à 67j)
70°C pH 6	6,2	6,0	4,9 (à 67j)	9,0 (à 67j)
70°C pH 10	10,0	8,8	9,6 (à 74j)	8,2 (à 39j)

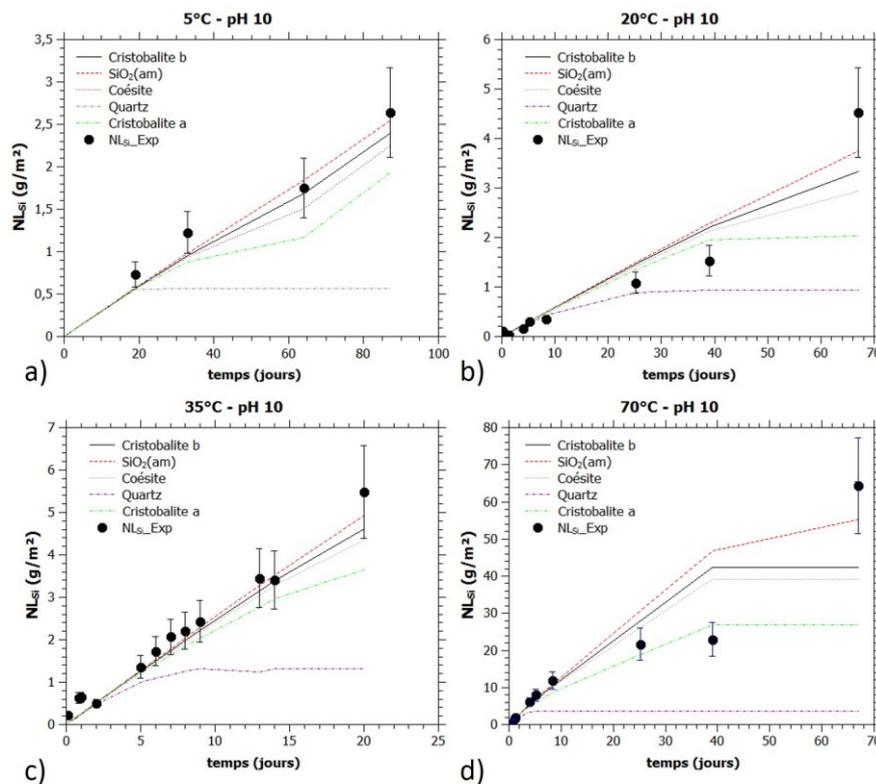
**Tableau 14** | pH initiaux et finaux mesurés à  $T_{amb}$  et simulés avec le logiciel JCHESS. Les pH finaux de 70pH5 et 70pH6 très bas sont dus à la fissuration des réacteurs en polyéthylène sous l'effet de la température, provoquant la carbonatation continue de la solution altérante. Une grande partie des pH initiaux simulés ne sont pas indiqués car la variation par rapport à la valeur mesurée était négligeable (compris dans l'incertitude de la mesure)

Pour déterminer la phase siliceuse contrôlant la baisse de vitesse de la dissolution du verre, les  $NL_{Si}$  sont ajustées en utilisant la loi de vitesse de dissolution  $v = v_0(1-Q/K)$  (Eq. 18, Chap. 1 §IV.C). Les constantes de solubilité  $K$  ont été recalculées pour chaque température d'après les valeurs fournies dans la base de données JCHESS et la loi de Van't Hoff<sup>12</sup> (Tableau 15). L'ajustement est réalisé sur les expériences à pH 10 puisque le pH est stable au cours de l'expérience. La vitesse initiale  $v_0$  utilisée est celle mesurée expérimentalement (Tableau 9).

<sup>12</sup> La loi de Van't Hoff est définie telle que :  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \leftrightarrow K = A \exp\left(\frac{-\Delta_r H^0}{RT}\right)$  avec  $K$  la constante de solubilité,  $T$  la température,  $\Delta_r H^0$  l'enthalpie standard de réaction,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $A$  une constante pré-exponentielle.

	SiO <sub>2</sub> (am)	Cristobalite β	Coésite	Cristobalite α	Quartz
70°C	2,36	2,58	2,68	2,93	3,38
35°C	2,61	2,93	3,09	3,34	3,87
20°C	2,75	3,12	3,31	3,57	4,14
5°C	2,90	3,34	3,58	3,85	4,46

**Tableau 15** | Log(K) de phases siliceuses en fonction de la température (calculées d'après la loi de Van't Hoff).



**Figure 31** | Ajustement des  $NL_{Si}$  expérimentaux avec la loi de vitesse de dissolution comprenant la vitesse initiale mesurée expérimentalement (Tableau 9) et plusieurs phases siliceuses testées en tant que terme d'affinité chimique.

Le terme d'affinité chimique associé à la silice amorphe (SiO<sub>2</sub>(am)) permet le meilleur ajustement des données expérimentales (Fig. 31). Par ailleurs, l'utilisation de la cristobalite β donne également lieu à un bon accord entre expérimental et théorie, sauf dans le cas de 70pH10 (Fig. 31). Pour cet échantillon, comme pour 20pH10, le comportement particulier du silicium entre 10 et 40 jours (la baisse de vitesse discutée précédemment) semble être gouverné par un terme d'affinité chimique lié à la cristobalite α. L'ajustement avec la silice amorphe démontre que les points en fin d'expérience, à 67 jours, ne correspondent pas à une reprise d'altération provoquée par la précipitation d'une phase secondaire, mais suivent au contraire l'évolution attendue des  $NL_{Si}$ . Finalement, le comportement de Si entre 10 et 40 jours n'est pas très bien compris. Nous proposerons une dernière hypothèse qui serait un manque d'agitation des réacteurs durant cette

période, provoquant la rétention et la stagnation d'eau entre l'échantillon et la paroi du réacteur, entraînant la saturation locale en silicium et diminuant la vitesse d'altération.

### En conclusion

Nous avons dorénavant deux lois de vitesse caractérisant chacun des mécanismes de dissolution et d'interdiffusion :

$$v = 4,4 \cdot 10^6 [H^+]^{0,051} \exp\left(\frac{-39510}{RT}\right) \left(1 - \frac{Q}{K_{SiO_2(am)}}\right)$$

$$D_K = 2,9 \cdot 10^{-10} [H^+]^{0,26} \exp\left(\frac{-35000}{RT}\right)$$

---

## V. Formation de la couche d'altération

---

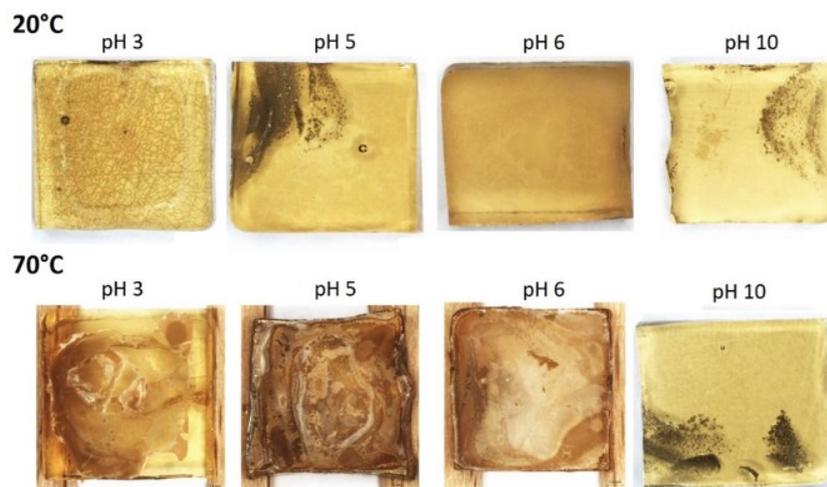
Suite à ces mécanismes d'altération, des couches altérées se sont développées en surface des verres (qui seront caractérisées dans la partie suivante). Dans la synthèse bibliographique (Chap. 1 §III), nous avons exposé le débat actuel au sujet du mécanisme précis conduisant à la formation de la couche d'altération : interdiffusion et hydrolyse/condensation ou la dissolution/précipitation interfaciale.

Afin de déterminer les mécanismes de formation d'une couche d'altération à la surface des verres de vitraux en contact avec une solution altérante, une étude a été lancée (lors de mon stage de master 2) afin de compléter une première série d'analyses déjà effectuée. Elle a abouti à la publication d'un article (Verney-Carron et al., 2017) présenté en Annexe 3. Des expériences sur des verres modèles ont été réalisées en conditions dynamiques à 30°C et à pH 8 et pH 9 en utilisant des solutions enrichies en silicium 29 (10 ppm). Ces conditions sont utilisées pour simuler la formation d'une couche altérée d'un verre de vitrail en contact avec une pluie ou un film d'eau résiduel, provoquant l'augmentation du pH ainsi que de la concentration du silicium en solution. Les isotopes du silicium ont été utilisés pour distinguer, au sein de la couche d'altération, les espèces provenant du verre (composé majoritairement de  $^{28}\text{Si}$ ) et celles provenant de la solution ( $^{29}\text{Si}$ ). L'étude de profils SIMS démontre que dans la zone interne du gel, la concentration en K diminue et le rapport isotopique  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  augmente de manière progressive. La forme de la courbe pourrait correspondre à un gradient de diffusion mais il est difficile de conclure sur ce point à cause de la morphologie de l'altération. En effet, si la couche altérée n'est pas plane, une zone de mélange

s'instaure à l'interface verre altéré/verre sain où la composition est moyennée. Cependant, la couche externe présente un rapport isotopique  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  constant et égal à 0,32. Le rapport de la solution évolue entre 0,4 et 1,2 au cours des expériences. La signature isotopique de la couche altérée est donc proche mais reste inférieure à celle de la solution. Il n'y a donc pas d'équilibre thermodynamique avec la solution, ce qui semble exclure que la couche altérée se soit formée par dissolution et précipitation. Cette signature étant également supérieure à celle du verre sain montre que la couche de silicium amorphe ne correspond pas à un squelette résiduel de verre hydraté et désalcalinisé. Ces résultats mettent en évidence que dans des conditions de circulation de solution (simulant un épisode de pluie), les mécanismes de formation de la couche altérée sont l'interdiffusion suivie de réactions locales d'hydrolyse/condensation.

## VI. Caractérisation de la couche d'altération

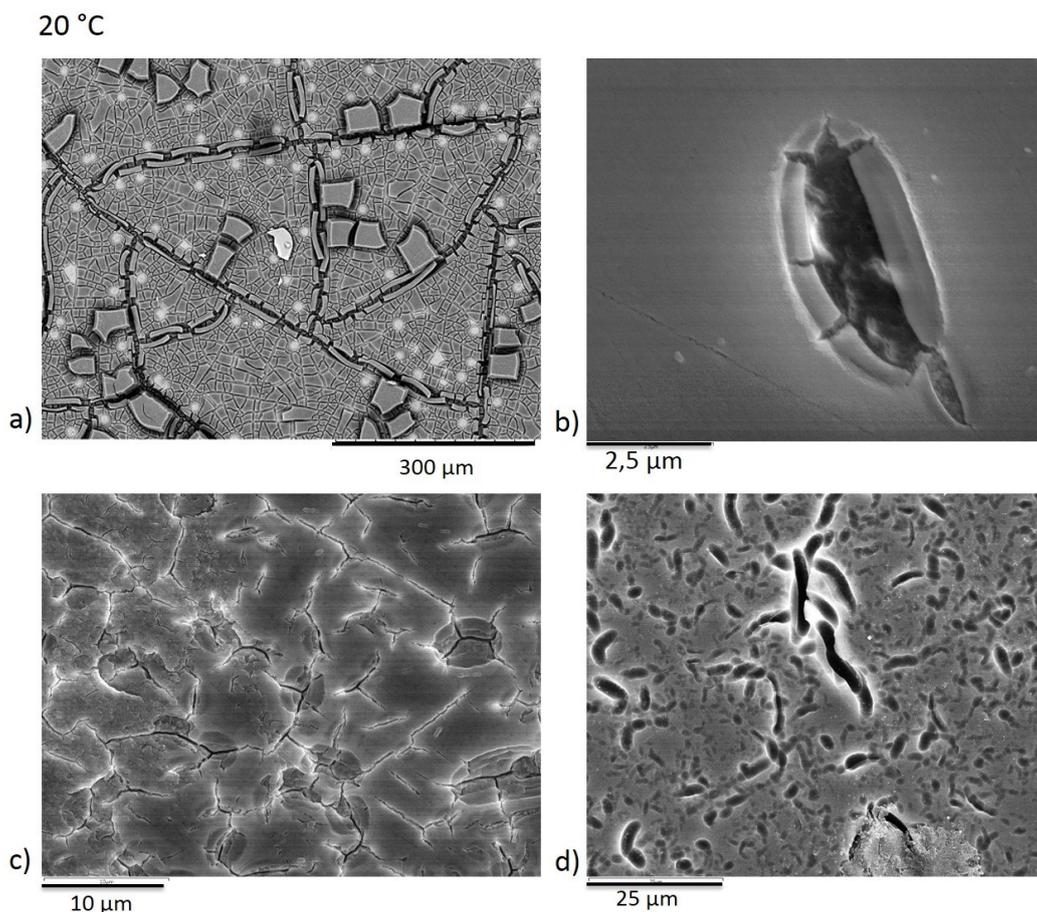
La caractérisation des couches altérées va principalement porter sur les verres vieillies à 20 et 70°C pour comparer deux « extrêmes » dans la plage de températures étudiée.



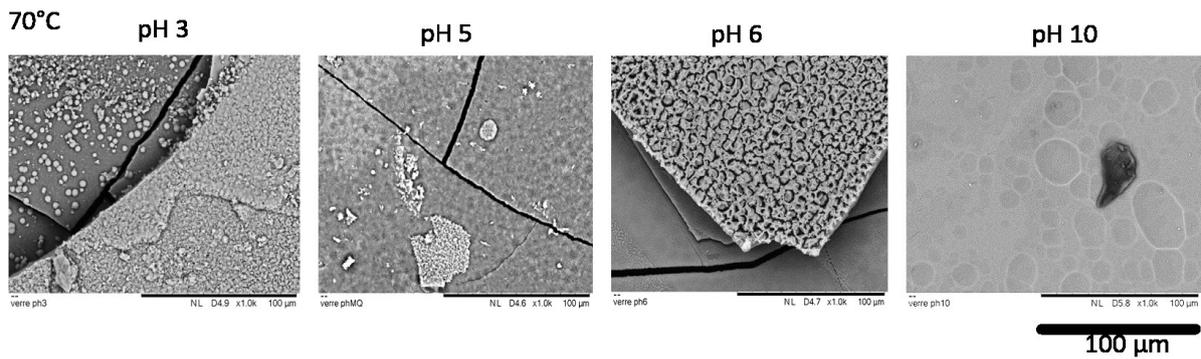
**Figure 32** | Photographies des surfaces des échantillons altérés à 20 et 70°C à pH 3, 5, 6 et 10 (pH donnés à température ambiante). Les échantillons mesurent 1,25 x 1,25 x 0,3 cm<sup>3</sup>. Les zones sombres sur 20pH5, 20pH10 et 70pH10 sont des bulles formées dans la masse du verre lors de sa synthèse. Les monolithes choisis pour les expériences étaient ceux contenant le minimum de bulles apparentes (voire aucune) affleurant à la surface.

Les échantillons présentent des dégradations plus importantes à 70°C qu'à 20°C pour différents pH (Fig. 32). A 70°C, la couche d'altération semble très épaisse et présente des pertes de matière importantes révélant des surfaces internes, notamment à pH 3. Seul le pH 10 ne présente pas le même degré de dégradation (Fig. 32). A 20°C, le verre altéré à pH 3 a une surface écaillée mais les trois autres pH montrent peu de modifications visibles à l'œil nu (Fig. 32).

L'observation des surfaces au MEB permet de confirmer la présence d'écailles de verre recouvrant la totalité de la surface de 20pH3 (Fig. 33a). La couche altérée est striée de canaux, séparée par des fissures denses et développées, très interconnectées, formant le même type de réseau qu'un sol aride. Différents plans sont visibles, laissant entrevoir la possibilité d'une couche d'altération constituée de sous-couches parallèles les unes des autres, avec éventuellement des pertes de matière et le départ de certaines couches les plus externes. Les écailles supérieures correspondent ainsi soit à une couche externe presque entièrement perdue, soit à des écailles décollées et déplacées lors de la découpe de l'échantillon. L'échantillon 20pH5 révèle une multitude de micro-pits ( $\sim 3 \mu\text{m}$  de large) dont les bords sont altérés (Fig. 33b). 20pH6 montre une surface hétérogène avec des zones altérées (Fig. 33c) alors que d'autres ne semblent pas l'être. Enfin, 20pH10 montre également des pits d'une taille similaire à ceux de 20pH5 mais avec des bords non altérés (Fig. 33d). A  $70^\circ\text{C}$ , et pH acide (70pH3, 70pH5, 70pH6), les échantillons présentent un très fort écaillage de la surface et une morphologie de l'altération semblant correspondre à des précipitations de phases secondaires (Fig. 34). En revanche, à pH 10, la surface montre uniquement de larges cratères non profonds.

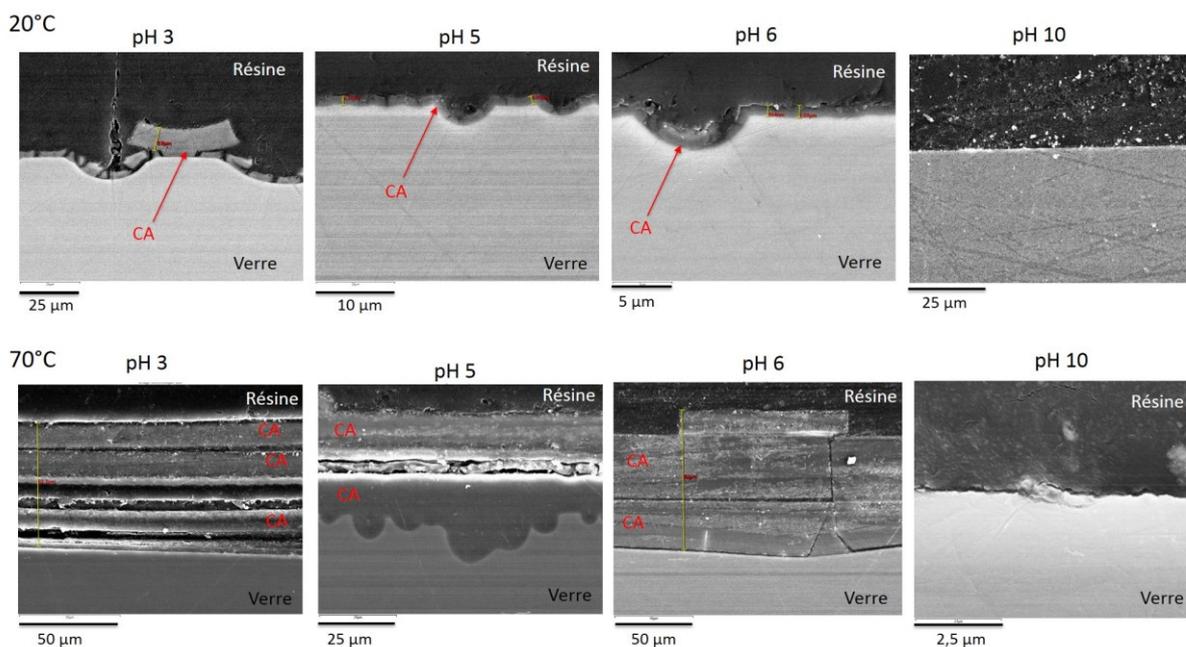


**Figure 33** | Images MEB-BSE des surfaces de a) 20pH3, b) 20pH5, c) 20pH6 et d) 20pH10 altérés 74 jours. a) 20pH3. Nous pouvons noter la présence de petites zones rondes claires disséminées sur toute la surface, dont la provenance n'est pas déterminée. b) Détail d'un pit de 20pH5. Ces bords sont altérés. c) Détail de la surface de 20pH6. d) Détail des pits recouvrant la surface de 20pH10.



**Figure 34** | Images au MEB-BSE des surfaces des verres altérés à 20 et 70°C à différents pH. L'échelle est identique pour toutes les images.

L'étude des coupes transversales est en accord avec l'étude des pertes de masse effectuée dans la partie précédente. Tout d'abord, la couche d'altération est plus épaisse pour les échantillons à 70°C qu'à 20°C (Tableau 16, Fig. 35) du fait de l'augmentation des vitesses d'altération avec la température. Ensuite, plus le pH est acide, plus les épaisseurs  $e$  d'altération sont importantes (Tableau 16). Il est utile de préciser que les épaisseurs d'altération de 70pH5 et 70pH6 sont plus élevées qu'à pH 3 à cause de la fissuration des réacteurs au cours de l'expérience. En effet, le pH acide a été maintenu par carbonatation de la solution altérante alors que la solution de 70pH3 était non tamponnée, entraînant l'augmentation progressive du pH, la diminution de l'interdiffusion et celle de la formation de la couche altérée. A pH 10 pour 20 et 70°C, aucune couche altérée n'est observable (Fig. 35), ni même pour 5 et 35°C (non montré). Ces résultats sont en accord avec la dissolution congruente qui prédomine en milieu basique. Si la solution n'est pas saturée en silicium, cette vitesse reste assez élevée et aucune couche d'altération ne se forme.



**Figure 35** | Images des coupes transversales au MEB-SE des mêmes verres. « CA » signifie Couche Altérée.

pH \ T	5°C gel	20°C gel	70°C gel	70°C totale
3	0,7	2,5	6,8	61,7
5	-	1,1	17,6	95,6
6	-	1,0	30,4	95,4
10	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

**Tableau 16** | Épaisseurs d'altération (en  $\mu\text{m}$ ) pour les échantillons altérés à plusieurs pH et températures. Les temps d'altération sont indiqués dans le tableau 12. Deux épaisseurs sont indiquées : celle du gel (moyenne) ainsi que l'épaisseur totale de la couche d'altération, phases secondaires comprises.

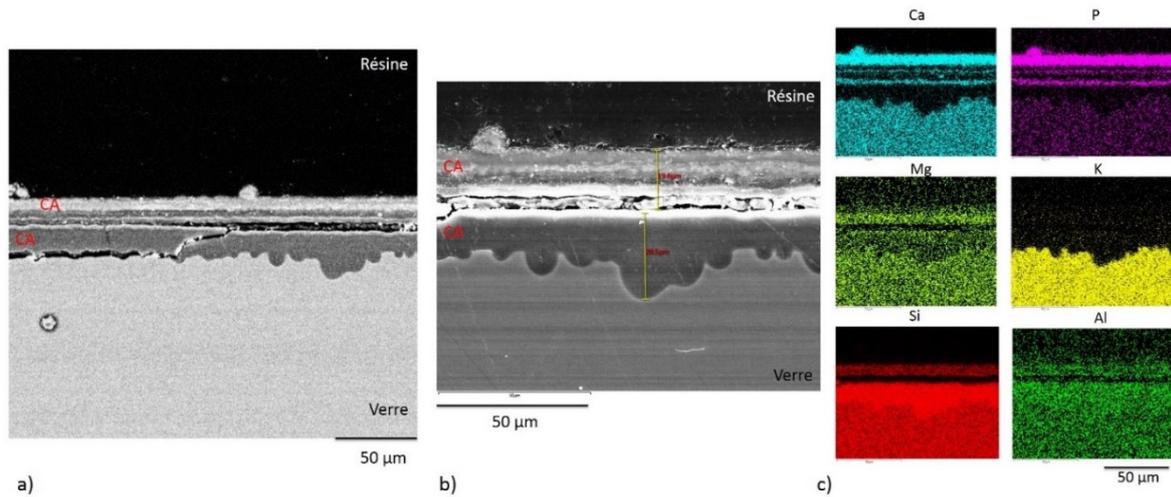
La composition des couches d'altération est résumée dans le tableau 17. Les résultats sont exprimés en pourcentages de masse d'oxydes (wt. %) et constituent des quantifications relatives normalisées à 100%. Les analyses montrent la présence d'un gel à l'interface avec le verre sain, présentant dans tous les cas une forte lixiviation du potassium ( $\text{K}_2\text{O}$   $\sim$  2 wt.% restant, Tableau 17). En revanche CaO reste relativement présent avec parfois plus de 10 wt. %. Sa rétention peut être causée par la sursaturation vis-à-vis de l'hydroxylapatite et de la calcite en solution pour certains échantillons (Tableau 13). L'aluminium et le fer sont insolubles et sont donc retenus, augmentant leur concentration relative (Tableau 17). Cela est en accord avec les  $\text{NL}_{\text{Al}}$  et  $\text{NL}_{\text{Fe}}$  très faibles (Fig. 29).

	wt. %	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
20°C - pH 3	$\mu$	0,3	1,0	10,9	<b>72,1</b>	1,6	<b>2,4</b>	<b>6,0</b>	1,0	4,8
	$\sigma$	0,1	0,3	0,4	0,4	0,7	1,0	0,4	0,1	1,2
20°C - pH 5	$\mu$	0,6	2,4	9,0	<b>60,5</b>	2,4	<b>9,0</b>	<b>10,0</b>	1,0	5,0
	$\sigma$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
20°C - pH 6	$\mu$	0,6	2,4	9,9	<b>61,1</b>	2,4	<b>8,2</b>	<b>9,7</b>	1,1	4,6
	$\sigma$	0,1	0,2	0,1	1,4	0,1	1,0	1,0	0,2	3,6
70°C - pH 3	$\mu$	0,2	5,1	6,5	<b>64,5</b>	3,5	<b>4,3</b>	<b>10,8</b>	2,0	3,1
	$\sigma$	0,2	6,3	2,1	4,6	3,0	4,6	4,5	1,4	0,6
70°C - pH 5	$\mu$	0,6	2,4	3,5	<b>78,9</b>	2,2	<b>4,5</b>	<b>5,3</b>	0,8	1,8
	$\sigma$	1,0	1,9	0,7	12,4	1,7	5,9	4,1	0,2	0,7
70°C - pH 6	$\mu$	0,1	2,3	7,0	<b>74,7</b>	4,8	<b>1,9</b>	<b>4,5</b>	1,3	3,5
	$\sigma$	0,1	4,2	3,0	8,3	3,2	0,5	1,8	0,7	1,2

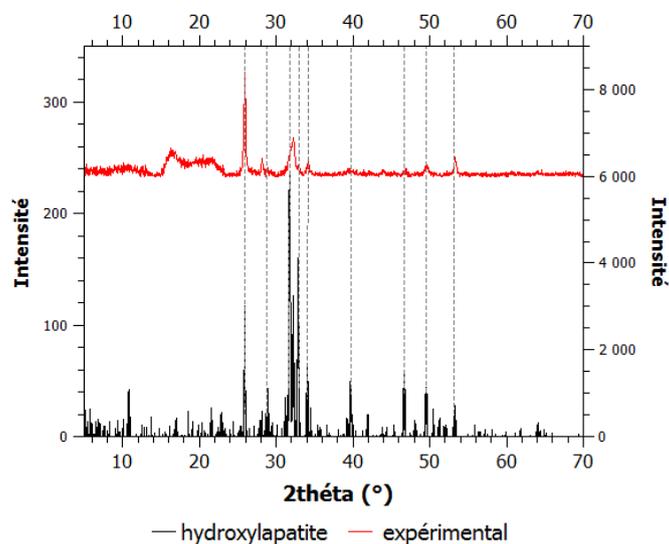
**Tableau 17** | Composition moyenne (en wt. %) des couches d'altération des verres altérés à 20 et 70°C à différents pH.

En milieu acide, le relâchement des cations alcalins et alcalino-terreux par interdiffusion est important et provoque la sursaturation en solution vis-à-vis de certaines phases, notamment en hydroxylapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) comme l'ont confirmé les simulations JCHESS (Tableau 13). Les analyses EDS montrent que les phases secondaires observées sur 20pH3, 20pH5 et 20pH6 sont composées principalement de calcium et de phosphore (Fig. 36), ce qui est en accord avec l'hydroxylapatite. Des analyses par DRX confirment la présence de cette phase (Fig. 37) et révèlent également une large zone où les pics ne sont pas définis (entre 12 et 24°, Fig. 37). Il est possible que l'hydroxylapatite ne soit pas entièrement cristallisée. Cette zone peut aussi correspondre à une

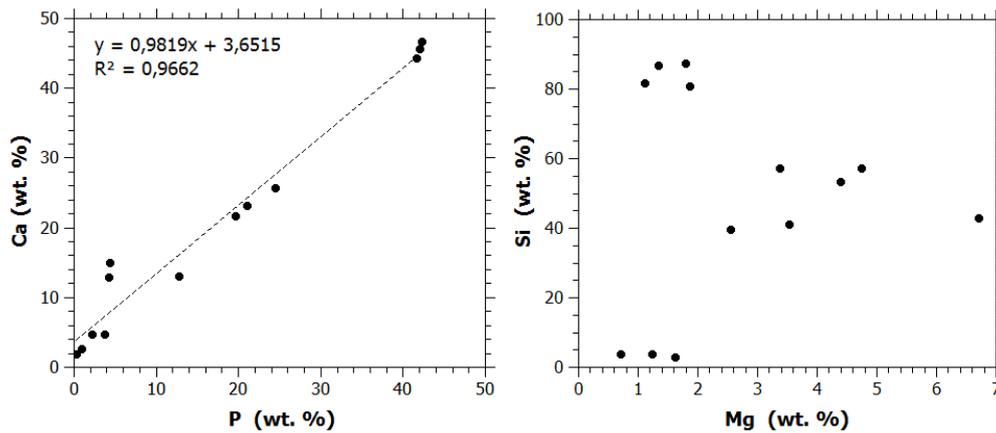
seconde phase, analysée par EDS. La figure 36c montre une couche enrichie en magnésium, silicium et aluminium, pouvant éventuellement être attribuée à des phyllosilicates de magnésium mal cristallisés mais cela n'a pu être caractérisé par analyses DRX et Raman. De plus, un test de corrélation positif est obtenu pour Ca et P (hydroxylapatite) mais il est négatif entre Si et Mg (Fig. 38). Enfin, la présence de calcite a été observée sur certains échantillons (comme 70pH5) en faible quantité.



**Figure 36** | Analyse MEB-EDS de 70pH5. a) Image MEB-BSE de la couche d'altération, b) Zone d'analyse des cartographies EDS en c).



**Figure 37** | Diffractogramme expérimental et diffractogramme référence de l'hydroxylapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (par DRX).



**Figure 38** | Test de corrélation entre Ca et P d'une part et Si et Mg d'autre part pour la couche altérée de l'échantillon 70pH5 (en wt. %).

### En conclusion

La caractérisation de la couche d'altération a permis de confirmer l'étude des pertes de masse des éléments en solution. En effet, les échantillons présentant une dissolution incongruente ont développé des couches d'altération alors que les échantillons soumis à des pH supérieurs à 9~10 ne présentent qu'un mécanisme de dissolution congruente (en milieu non saturé en silicium) et aucune couche altérée n'est observée à leur surface. Cela confirme que l'interdiffusion est un mécanisme clé dans le développement de la couche d'altération en surface du verre avec la formation d'une couche de verre hydraté sur laquelle peuvent se produire des réactions d'hydrolyse /condensation. Par ailleurs, cette étude a mis en évidence le développement de plusieurs phases secondaires : l'hydroxyapatite, la calcite et des éventuels phyllosilicates. Il sera par la suite important de comparer ces résultats en milieu immergé continu avec le milieu réel atmosphérique où les épisodes de pluie sont épisodiques.

---

## VII. Etude complémentaire : impact de la rugosité

---

Dans la littérature, il est assez fréquent de retrouver la rugosité parmi les facteurs intrinsèques importants car elle peut augmenter la surface réactive du verre. De même, il est courant que l'hypothèse d'une rugosité locale de surface donne lieu à des morphologies particulières d'altération telles que le pitting du fait de la rétention d'eau dans les aspérités. Le non-renouvellement de la solution crée alors une augmentation rapide du pH et ainsi une accélération de la vitesse de dissolution en milieu basique (pour le cas observé des verres ayant une dépendance de la dissolution au pH en « U »).

Or, nous avons constaté dans les parties précédentes que la dissolution d'un verre de vitrail médiéval présente une dépendance au pH très faible (paramètre  $n = 0,051$ ). Ainsi, l'augmentation du pH dans la rugosité de surface (rayures, impacts ou autres) provoque bien une modification locale du mécanisme majoritaire : la dissolution devient prépondérante (si le pH initial était plutôt acide à neutre), mais la vitesse de ce mécanisme demeure quasiment constante.

Cette étude annexe a donc pour objectif l'évaluation de l'impact de la rugosité sur l'altération d'un verre type médiéval. Des verres modèles possédant trois niveaux de rugosité de surface ont été utilisés : un échantillon considéré comme entièrement lisse (poli au quart de micromètre), un deuxième avec une rugosité intermédiaire (dépoli au moyen d'un disque de polissage au grade P800) et le troisième possédant une forte rugosité (dépoli au disque de grade P80). Les échantillons ont été immergés en condition statique durant 6 mois dans de l'eau pure au pH non tamponné à 30°C et des caractérisations ont été réalisées à plusieurs échéances ( $t = 0, 1, 3$  et 6 mois).

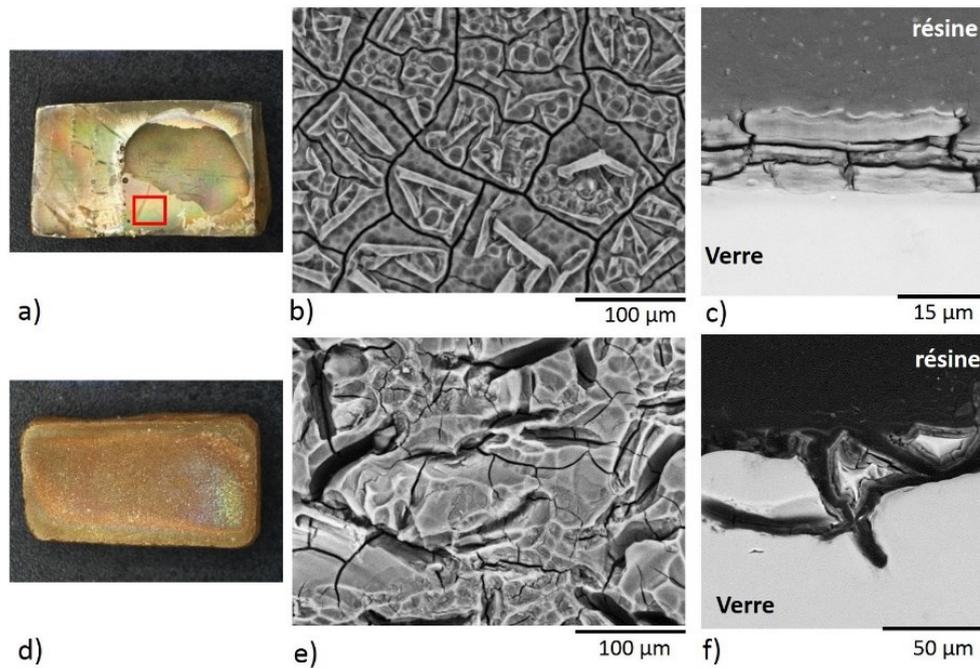
Cette étude vise à évaluer :

- L'évolution de la rugosité des surfaces au cours de l'altération (quantification par microscopie interférométrique)
- La formation, la morphologie et la composition des couches d'altération en fonction de la rugosité initiale (observations par microscopie optique, électronique, quantification des oxydes par MEB-EDS)
- L'impact de la rugosité initiale sur la surface réactive du verre (calcul des surfaces réactives à partir des  $NL_{Si}$  mesurées par ICP-AES)

Cette étude a fait l'objet d'une publication dans le Journal of Non-Crystalline Solids. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous et l'article est placé en Annexe 3.

La morphologie de l'altération du verre est grandement dépendante de la rugosité initiale du verre. En revanche, celle-ci n'a qu'un faible impact sur la surface réactive et donc sur les pertes de masse

du verre. La figure 39 présente une comparaison entre l'échantillon lisse et l'échantillon rugueux en fin d'expérience (6 mois).

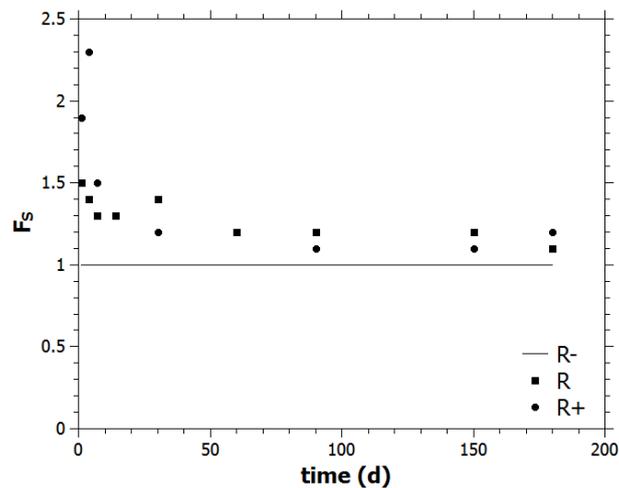


**Figure 39** | Comparaison des états d'altération après 6 mois d'immersion dans l'eau pure à 30°C pour l'échantillon initialement lisse (a, b, c) et l'échantillon à très forte rugosité initiale (d, e, f). (a et d) Photographies de la surface des échantillons, (b, e) Images MEB-BSE des surfaces. Le carré rouge sur a) localise la prise de vue de b). (c, f) Images MEB-SE des coupes transversales.

La couche d'altération des échantillons lisses est continue, composée de sous-couches parallèles entre elles et se détachant par écailles (Fig. 39c). Les mesures de rugosité de surface montrent que celle-ci augmente linéairement avec le développement de la couche en surface du verre, jusqu'à, semble-t-il, un seuil de développement textural maximal de la couche altérée. Les pertes de matière (écaillage, Fig. 39a) révèlent des zones internes non saines, mais possédant un degré d'altération plus faible que les sous-couches supérieures (d'après les analyses de composition par EDS).

A l'inverse, les échantillons initialement rugueux ont une rugosité qui augmente significativement dans un premier temps, pour ensuite diminuer et se stabiliser, ce qui est cohérent avec les images MEB qui démontrent que les aspérités sont particulièrement creusées au début de l'altération, avant le développement de la couche d'altération. Celle-ci est discontinue, d'épaisseur variable dépendant des aspérités (Fig. 39f), hétérogène en composition et présente des précipitations de phases secondaires dues à la rapide saturation par manque de renouvellement de la solution. Il n'y a pas de pertes de matière par écaillage à cause de la morphologie discontinue de la couche altérée (Fig. 39f).

Puisque l'augmentation locale du pH ne mène pas à une accélération de la vitesse de dissolution, nous pouvons partir du principe que la vitesse de dissolution du verre est la même pour les trois types de rugosité initiale. L'équation des pertes de masse normalisées (Chap.1, Eq.2) permet de recalculer les surfaces réactives à tout moment de l'altération. La figure 41 présente l'évolution du facteur correcteur de rugosité calculé à partir de la relation  $\frac{[Si]_{R-} V_{R-}}{S_{geo} x_{Si}} = \frac{[Si]_{R+} V_{R+}}{F_s S_{geo} x_{Si}}$  avec R- l'échantillon lisse et R+ l'échantillon à très forte rugosité initiale. Les résultats démontrent que durant la première semaine, la surface réactive de l'échantillon le plus rugueux est environ le double de celle de l'échantillon lisse (dont la surface réactive correspond à la surface géométrique), mais que cette différence s'amenuise très rapidement avec une surface réactive se stabilisant à une valeur proche de celle de l'échantillon sans aspérité (Fig. 40). Ainsi, à long terme, il est possible de considérer la surface réactive d'un échantillon rugueux comme étant égale à la surface géométrique.



**Figure 40** | Evolution du facteur correctif de rugosité  $F_s$  en fonction du temps. R- est l'échantillon initialement lisse, R est l'échantillon intermédiaire et R+ est l'échantillon à très forte rugosité initiale.

---

## VIII. Discussion sur l'altération en milieu saturé

---

Ce chapitre sur l'altération des verres en milieu saturé nous a permis d'étudier les aspects cinétiques et mécanistiques de l'altération avec la détermination des lois de vitesse pour les deux mécanismes opérant : l'interdiffusion et la dissolution. Il est possible de discuter les paramètres  $n$ ,  $k_0$ ,  $D_0$  et  $Ea$  pour les deux lois et de comparer avec les valeurs issues de la littérature sur le même type de verre d'une part et sur d'autres compositions d'autre part.

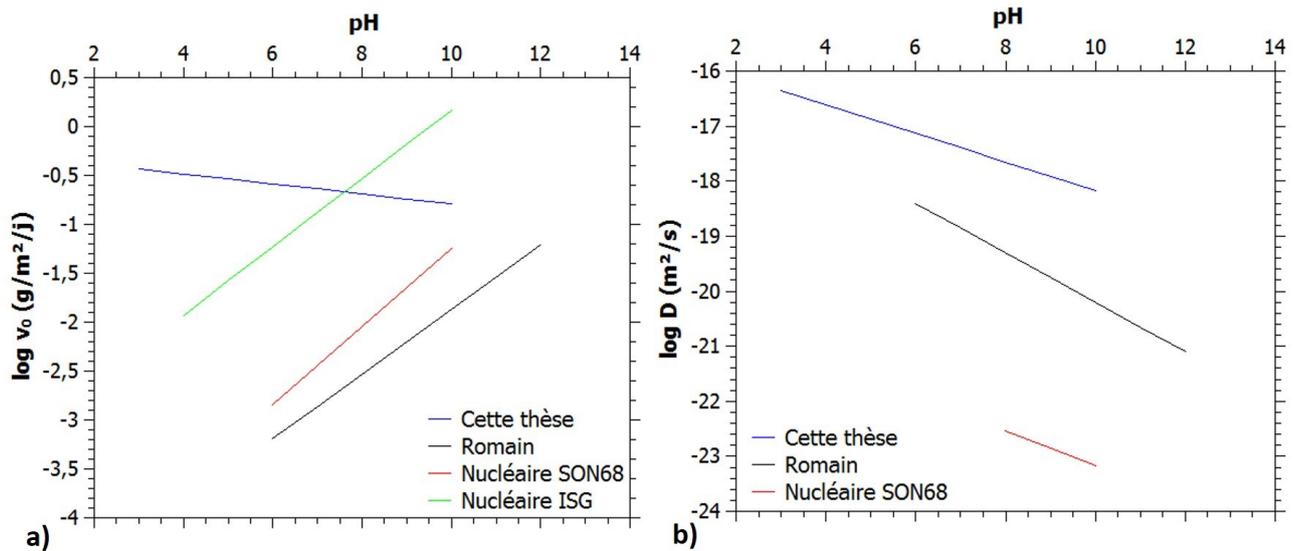
- A notre connaissance, seul Sterpenich (1998) a réalisé des expériences de vieillissement en milieu immergé sur des verres modèles de composition similaire au verre SG3 de cette thèse (52 wt.% SiO<sub>2</sub>, 15 wt. % CaO, 15 wt. % K<sub>2</sub>O) qui ont permis de mesurer les vitesses de dissolution à plusieurs pH et températures, offrant une comparaison avec nos données.
- Le tableau 18 présente un récapitulatif de différentes études concernant d'autres types de verres (Guy et Schott, 1989 ; Advocat et al. 1990 ; Chave et al. 2007 ; Verney-Carron, 2008 ; Inagaki et al. 2013). Toutes les valeurs des paramètres  $n$ ,  $Ea$ ,  $k_0$  et  $D_0$  sont directement issues des publications, sauf dans le cas d'Inagaki et al. (2013). Pour ces derniers, les valeurs de vitesse de dissolution du verre ont été fournies dans l'article puis un ajustement des paramètres a été réalisé à l'aide du logiciel Matlab sur 16 valeurs de  $v_0$  à plusieurs T et pH, donnant un coefficient de détermination **R<sup>2</sup> = 0,991**. Afin de mieux discerner les différences de vitesse entre les compositions de verre, il est possible d'utiliser les paramètres  $n$ ,  $Ea$  et  $k_0$  de chaque auteur pour tracer l'évolution de la vitesse de dissolution des verres en fonction du pH, représenté sur la figure 41a.

Publication	Cette thèse	Verney-Carron, 2008	Chave et al., 2007	Advocat et al., 1990	Inagaki et al., 2013	Guy et Schott, 1989	Gislason et Oelkers, 2003	
Type de verre	modèle SG3 verre de vitrail	modèle archéologique	Verre nucléaire SON68	Verre nucléaire SON68	Verre nucléaire ISG	Verre basaltique	Verre basaltique	
Principaux éléments (wt. %)	51% SiO <sub>2</sub>	70% SiO <sub>2</sub>	45% SiO <sub>2</sub>	45% SiO <sub>2</sub>	56% SiO <sub>2</sub>	54% SiO <sub>2</sub>	48% SiO <sub>2</sub>	
	19% K <sub>2</sub> O	19% Na <sub>2</sub> O	14%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14 %MgO	14 %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	17% CaO	5% CaO	10%Na <sub>2</sub> O	10%Na <sub>2</sub> O	12% Na <sub>2</sub> O	13 % CaO	12% CaO	
gamme de pH	3 à 10	6 à 12	8 à 10	6 à 10	4 à 10	1 à 11	1 à 11	
gamme de T	5 à 70°C	15 à 90°C	30 à 90°C	25 à 100°C	25 à 90°C	50 à 200°C	6 à 300°C	
Dissolution	<i>n</i>	0,051	-0,33	-	-0,4	-0,35	-0,72 à 50°C -0,06 à 200°C	0,33 (pour (a <sup>3</sup> (H <sup>+</sup> )/a(Al <sup>3+</sup> )))
	<i>k<sub>0</sub></i>	4,40 x 10 <sup>6</sup>	5,79 x 10 <sup>9</sup>	-	1,20 x 10 <sup>8</sup>	8,70 x 10 <sup>8</sup>	-	6,08 x 10 <sup>4</sup>
	<i>Ea</i>	39,5	85,2	-	-	70	59	25,5
Phase siliceuse	SiO <sub>2</sub> (am)	Cristobalite β	-	-	-	-	-	
Interdiffusion	<i>n</i>	0,26	0,45	-0,32 (pour [OH <sup>-</sup> ])	-	-	-	-
	<i>D<sub>0</sub></i>	2,90 x 10 <sup>-10</sup>	7,30 x 10 <sup>-3</sup>	2,21 x 10 <sup>-11</sup>	-	-	-	-
	<i>Ea</i>	35	78,7	85,3	-	-	-	-

**Tableau 18** | Paramètres des lois de vitesse de dissolution et d'interdiffusion pour les études d'Advocat et al. (1990) ; Chave et al. (2007) ; Gislason et Oelkers (2003) ; Guy et Schott (1989) ; Inagaki et al. (2013) et Verney-Carron (2008) sur différents types de verres. Les paramètres d'Inagaki et al. (2013) ne proviennent pas de la publication mais ont été ajustés au moyen du logiciel Matlab à partir des données de vitesse fournies dans l'article.

T est la température (en °C), *n* est le paramètre de dépendance au pH (s.u), *Ea* est l'énergie d'activation (en kJ/mol), *k<sub>0</sub>* est la constante cinétique comprenant la constante pré-exponentielle de la loi d'Arrhenius (en g/m<sup>2</sup>/j) et *D<sub>0</sub>* est la constante de diffusion (en m<sup>2</sup>/s).

Le paramètre *n* de la loi d'interdiffusion de Chave et al. (2007) est relatif à [OH<sup>-</sup>] et non [H<sup>+</sup>]. Le paramètre *n* de la loi de dissolution de Guy et Schott (1989) décroît avec une T croissante. Celui de Gislason et Oelkers, (2003) est relatif au rapport des activités de H<sup>+</sup> et Al<sup>3+</sup>.



**Figure 41** | Application des lois de vitesse de dissolution et d'interdiffusion pour différentes compositions de verre : a) Logarithme de la vitesse initiale de dissolution en fonction du pH d'après les lois de vitesse des études de cette thèse, d'Advocat et al. (1990) (verre nucléaire SON68), d'Inagaki et al. (2013) (verre nucléaire ISG) et de Verney-Carron (2008) (verre romain). Calcul réalisé à 25°C. b) Logarithme de la diffusion de K (cette thèse), de Na (Verney-Carron, 2008) (verre romain) et de B (Chave et al. 2007) (verre nucléaire SON68). Calcul réalisé à 30°C.

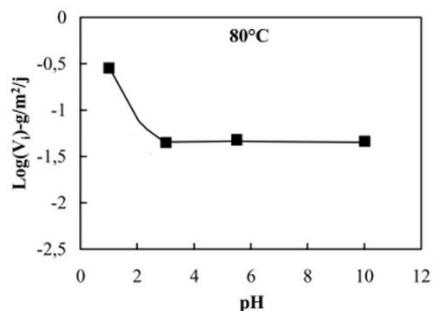
## A. Loi de dissolution

La figure 41a permet de comparer les vitesses initiales de dissolution entre les compositions de verre. Le verre SG3 possède la plus grande vitesse de dissolution initiale mais est dépassé par le verre nucléaire ISG à partir de pH 6 (étude d'Inagaki et al. 2013). Le verre à la plus faible vitesse de dissolution est le verre romain étudié par Verney-Carron (2008) (Fig. 41a). Les constantes cinétiques  $k_0$  sont proches pour les études d'Advocat et al. (1990) et d'Inagaki et al. (2013) sur deux verres nucléaires (SON68 et ISG respectivement). Le verre romain possède une constante cinétique  $k_0$  dix fois plus grande que ceux-ci et le verre médiéval dix fois plus faible (Tableau 18). Les études de Guy et Schott (1989) (donnée manquante) et Gislason et Oelkers (2003) (loi de vitesse légèrement différente prenant en compte l'activité d'Al<sup>3+</sup>) ne sont pas représentées sur la figure.

### 1. Dépendance au pH

Contrairement au verre Si-K-Ca SG3, la dépendance de la dissolution au pH des verres silicatés suit généralement une loi en « U » avec des valeurs minimales de  $v_0$  à des pH compris entre 4 et 8 (Chap. 1 §IV.C) (Advocat et al., 1990 ; Chave et al., 2007 ; Inagaki et al., 2013 pour les verres nucléaires, Verney-Carron, 2008 pour des verres romains, Gislason et Oelkers, 2003 sur des verres basaltiques). Cela implique l'utilisation de lois cinétique de dissolution sur une gamme restreinte de pH allant généralement de 6 à 10-12. Les coefficients  $n$  explicitant la dépendance au pH sont négatifs et élevés (entre -0,33 et -0,40) par rapport à la valeur mesurée dans cette thèse (Tableau 18). Ces termes négatifs sont expliqués par l'augmentation de la vitesse de dissolution lorsque le pH augmente lorsque dans cette thèse, il est observé une décroissance faible de la dissolution sur la gamme étudiée (3 à 11), donnant un  $n$  très faible (0,051) mais positif (Fig. 41a).

Sterpenich (1998) avait déjà observé sur le même type de verre médiéval cette dépendance faible de la vitesse de dissolution à partir de pH 3 (Fig. 42) mais le manque de données ne permet malheureusement pas la détermination du paramètre  $n$  pour comparaison avec notre valeur.



**Figure 42** | Logarithme de la vitesse de dissolution (en g/m<sup>2</sup>/j) du verre modèle Si-K-Ca de l'étude de Sterpenich (1998). La figure est tirée de Sterpenich (1998).

En dehors de l'étude de Sterpenich (1998) sur les verres Si-K-Ca, certaines études sur d'autres compositions de verre relatent cette faible dépendance sur toute la gamme de pH. L'étude de Mascaraque et al. (2017) montre que les verres possédant le plus grand nombre de contraintes topologiques par atome ( $n_c$ ) sont les plus résistants à la dissolution. Chaque contrainte agit comme un ressort. Les verres avec un faible  $n_c$  présentent des modes de déformation interne qui sont caractérisés par de faibles barrières énergétiques permettant aux molécules d'eau d'attaquer facilement le réseau. A l'inverse, les contraintes élevées maintiennent le réseau de formateurs empêchant les molécules d'eau de l'hydrolyser (Mascaraque et al., 2017). Il serait intéressant de calculer le nombre de contraintes du verre SG3 pour confirmer la théorie des auteurs, mais l'application de leur modèle nécessite des informations structurales du verre qui n'ont pas été évaluées dans le cadre de cette thèse.

Par ailleurs, l'altération d'un verre peut être contrôlée par des réactions de surface ou par un processus de diffusion correspondant au transport des espèces dissoutes en dehors de l'interface liquide/solide. Guy et Schott (1989) montrent sur des verres basaltiques que les réactions de surface régissent l'altération entre les pH  $\sim 3$  à  $\sim 9$  alors que le processus de diffusion interfaciale se situe à pH  $< 2$  et  $> 11$ . Entre les deux se trouve une altération contrôlée par des effets mixtes (Fig. 9b, Chap. 1 §IV. C).

## 2. Dépendance à l'énergie d'activation

D'après Lasaga (1981), la détermination de l'énergie d'activation peut constituer une méthode indiquant les mécanismes contrôlant l'altération du verre. En effet, les énergies d'activation attendues pour la dissolution d'un minéral silicaté se situent entre 50 et 80 kJ/mol lorsque la vitesse de réaction est contrôlée par les réactions de surface. En revanche, des valeurs de l'ordre de  $\sim 20$  kJ/mol sont interprétées comme reflétant des processus de diffusion entre l'interface réactive et le volume total de solution.

Guy et Schott (1989) relèvent des  $E_a$  d'environ 10 kJ/mol pour les processus de diffusion et entre 15 et 50 kJ/mol pour des processus mixtes. La littérature rapporte des valeurs d' $E_a$  de la dissolution du silicium amorphe  $\text{SiO}_2(\text{am})$  de 61-65 kJ/mol (entre 0 et 300°C, Rimstidt et Barnes, 1980) correspondant à un processus contrôlé par des réactions de surface. Ces valeurs peuvent être plus basses pour d'autres minéraux silicatés, comme pour l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (« pôle » calcique des feldspaths plagioclases dont l'albite est le « pôle » sodique) qui possède une énergie d'activation de 35 kJ/mol (Fleer, 1982). Casey et Sposito (1992) observent que les énergies d'activation varient en fonction du pH, interprété comme évoluant en fonction des charges de surface (cf. Guy et Schott, 1989).

Pour le verre SG3, les énergies d'activation de dissolution déterminées à chaque pH sont de 48 kJ/mol à pH 3, 43 kJ/mol à pH 5, 44 kJ/mol à pH 6 et 53 kJ/mol à pH 10 (Tableau 8, ce chapitre §II.B). Ces données sont confirmées par l'étude de Sterpenich (1998) qui mesure sur des verres de vitraux des valeurs d' $E_a$  au stade de vitesse initiale de 54 kJ/mol à pH 5 et de 47 kJ/mol à pH 10. L'ajustement de notre loi de vitesse donne une énergie d'activation globale de la dissolution (indépendante du pH) de 39,5 kJ/mol. D'après Guy et Schott 1989, l'altération du verre SG3 est contrôlée par des processus mixtes entre réactions de surface et diffusion.

Dans l'étude de Mascaraque et al. (2017), les auteurs corrélaient les nombres de contraintes  $n_c$  avec les énergies d'activation mesurées lors des expériences de dissolution de différents types de verre. Ils observent que les verres possédant une faible dépendance au pH sont les verres les plus contraints qui sont également ceux présentant les énergies d'activation les plus élevées. En effet, un  $n_c = 3,59$  correspond à une  $E_a = 76,9$  kJ/mol et une dépendance au pH faible alors qu'un  $n_c = 2,76$  correspond à une  $E_a = 58,4$  kJ/mol et présente une tendance de  $v_0$  en « U ». Appliqués au verre SG3, ces résultats ne sont pourtant pas cohérents : la faible dépendance au pH de  $v_0$  devrait être associée à une grande énergie d'activation, ce qui n'est pas le cas. Néanmoins, les compositions des verres utilisés par les auteurs sont simplifiées ; il est possible que de forts effets de composition, notamment des alcalins et alcalino-terreux, entrent en jeu et diminuent les énergies d'activation par l'action de l'interdiffusion.

### 3. Chute de vitesse et affinité chimique

Actuellement, des auteurs tels que Fournier (2015) et Frugier et al. (2008b, 2009) modélisent l'altération du verre nucléaire SON68 en milieu basique à l'aide du logiciel HYTEC<sup>13</sup> et d'un modèle dénommé GRAAL (Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer). Les auteurs utilisent les lois de vitesse déterminées par Chave et al. (2007) et considèrent l'altération telle que : 1) action de l'interdiffusion 2) formation de la couche d'altération puis 3) dissolution de la couche d'altération. La phase silicatée relative

<sup>13</sup> Le logiciel HYTEC sera utilisé et détaillé dans le chapitre 6.

au terme d'affinité chimique (et à la dissolution de la couche altérée donc) est la couche de verre altérée elle-même. Dans des versions antérieures, la phase considérée était la calcédoine. Verney-Carron (2008) a également modélisé l'altération d'un verre archéologique en utilisant le logiciel HYTEC et la phase silicatée utilisée contrôlant l'affinité chimique est la cristobalite  $\beta$ . Dans notre cas, nous avons observé que la phase silicatée convenant le mieux à l'ajustement de l'évolution des pertes de masse du silicium au cours du temps est la silice amorphe. En effet, le silicium est le formateur de réseau majoritaire (seulement quelques % d'oxydes de fer et d'aluminium dans la composition) et la phase évaluée pour l'affinité chimique peut se rapporter à une phase simple de silice. Pour d'autres types de verre, l'aluminium et le zinc étant insolubles, ces éléments plus concentrés peuvent diminuer la solubilité globale du matériau et complexifier la composition de la couche altérée, qui ne peut alors plus s'apparenter à une simple phase  $\text{SiO}_2$ .

### B. Loi de l'interdiffusion

La loi de vitesse de l'interdiffusion a été évaluée dans les études de Verney-Carron (2008) sur le verre romain et de Chave et al. (2007) sur le verre nucléaire SON68. La figure 41b présente la diffusion d'éléments lixiviés (K, Na et B) pour les différentes études (fonction de la composition des verres). Sans surprise, le verre SG3 montre la plus forte vitesse de diffusion et le verre nucléaire, la plus faible. Cela est cohérent avec la forte teneur en modificateurs et la dépolymérisation du verre SG3. Les pentes sont très proches pour les verres SG3 et nucléaire alors que le verre romain possède une pente plus abrupte illustrant une décroissance plus rapide de la vitesse d'interdiffusion avec l'augmentation du pH. Ces résultats sont sans doute liés à la composition des verres puisque les verres SG3 et SON68 sont tous deux composés de 45-50 wt. %  $\text{SiO}_2$  alors que le verre romain en est constitué de 70 wt. %. Enfin, l'énergie d'activation de l'interdiffusion est très similaire à celle de la dissolution et ce pour les différentes compositions de verre, ce qui indique que les deux mécanismes sont régis par des processus similaires (réaction de surface, diffusion interfaciale, processus mixte).

### C. Du milieu immergé à la pluie réelle

Les expériences de laboratoire se sont déroulées en utilisant de l'eau pure avec des ajouts de  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$  pour atteindre les pH souhaités. Dans le milieu atmosphérique, les pluies sont constituées d'un grand nombre d'espèces dont les majeures sont  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Il a été démontré que la composition de la solution joue un rôle dans la vitesse d'altération des verres nucléaires, dans la formation et la composition de la couche d'altération ainsi que dans la nature des phases secondaires précipitées (Aréna et al., 2018). Par exemple, le calcium, en tant que compensateur de charges, réduit l'altération du verre par l'effet de son incorporation au sein du gel, le densifiant et lui procurant alors dans certains cas un caractère passivant (Chave et al., 2011 ; Collin, 2018). Le magnésium peut également avoir le même comportement (Thien et al., 2012). En supplément, la précipitation de phases secondaires à partir des espèces présentes en solution peut consommer les éléments du gel et conduire à sa déstabilisation et à une reprise d'altération (Rebiscoul et al., 2005).

Sur les verres de vitraux, seule Gentaz (2011) a effectué des expériences d'altération de verres modèles Si-K-Ca pour comparer les vitesses de dissolution en eau pure et en eau de pluie synthétique. Les verres ont été soumis à des cycles lessivage/séchage sur plusieurs jours. Les résultats montrent que la différence de vitesse n'est pas très marquée entre les deux types de solution altérante. Les ions contenus dans la pluie ne jouent donc pas de rôle dans la vitesse de dissolution du verre. Il est possible que leur faible concentration soit à l'origine de leur faible impact. **Les lois de vitesse d'altération déterminées en eau pure peuvent donc être utilisées pour simuler l'altération du verre en eau de pluie.**

La valeur de vitesse moyenne de dissolution de Gentaz (2011) est de  $0,57 \text{ g/m}^2/\text{j}$ . Pour SG3, la loi de vitesse de dissolution indique  $0,20 \text{ g/m}^2/\text{j}$  pour un pH 6,8 et une température de  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  (dans les mêmes conditions). De ce fait, en milieu immergé, le verre SG3 semble moins altérable avec un écart de 65%, ce qui s'explique par les différences de composition, notamment la plus forte teneur en  $\text{K}_2\text{O}$  (25 wt.% contre 19 wt.% pour SG3) et l'absence de Na, Fe et Mn. La composition exacte du verre de Gentaz est décrite Annexe 1.

---

## Conclusion

---

Ce chapitre a permis d'étudier les aspects cinétiques et mécanistiques de l'altération d'un verre de vitrail en contact avec l'eau liquide. Les résultats montrent que l'altération du verre SG3 est largement contrôlée par le mécanisme d'interdiffusion de pH 3 à 8. A pH 10, la dissolution devient prépondérante tant que le milieu est non saturé en silicium. Les lois cinétiques correspondantes ont pu être déterminées. Ces lois seront utilisées dans la modélisation de l'altération d'un verre de vitrail en contact avec la pluie. Les couches altérées développées en surface des verres lors des expériences ont été caractérisées et les phases secondaires formées sont majoritairement de la calcite et de l'hydroxylapatite.

**Maintenant que nous connaissons les mécanismes et les cinétiques d'altération dans un milieu saturé en eau, le chapitre suivant porte sur l'étude de l'altération du verre modèle SG3 en milieu insaturé en eau de manière à évaluer l'impact de l'humidité relative ainsi que la température sur les mécanismes et les cinétiques associées dans ces conditions.**



# Chapitre 4

## Etude de l'altération en milieu insaturé

---

*"Il était comme un de ces voyageurs qui s'attarde dans les auberges,  
en oubliant que le but du voyage n'est pas l'auberge."*

Le Roi se meurt, Ionesco

---

# I. Introduction

---

Les pluies étant épisodiques, les verres de vitraux en milieu atmosphérique sont soumis la majeure partie du temps à des conditions insaturées. L'agent d'altération est toujours l'eau mais elle se trouve à l'état gazeux. Les interactions diffèrent donc du milieu liquide puisque le verre est en contact avec les molécules d'eau suivant des processus d'adsorption qui dépendent de l'humidité relative (HR). Dans le milieu réel, l'HR évolue quotidiennement, hebdomadairement et saisonnièrement. D'après les valeurs mesurées pendant quatre ans par Gentaz (2011) sur un site d'exposition parisien (Église Saint-Eustache), la moyenne annuelle de l'humidité relative est de 70 %. En période hivernale, l'humidité relative moyenne parisienne est d'environ 83 % et en période estivale d'environ 45 %. Les extrema annuels sont de 32 %HR pour la limite basse et de 97 %HR pour la limite haute. Ainsi dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi une gamme étendue d'humidité relative entre 25 et 100 %. Pour la température, Gentaz 2011 relève une valeur moyenne annuelle de 12°C. Les moyennes journalières se situent entre -1°C et 25°C, avec des températures ponctuelles extrêmes allant de -8°C à 40°C. Dans le cadre de nos recherches, nous avons retenu deux valeurs de températures : 20 et 50°C. La première pour se rapprocher de conditions réalistes et la seconde pour accélérer les processus. En effet, nous verrons que l'altération en milieu insaturé est très lente par rapport au milieu immergé. Dans cette partie, les échantillons seront nommés sous la forme « température – temps – HR ». Ainsi, l'échantillon ayant passé 4 mois à 50°C à 95 %HR sera désigné par « 50-4m95% » dans le texte.

## II. Paramètres expérimentaux

Les expériences ont été menées sur le verre modèle SG3 sous forme de monolithe placé en chambre de simulation atmosphérique où la température et l'humidité relative sont contrôlées. Les monolithes des verres modèles SG3 utilisés étaient des pastilles entières de  $2,5 \times 2,5 \times 0,3 \text{ cm}^3$  découpées avant exposition, en quatre ou en huit morceaux en fonction des expériences, de manière à ne pas déstabiliser la couche altérée une fois formée.

20°C	40 %HR	70 %HR	85 %HR	90 %HR	cycle 25/90 %HR
3 mois	✓ D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	✓ D <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	-	✓ D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	✓ D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O
9 mois	✓ D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	✓ D <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	-	✓ D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	✓ D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O
15mois	-	-	-	✓ D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	-
50°C	55 %HR	76 %HR	83 %HR	95 %HR	
4 mois	✓ H <sub>2</sub> O	✓ H <sub>2</sub> O	✓ H <sub>2</sub> O	✓ H <sub>2</sub> O	

**Tableau 19** | Récapitulatif des conditions d'exposition. Le type d'eau utilisée est indiqué entre parenthèse. La dénomination H<sub>2</sub>O correspond à l'eau classique constituée de <sup>1</sup>H et <sup>16</sup>O.

Les enceintes climatiques sont constituées des boîtes hermétiques possédant en leur fond un bac contenant de l'eau dans laquelle sont dissous des sels hygroscopiques jusqu'à saturation. Le montage et les sels associés à chaque T et HR sont détaillés dans le chapitre 2 §III.B. L'eau utilisée était composée de H<sub>2</sub>O pour les expériences à 50°C ou d'eau enrichie en isotopes : D<sub>2</sub><sup>18</sup>O (10% H<sub>2</sub><sup>18</sup>O + 90% D<sub>2</sub><sup>16</sup>O) pour les expériences à 20°C. L'eau enrichie a été utilisée dans l'étude sur les anciens verres de vitraux lancée en parallèle aux mêmes HR à 20°C (Chap. 5). Ainsi, les échantillons de verre modèle ont partagé les mêmes enceintes climatiques que les anciens verres de vitraux. L'oxygène 16 est l'isotope majoritaire présent dans le verre. L'abondance naturelle de <sup>18</sup>O est 0,205 %. Cette espèce permet de tracer soit la diffusion de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O dans le verre, soit la recondensation de silanols Si-<sup>18</sup>O et la formation d'un gel. Le verre contient initialement très peu d'hydrogène. L'utilisation du deutérium présente tout de même un certain intérêt. En effet, même si les analyses sont réalisées dans un vide important dans l'instruments SIMS, il subsiste toujours de l'hydrogène résiduel qui engendre un bruit de fond lors des mesures. L'abondance naturelle du deutérium est de 0,015 %. Les isotopes ont été fournis par la société Eurisotop®.

Les échantillons ont été exposés durant 3, 9 et 15 mois à  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$  et  $40 \pm 1\% \text{HR}$ ,  $70 \pm 2\% \text{HR}$  et  $91 \pm 3\% \text{HR}$  pour 20°C ainsi que 4 mois à  $50 \pm 0,7^\circ\text{C}$  et  $55 \pm 9\% \text{HR}$ ,  $76 \pm 3\% \text{HR}$ ,  $83 \pm 2\% \text{HR}$  et  $95 \pm 3\% \text{HR}$ . De plus, à T = 20°C, des échantillons ont été placés en cycles d'humidification/séchage entre 25 et 90 %HR. Les cycles ont été fixés à 4,5 jours à 90 %HR et 2,5 jours à 25 %HR. A forte humidité relative, de la condensation a été repérée sur les parois des enceintes mais celle-ci n'est jamais retombée sur les échantillons sous forme de goutte. Les faces supérieures des échantillons sont les seules analysées car les faces inférieures, reposant au fond de

la boîte, présentaient de l'eau liquide condensée. Par ailleurs, le bac à 20°C à 90 %HR a développé des microorganismes au cours des expériences.

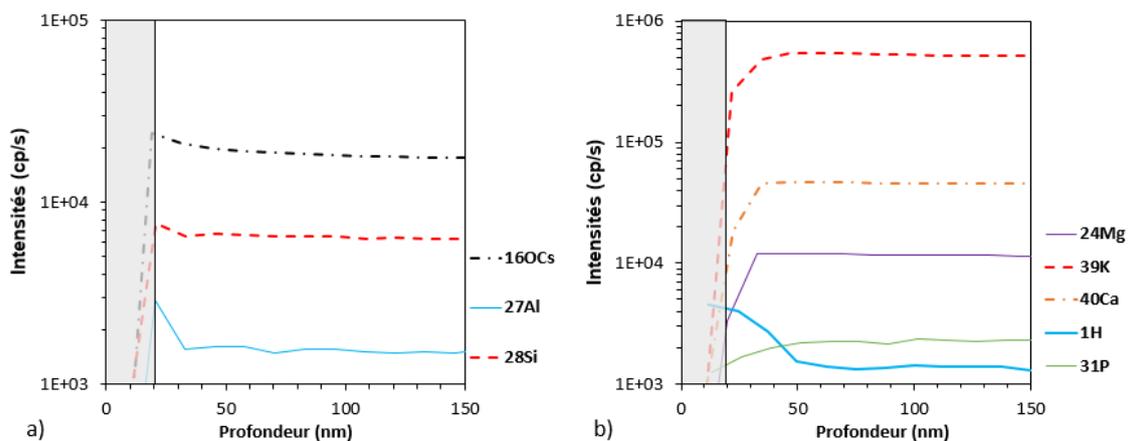
Avant et après exposition, les échantillons ont été placés en dessiccateur (14 %HR). Les échantillons ont été analysés par SIMS (profils élémentaires et isotopiques en profondeur), spectrométrie Raman (évolution de la structure vitreuse), IRTF (évolution de l'hydratation) et DRX (caractérisation des phases secondaires) sur échantillons bruts sans préparation particulière. Certains ont été préparés pour des analyses MEB-EDS (mise en résine, polissage, métallisation).

### III. Résultats

Les analyses principales sont basées sur l'étude des profils élémentaires réalisés au SIMS, révélant les modifications chimiques provoquées par l'action de l'humidité relative et de la température. Nous compléterons ces mesures avec des analyses IRTF et Raman pour corrélérer ces modifications avec les évolutions du taux d'hydratation et de la structure du réseau silicaté. Les résultats doivent conduire à la détermination des mécanismes intervenant en milieu insaturé ainsi qu'aux lois de vitesse les décrivant en fonction de T et HR.

#### A. Mécanisme d'altération en milieu insaturé

##### 1. Etude du blanc du verre SG3



**Figure 43** | Profils élémentaires bruts des espèces  $i$  de la référence du verre SG3. La partie grisée correspond à la métallisation de l'échantillon (20 nm). a) et b) correspondent à différents éléments.

La référence du verre SG3 analysée par SIMS indique que la composition du verre sur les 50 premiers nanomètres diffère de la composition à cœur. Les espèces K, Ca, Mg ainsi que P en moindre mesure, sont appauvris sur les 15 premiers nanomètres (Fig. 43b). L'hydrogène quant à lui est enrichi sur 30 nm. Ces analyses révèlent donc que le verre, lors de son élaboration ou lors du stockage en dessiccateur, a subi une légère modification de sa composition surfacique par rapport à la composition du verre à cœur.

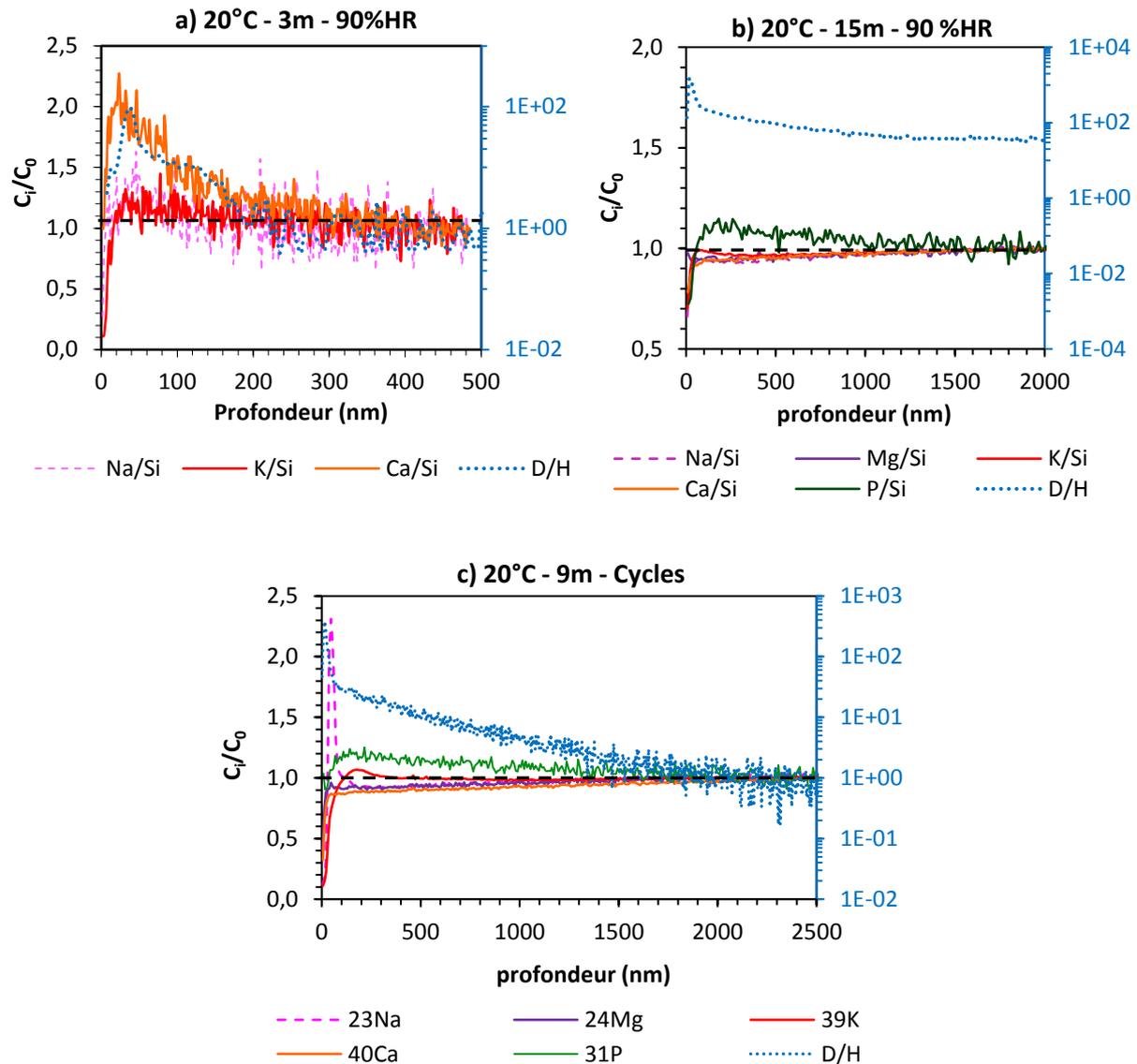
Puisque le silicium est supposé constant au sein du verre sain et altéré, les intensités de tous les éléments  $i$  analysés ont été corrigées de la variation de signal de Si dans la partie externe du verre. Ces intensités corrigées ont ensuite été normalisées par rapport à l'intensité de l'élément  $i$  mesurée dans le cœur du verre. Ce rapport  $C_i/C_0$  est reporté en fonction de la profondeur dans le verre.

## 2. Comportement des modificateurs

- A 20 °C

L'observation du profil élémentaire obtenu en SIMS après 3 mois d'exposition à 90 %HR montre que **les cations modificateurs K, Ca, Na et Mg ne sont pas lixiviés au cours de l'altération**. Ils sont même enrichis sur l'épaisseur de diffusion de D d'environ 200 nm (Fig. 44a). A 15 mois d'exposition à 90 %HR, P est enrichi et Ca, Mg, Na et K sont très légèrement appauvris en surface (Fig. 44b). Néanmoins, il est difficile de parler d'interdiffusion tant l'appauvrissement est faible et non corrélé à la diffusion du deutérium jusqu'à 6  $\mu\text{m}$  de profondeur. Pour l'échantillon placé en cycles 25/90 %HR durant 9 mois à 20°C, Mg, Ca et Na sont légèrement plus appauvris que l'échantillon précédent (Fig. 44c). En revanche, K ne présente pas d'appauvrissement et n'est donc pas lixivié. Cet élément est même légèrement enrichi sur une centaine de nanomètres (Fig. 44c). P est là encore enrichi sur une partie de l'épaisseur d'hydratation. Le pic intense de Na en surface correspond très certainement à une phase sodique précipitée (Fig. 44c).

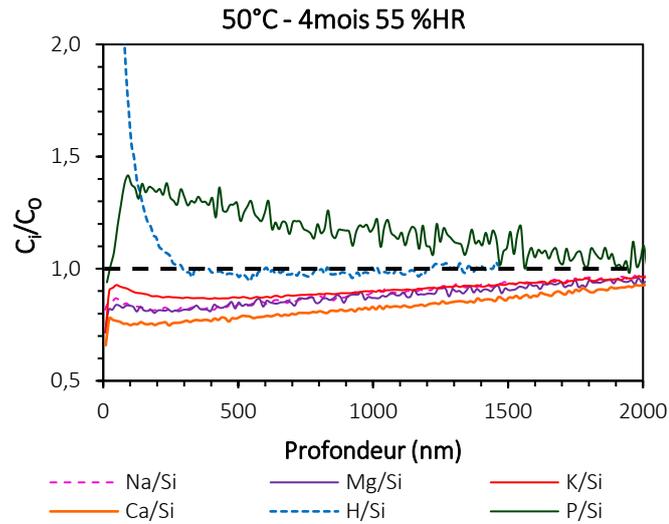
Au vu de ces résultats, **il semble que l'hydratation est le mécanisme intervenant majoritairement**. En effet, à 3 mois il n'y a pas de lixiviation observée. Il existe une mobilité des espèces qui migrent et s'accumulent en surface, sans être relâchées par le verre. Il semble que le mécanisme tende à évoluer au cours du temps avec la mise en place de l'interdiffusion. La lixiviation des modificateurs débute mais de manière très faible et en retard par rapport à la pénétration de l'espèce hydrogénée. De plus, le comportement n'est pas général puisque les espèces lixiviées ne suivent pas la même tendance pour tous les échantillons (K est légèrement lixivié à 20-15m90% mais pas du tout à 20-9mC). A 3 et 15 mois, l'observation au microscope optique et électronique est cohérente avec l'absence d'une lixiviation des cations puisqu'elle ne présentait que quelques rares phases secondaires en surface, provenant plutôt de contaminations. En revanche, de l'échantillon en cycle HR présente de la syngénite d'après les analyses en DRX (voir ci-après).



**Figure 44** | Profils normalisés des échantillons a) 20-3m90%, b) 20-15m90% et c) 20-9mC. La ligne noire horizontale est une indication pour l'œil des teneurs à cœur normalisées. Les ordonnées bleues (axe de droite) se rapportent aux profils de D/H. Les profils de P et Mg n'ont pas été fournis pour 20-3m90%. Le profil de D/H sur le graphique b) n'atteint pas la valeur de 1 car l'épaisseur de diffusion de cet élément est de 6  $\mu\text{m}$ .

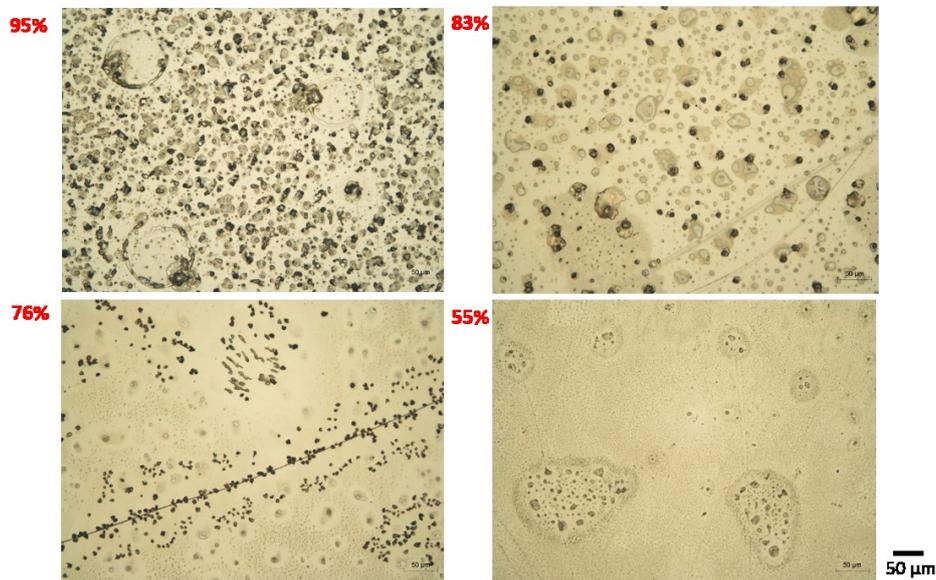
- A 50 °C

Seul un profil SIMS a été réalisé à 50°C dans le cadre de cette thèse du fait de contraintes de calendrier. L'échantillon altéré durant 4 mois à 50°C à 55 %HR présente un enrichissement de P et un appauvrissement des cations modificateurs K, Na, Mg et Ca. Ces appauvrissements sont beaucoup plus marqués qu'à 20°C et atteignent 2  $\mu\text{m}$ . A l'inverse, l'épaisseur d'hydratation n'est que de 400 nm. (Fig. 45).



**Figure 45** | Profils normalisés de l'échantillon 50-4m55%. La ligne noire horizontale à 1,0 est une indication pour l'œil.

A cette température, le départ plus prononcé des alcalins/alcalino-terreux explique la formation de phases secondaires. En effet, si les échantillons soumis à la température de 20°C ne présentent que peu voire pas de précipités en surface, les échantillons à 50°C en ont développé un grand nombre (Fig. 46). Plus l'HR est haute, plus leur nombre est important (Fig. 46).

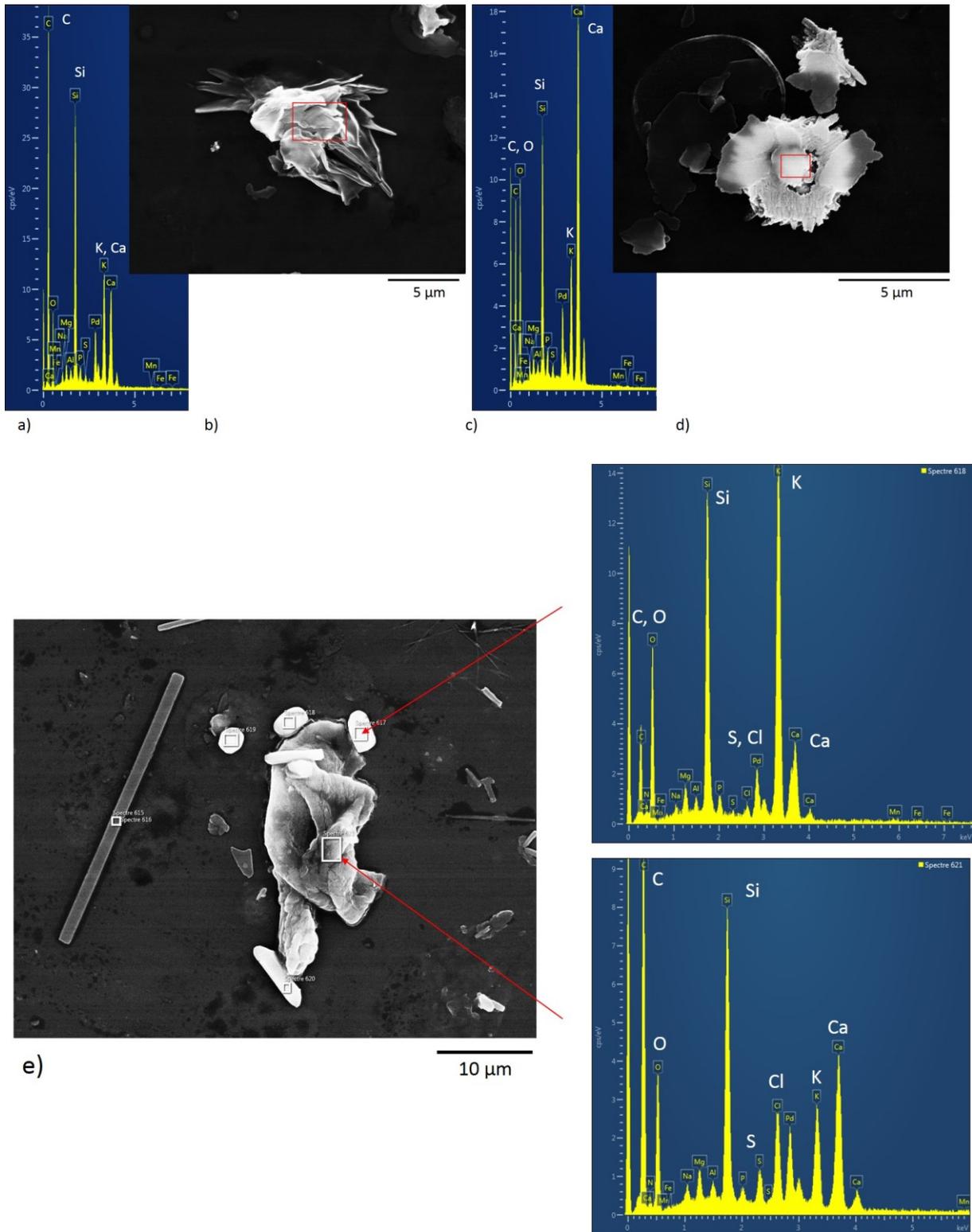


**Figure 46** | Images au microscope optique de la surface des verres exposés 4 mois à 50°C à différentes humidités relatives (en %).

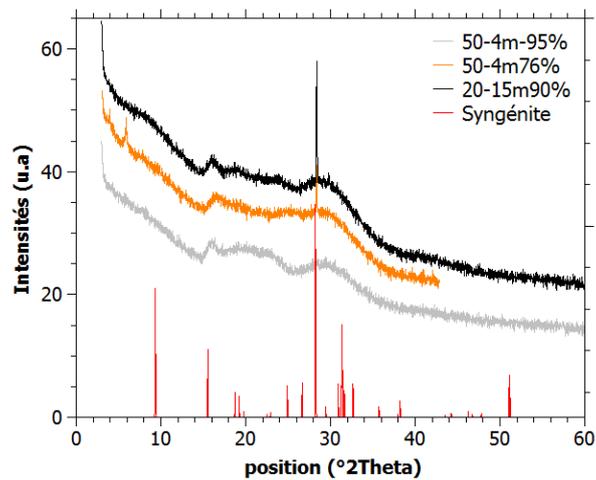
L'identification précise des phases cristallines n'est pas aisée. Le MEB-EDS indique que ce sont des sels composés de C, N, Cl, K, Ca et S (Fig. 47). Elles ne semblent pas toutes bien cristallisées (Fig. 47). Les éléments C, N, Cl et S proviennent de l'atmosphère interne de l'enceinte climatique. Les éléments K et Ca proviennent quant à eux de la lixiviation du verre. Les analyses DRX n'ont pas été fructueuses en raison de la finesse des précipités et/ou des petites quantités (dans le cas des faibles humidités relatives comme 55 %HR). En revanche, la syngénite ( $\text{CaK}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a pu être identifiée par cette technique sur l'échantillons 50-4m76% (Fig. 48). Par ailleurs, la présence de carbone (en EDS) couplé à d'autres éléments laisse également envisager la présence de carbonate de calcium et de potassium (Fig. 47). La présence de soufre indique sans doute la précipitation de sulfate de calcium et/ou de potassium en supplément de la syngénite. La présence de chlore et d'azote peut également conduire à envisager des sels chlorés et nitrés (nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  ou de sodium  $\text{NaNO}_3$ ). Ces deux éléments peuvent provenir des solutions salines et avoir migré en surface des verres. En effet, les sels utilisés étaient :  $\text{K}_2\text{SO}_4$  pour 95 %HR,  $\text{KNO}_3$  pour 83 %HR,  $\text{NaCl}$  pour 76 %HR et  $\text{MgNO}_3$  pour 55 %HR. Les sels hygroscopiques n'expliquent cependant pas tout puisque le chlore est présent sur tous les échantillons. Il est possible que cet élément provenienne de l'eau courante utilisée pour dissoudre les sels puisque cette dernière contient environ 0,5 mg( $\text{Cl}_2$ )/L <sup>14</sup>. Enfin, le phosphore n'a pas été détecté comme constituant des phases secondaires. Il est intéressant de corréliser cette absence de précipité composé de P avec l'enrichissement de cet élément observé sur l'épaisseur d'hydratation (d'après les profils SIMS). Pourtant, cette phase peut être observée en surface des verres de vitraux exposés à l'atmosphère réelle.

---

<sup>14</sup> D'après les résultats des analyses 2018 du contrôle sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine mis à disposition sur le site internet [sante.gouv.fr](http://sante.gouv.fr) (pour le secteur de Créteil, 94010).



**Figure 47** | Image MEB (BSE) de phases secondaires en surface des échantillons exposés à 50°C : a, b, c et d) 50-4m95% et e) 50-4m83%. Le spectre EDS en a) est associé à l'image MEB-BSE b). Le spectre EDS en c) est associé à l'image MEB-BSE en d). La baguette sur la gauche de l'image e) n'a pas pu être analysée à cause de sa finesse rendant le signal du verre trop important.



**Figure 48** | Diffractogrammes de trois échantillons et comparaison avec celui de la syngénite. Les pics à très faibles angles de diffraction ne sont pas identifiés mais correspondent peut-être à une contamination organique non identifiée.

### 3. Espèce hydrogénée diffusante

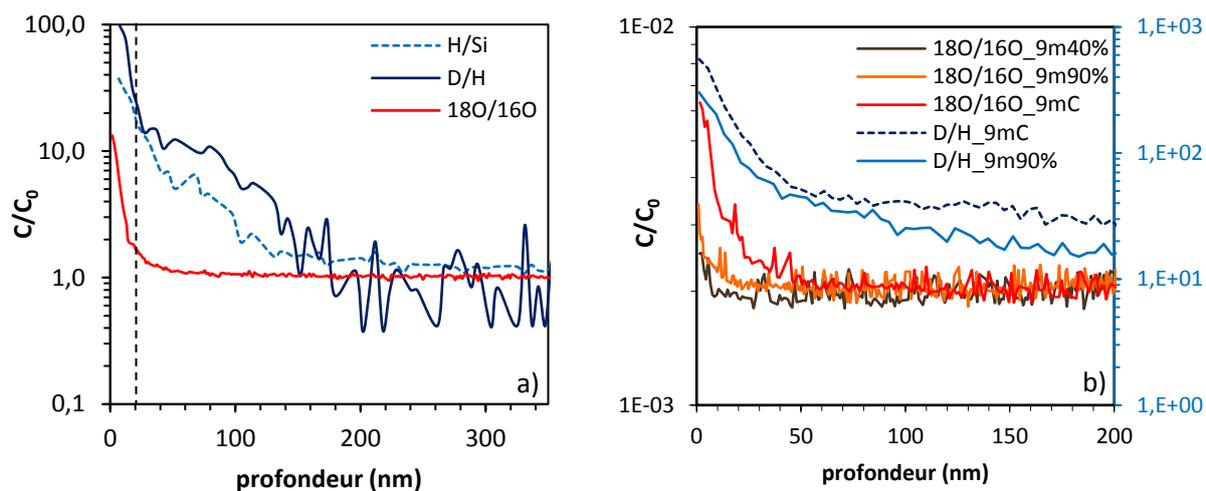
La figure 49 présente les profils normalisés de plusieurs espèces hydrogénées et oxygénées : H/Si, D/H,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  sur plusieurs échantillons.

D'après la figure 49a, nous pouvons mettre en évidence plusieurs points :

- La profondeur de diffusion de H est relativement similaire à celle de D et atteint environ 200 nm.
- $^{18}\text{O}$  présente un pic très intense sur les 30 premiers nanomètres puis sa diffusion est nulle.
- La forme des profils des deux types d'espèces (hydrogénée et oxygénée) sont très différentes mais le pic de  $^{18}\text{O}$  pourrait être corrélé à un premier pic intense de D en extrême surface.

D'après la figure 49b, nous pouvons mettre en évidence des points supplémentaires :

- Plus l'humidité relative est haute, plus la pénétration de  $^{18}\text{O}$  est importante. Elle est, par ailleurs, plus élevée pour l'échantillon placé en cycle par rapport à l'échantillon exposé à 90 %HR.
- Si nous pouvions suspecter une corrélation entre  $^{18}\text{O}$  et D sur 50 nm pour l'échantillon en cycle, les profils de  $^{18}\text{O}$  et D de l'échantillon à 90 %HR démentent ce fait et ne présentent aucune corrélation.

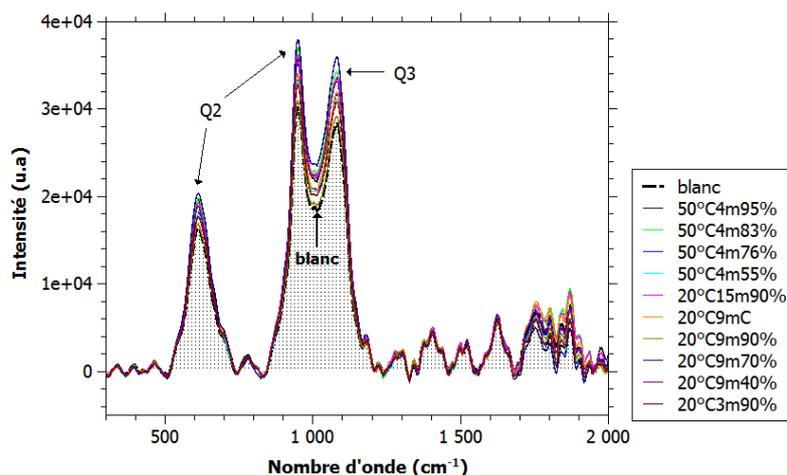


**Figure 49** | Profils normalisés de H/Si,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  et D/H des échantillons a) 20-3m90% et b) des échantillons exposés 9 mois à 20°C. L'ordonnée droite bleue est associée aux profils normalisés de D/H.

De ces données, il ressort que **plusieurs espèces sont mises en jeu dans le processus d'hydratation** du verre. Les espèces H et D diffusent en profondeur alors que  $^{18}\text{O}$  présente un enrichissement uniquement sur les 50 premiers nanomètres. D'après ces profils, **les espèces diffusantes majoritaires sont ioniques** :  $\text{D}^+$  et  $\text{H}^+$ . La présence d'un pic intense de  $^{18}\text{O}$  non corrélé à la diffusion de  $\text{H}^+$  ou  $\text{D}^+$  semble plutôt indiquer ici **un processus de formation du gel** plutôt que la diffusion de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ . Le rapport isotopique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  en solution est de  $7,9 \times 10^{-2}$ . En admettant que le rapport  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  dans l'atmosphère interne est similaire, il est possible de le comparer aux rapports mesurés par SIMS qui sont toujours plus faibles (Fig. 49). Ce résultat exclut l'hypothèse d'une dissolution/précipitation. La couche d'altération se forme alors par un mécanisme **d'hydrolyse/recondensation du verre hydraté** incorporant  $^{18}\text{O}$  lors de la reformation de liaisons Si-O-Si.

#### 4. Raman et structure des verres

Les mécanismes d'hydratation/interdiffusion et de condensation d'un gel mis en évidence ci-dessus modifient la structure du verre. Ces changements sont associés aux ruptures de certaines liaisons ou à l'inverse à la formation de nouvelles. Chacun des oxygènes pontants (Si-O-Si) peut devenir non pontant (Si-OH ou Si-OM) en présence d'un cation modificateur (M) ou d'un proton (cf. Chap. 1 §I.C). Plus le nombre d'oxygènes pontants est élevé, plus le verre est polymérisé (et plus  $Q_n$  augmente). Les bandes et les pics de vibrations moléculaires étudiés en spectrométrie Raman sont détaillés dans la partie méthodologie Chap. 2 §IV.F.



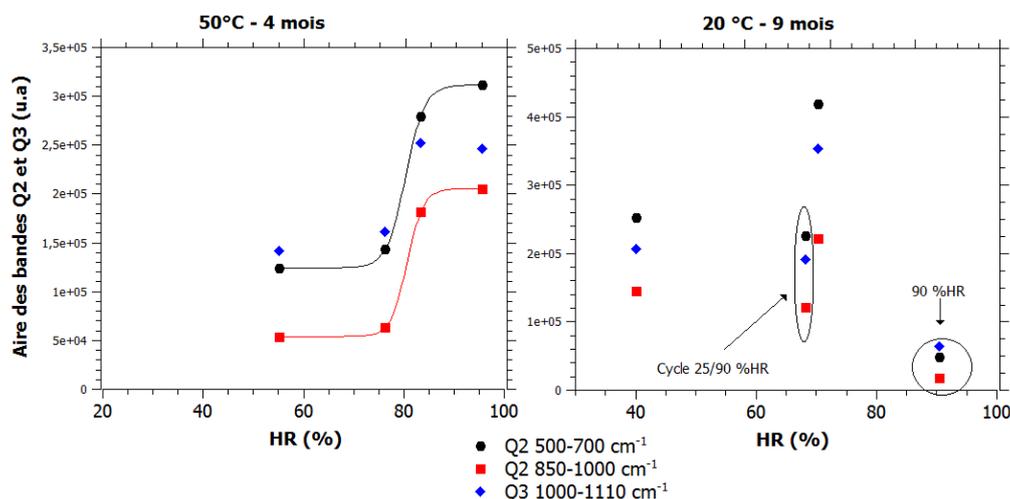
**Figure 50** | Spectres Raman de tous les échantillons exposés à 20 et 50°C à différentes HR.

La figure 50 présente les spectres des échantillons analysés en spectrométrie Raman et montre qu'aucun nouveau pic ne s'est formé lors de l'altération. En effet, les spectres sont assez similaires et seule la croissance de certains pics est visible. Les pics à 600 et 950  $\text{cm}^{-1}$  sont tous deux associés aux structures Q2. Le pic à 1080  $\text{cm}^{-1}$  est associé aux structures Q3. Leur croissance commune et l'absence de bande relative aux Q4 (300 à 500  $\text{cm}^{-1}$ ) montrent que l'altération a provoqué la dépolymérisation du verre, ce qui est cohérent avec le mécanisme d'hydratation mis en évidence lors des analyses SIMS. Aucune repolymérisation indiquant la formation du gel n'est observée ici.

Le calcul des aires des bandes permet de préciser l'évolution de la dépolymérisation après soustraction de l'aire du blanc de référence (échantillon non altéré). Il a été choisi de mesurer les aires sur la totalité des bandes spécifiques aux espèces Q2 et Q3, c'est-à-dire les aires des bandes 500-700 et 850-1000  $\text{cm}^{-1}$  pour les structures Q2 et la bande spectrale 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  pour les structures Q3. Ces bandes contiennent des épaulements correspondants aux structures Q0 (850  $\text{cm}^{-1}$ , absente) et Q1 (900  $\text{cm}^{-1}$ , très faible) mais celles-ci n'évoluent pas lors du vieillissement des échantillons et sont donc constantes pour tous les échantillons.

A 20°C et 9 mois d'exposition, la tendance n'est pas très claire : les bandes Q2 et Q3 croissent entre 40 et 70 %HR (Fig. 51). L'échantillon exposé aux cycles 25/90 %HR est placé à 67 %HR car c'est la valeur moyenne d'humidité relative en prenant en compte 4,5 jours à 90 %HR et 2,5 jours à 25 %HR. Ce choix permet, dans un premier temps, de situer les données relatives à cet échantillon. Celui-ci présente, de manière étonnante, une croissance des Q2 et Q3 plus faible que les échantillons à 40 et 70 %HR. Enfin, l'échantillon exposé à 90 %HR présente une croissance très faible des structures Q2 et Q3. Ce fait peut être expliqué par le temps réel d'exposition à 90 %HR. En effet, expérimentalement, l'enceinte climatique a été ouverte hebdomadairement pour effectuer

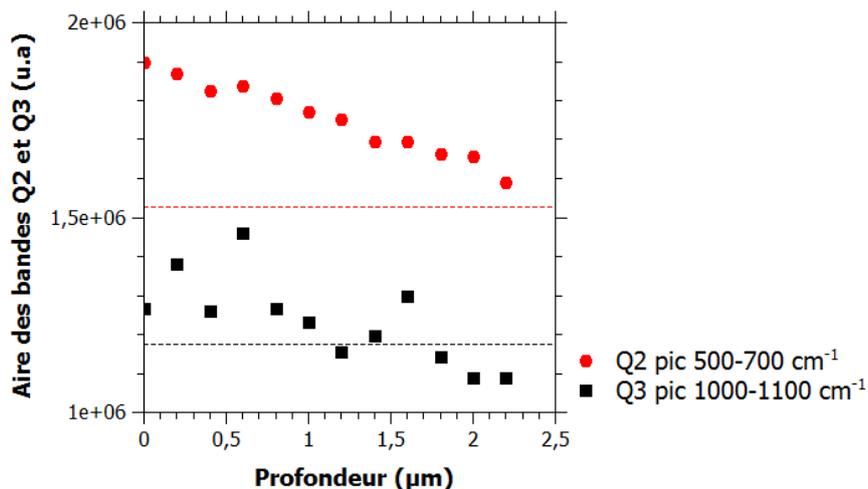
des pesées d'autres matériaux soumis aux mêmes conditions d'exposition. A chaque ouverture, l'air intérieur était renouvelé et l'humidité relative interne diminuée. Plusieurs heures étaient nécessaires pour rééquilibrer l'atmosphère interne avec la solution saline. Ainsi, à cause de ce problème expérimental, les échantillons sont moins altérés que s'ils avaient réellement été exposés 100 % du temps à 90 %HR. Ces expériences seront considérées avec précaution pour les cinétiques.



**Figure 51** | Aires des bandes Q2 et Q3 en fonction de l'humidité relative pour les échantillons ayant passé a) 4 mois à 50°C à 55, 76, 83 et 95 %HR et b) 9 mois à 20°C à 40, 70, 90 %HR. L'échantillon en cycle est placé à 68 %HR (moyenne de l'HR pour 4,5 j à 90 %HR et 2,5 j à 25 %HR). Les lignes sur a) sont des aides à la lecture.

A 50°C, après 4 mois d'exposition, les échantillons présentent une croissance équivalente des structures Q2 et Q3 en-dessous de 75 %HR alors que l'aire des bandes augmente ensuite brutalement au-dessus de 80 %HR (Fig. 51a). Il semble donc qu'il y a une valeur seuil située entre 75 et 80 %HR.

Une analyse sur un échantillon en coupe (50-4m95%) a été réalisée pour observer l'évolution des bandes Q2 et Q3 de 0  $\mu\text{m}$  (surface du verre) à 2,2  $\mu\text{m}$  (en profondeur) (Fig. 52). L'épaisseur de la diffusion de H mesurée par SIMS pour cet échantillon est de 2  $\mu\text{m}$ . Les résultats mettent en évidence une décroissance globale des aires des bandes Q2 et Q3 avec la profondeur. Cela montre que la dépolymérisation du verre est progressive et plus intense en surface du verre, en cohérence avec la diffusion des espèces hydrogénées et la progression de l'altération. Soulignons que les espèces Q3 présentent des fluctuations en fonction de la profondeur.

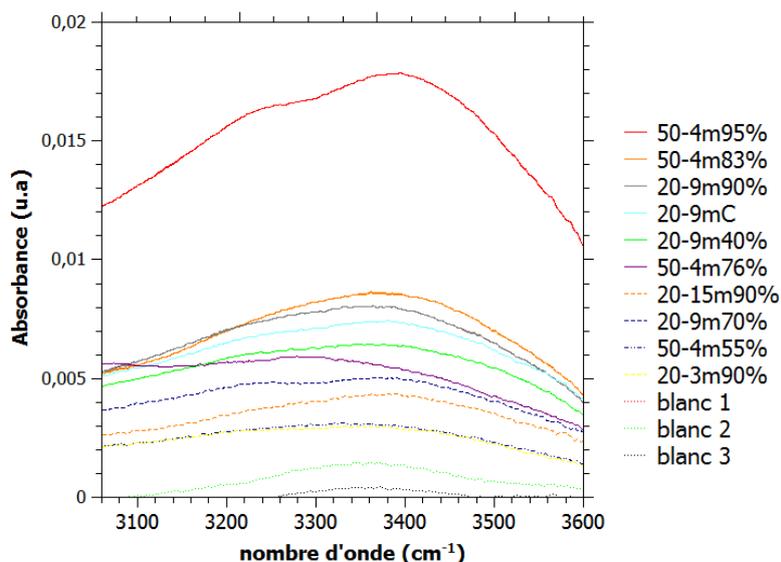


**Figure 52** | Aires des bandes des structures Q2 et Q3 en fonction de la profondeur dans le verre 50-4m95%. Les lignes pointillées horizontales sont les valeurs des aires des structures Q2 et Q3 du blanc non altéré.

### 5. Analyses IRTF et hydratation des verres

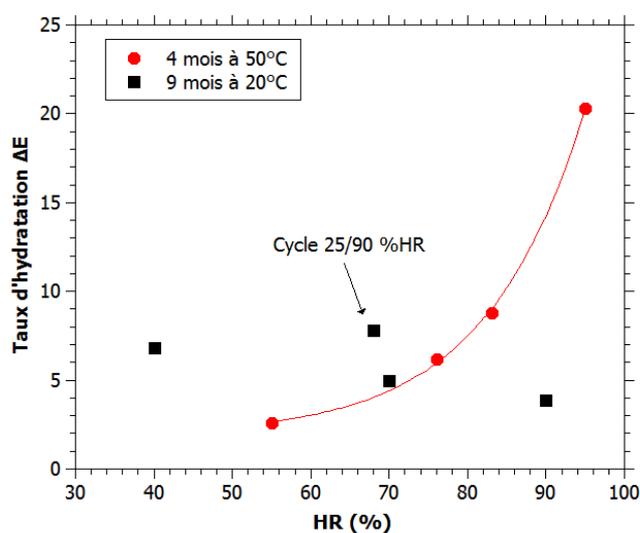
Les analyses IRTF permettent d'évaluer l'hydratation des échantillons en étudiant l'absorbance au niveau de la bande spectrale spécifique aux vibrations des liaisons OH (Fig. 53).

Le taux d'hydratation  $\Delta E$  de chaque échantillon est évalué à partir du rapport des aires des échantillons et de la moyenne des blancs (échantillons non altérés). A noter que des déconvolutions en fonction des différentes contributions OH n'ont pas donné de résultats probants à cause d'une contamination (vibrations C-H à environ  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) obligeant la troncature du pic à environ  $3060\text{ cm}^{-1}$ . Le taux d'hydratation est donc défini de manière globale sans distinction des espèces présentes (OH liés aux silanols, eau libre dans les espaces interstitiels).



**Figure 53** | Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde pour suivre la croissance du pic relatif aux vibrations de OH autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  pour les échantillons exposés à différentes T et HR.

Les valeurs de  $\Delta E$  permettent de tracer l'évolution du taux d'hydratation en fonction de l'humidité relative pour 20 et 50°C (Fig. 54). Tout comme le montraient les analyses Raman, les échantillons exposés 9 mois à 20°C ont une hydratation ne suivant aucune tendance particulière sur toute la gamme d'HR. L'échantillon exposé aux cycles 25/90 %HR est là encore placé à 67 %HR sur le graphe. Il présente une hydratation légèrement plus importante que l'échantillon uniquement à 70 %HR. Pourtant, les analyses Raman présentent une dépolymérisation moins importante pour l'échantillon en cycle en comparaison avec l'échantillon exposé à 70 %HR (Fig. 51). Les échantillons soumis durant 4 mois à 50°C suivent une évolution exponentielle avec une faible évolution de l'hydratation en dessous de 70 %HR qui augmente brusquement au-dessus de 75 %HR (Fig. 54). Ces résultats sont en accord avec les analyses Raman (Fig. 51).



**Figure 54** | Evolution du taux d'hydratation  $\Delta E$  en fonction de l'humidité relative. La courbe rouge est une aide à la lecture.

### En conclusion

L'étude des profils SIMS et des produits d'altération montre que l'hydratation du verre est le mécanisme majoritaire intervenant en condition insaturée à 20°C. Bien que les modificateurs ne soient pas ou peu lixiviés, la mobilité des cations alcalins et alcalino-terreux se traduit parfois par des enrichissements sur les épaisseurs d'hydratation. En condition réelle, ces éléments pourraient être mobilisés lors des épisodes de pluie ou réagir avec des éléments du milieu atmosphérique pour former des phases secondaires. C'est le cas à 50°C où une lixiviation plus marquée qu'à 20°C a été observée.

Par ailleurs, l'étude de profils des espèces hydrogénées et oxygénées sur l'un des échantillons montre que l'espèce diffusante est majoritairement H<sup>+</sup>. La présence de <sup>18</sup>O non corrélée aux espèces hydrogénées met en évidence des réactions d'hydrolyse/condensation au sein du verre hydraté en surface et ainsi la formation d'un gel. Néanmoins, bien que les analyses Raman et IRTF démontrent la dépolymérisation du verre et son hydratation, ces phénomènes de recondensation ou repolymérisation n'ont pas pu être repérés.

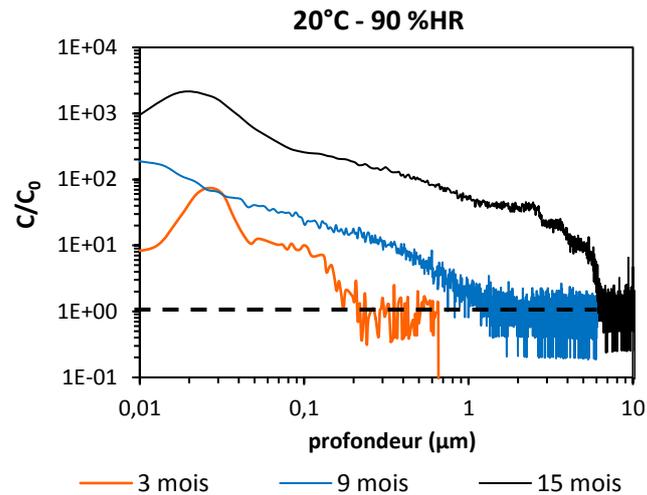
## B. Etude cinétique en milieu insaturé

L'évolution de l'épaisseur de diffusion de l'espèce hydrogénée (H ou D) en fonction de T et HR doit permettre de déterminer la loi de vitesse d'hydratation du verre. L'ajustement des profils diffusifs avec des modèles tels que Fick ou Doremus permet d'accéder aux coefficients de diffusion.

### 1. Evolution des profils élémentaires en fonction du temps

Les épaisseurs de diffusion du deutérium augmentent avec le temps d'exposition (Fig. 55). Bien que la littérature rapporte des évolutions des épaisseurs d'hydratation en fonction de  $t^{1/2}$  (Cummings, 1998 ; Bouakkaz, 2014), ici, les épaisseurs évoluent exponentiellement avec des valeurs de 0,2 µm pour t = 3 mois, 1,3 µm pour 9 mois et 6,2 µm pour 15 mois (à 90 %HR, Tableau 20). Nous avons vu que ces valeurs devaient être considérées avec prudence (due à l'ouverture trop fréquente de l'enceinte).

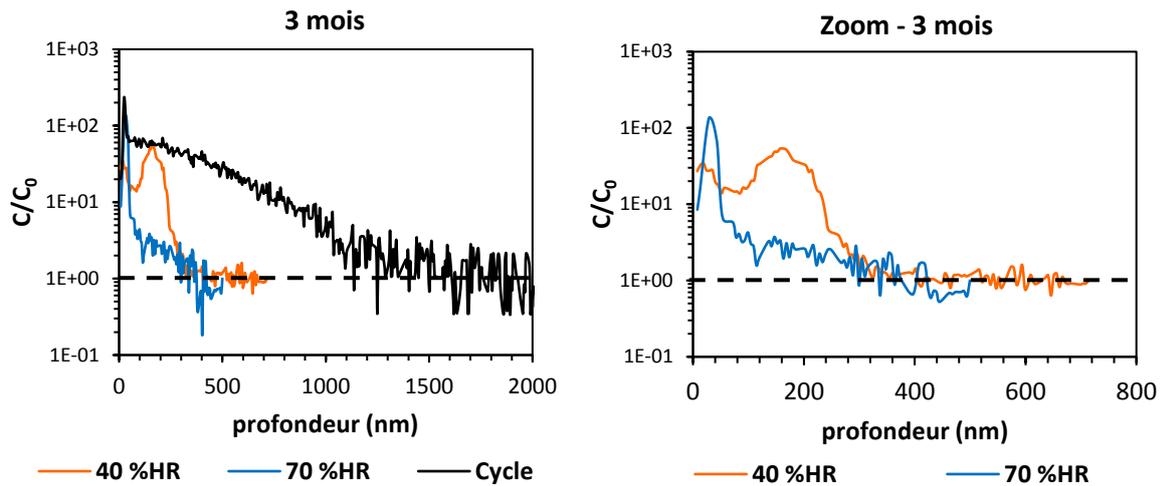
Cependant, les deux temps étudiés à 70 %HR montrent également une **accélération de la vitesse moyenne de diffusion au cours du temps** avec des épaisseurs de 0,35 et 1,60 µm pour 3 et 9 mois respectivement, correspondant à des vitesses moyennes de 1,4 et 2,1 µm/an (Tableau 20).



**Figure 55** | Profils de diffusion normalisés de D/H en fonction de la profondeur (en  $\mu\text{m}$ ) pour différents temps d'exposition à 90 %HR et 20°C.

## 2. Evolution des profils en fonction de l'humidité relative

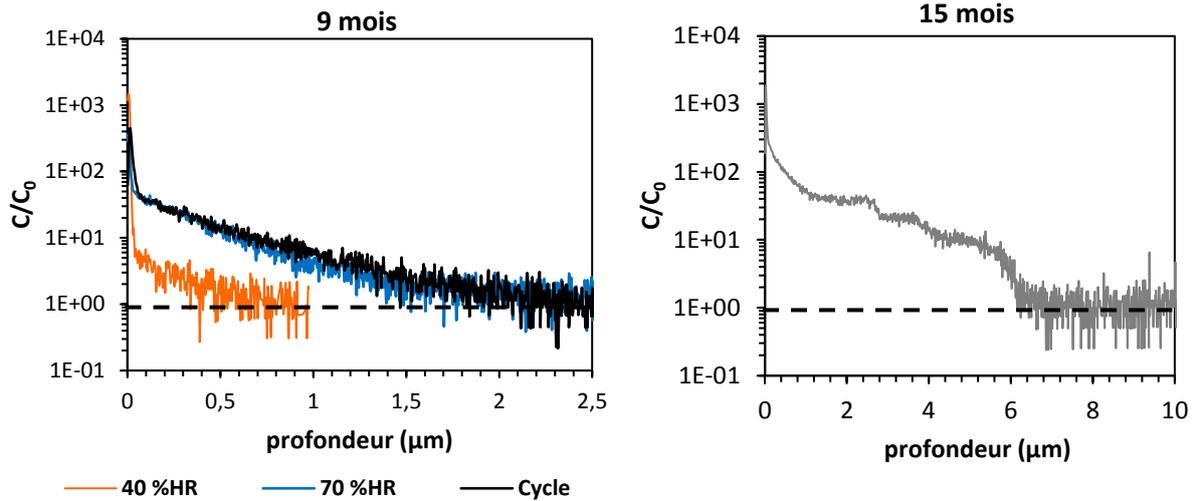
Pour  $t = 3$  mois d'exposition et 20°C, l'échantillon soumis à l'humidité relative minimum, 40 %HR, présente un profil particulier avec deux pics en surface : un très léger à environ 30 nm et le second à 180 nm (Fig. 56). La présence de ces deux pics n'est pas expliquée mais cet échantillon a sans doute subi un évènement particulier lors de l'expérience ou du stockage. L'épaisseur de diffusion du deutérium s'étend jusqu'à 400 nm environ (Fig. 56). L'échantillon 3m-70% présente un pic intense entre 0 et 100 nm puis une diffusion de D plus faible, à traîne longue, s'amenuisant jusqu'à environ 400 nm (Fig. 56). L'échantillon 3m-90% n'est pas représenté puisque nous avons vu ci-dessus qu'il possède une épaisseur de diffusion biaisée d'environ 200 nm. De façon intéressante, l'échantillon soumis aux cycles 25 – 90 %HR présente la plus importante épaisseur de diffusion de D (1,7  $\mu\text{m}$ , Fig. 56).



**Figure 56** | Profils normalisés de D/H en fonction de la profondeur pour les échantillons exposés 3 mois à 20°C à plusieurs humidités relatives. Le graphique de droite est une fenêtre plus restreinte du graphique de gauche.

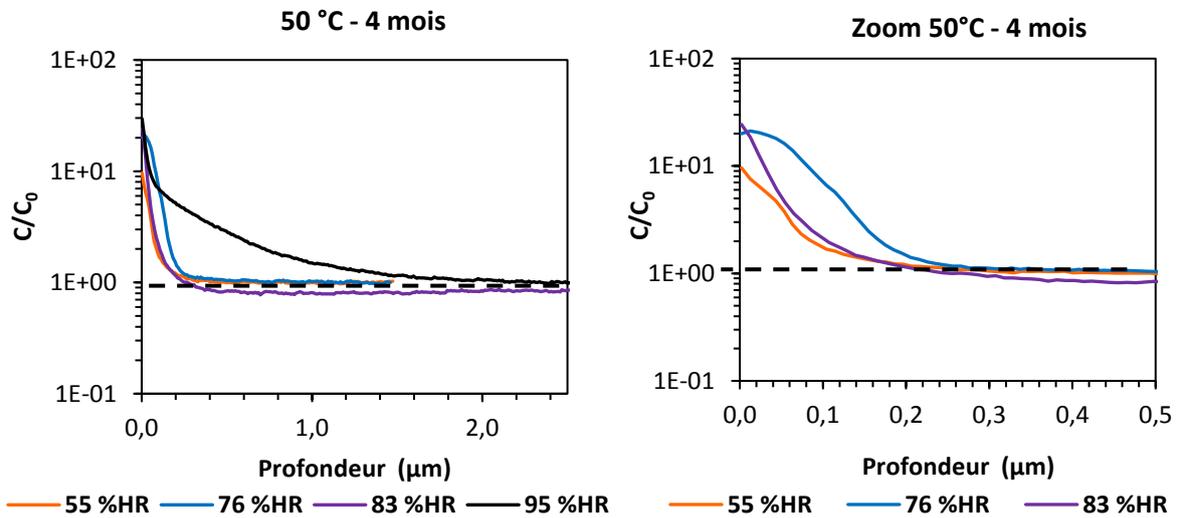
Pour  $t = 9$  mois, les épaisseurs  $\ell$  de diffusion de D augmentent lorsque l'HR croît (Fig. 57a). L'épaisseur de 9m-40% est d'environ 0,6  $\mu\text{m}$  et celle de 9m-70% est d'environ 1,7  $\mu\text{m}$  (Tableau 20). Cette fois encore, l'échantillon placé en cycle montre la diffusion la plus importante avec environ 2,0  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de pénétration de D (Fig. 57a). La forme des profils est similaire pour les trois échantillons avec un pic de D très intense entre 50 et 80 nm puis une diffusion relativement linéaire en profondeur. L'échantillon 9m-90% n'est pas représenté à cause du biais expérimental discuté précédemment mais nous pouvons noter que cet échantillon présente le même premier pic intense et la même forme de profil que les autres.

Le profil de diffusion de D pour 15m-90% montre bien le premier pic intense, mais la diffusion en profondeur présente une particularité non observée sur les autres échantillons : des paliers sont observables à différentes profondeurs (Fig. 57b).



**Figure 57** | a) Profils de diffusion de D/H dans le verre en fonction de la profondeur durant une exposition de 9 mois à 20°C. b) Profil de diffusion de D pour 20-15m90%.

A 50 °C, les échantillons ont été exposés 4 mois à une vapeur H<sub>2</sub>O et non D<sub>2</sub>O. La figure 58 montre que l'épaisseur de pénétration de l'hydrogène est importante à 95 %HR (~2 μm). En revanche, elle est faible et relativement équivalente au contact des trois autres humidités relatives (autour de 200 nm).



**Figure 58** | Profils de diffusion normalisés de H/Si des échantillons exposés à 50°C pendant 4 mois à différentes humidités relatives.

### 3. Ajustement des courbes de diffusion

Pour évaluer les cinétiques d'hydratation, il est possible d'étudier les vitesses moyennes d'hydratation (calculées d'après le temps d'exposition et l'épaisseur totale de diffusion) ainsi que les coefficients de diffusion. Le tableau 20 renseigne ces derniers, calculés par deux méthodes :

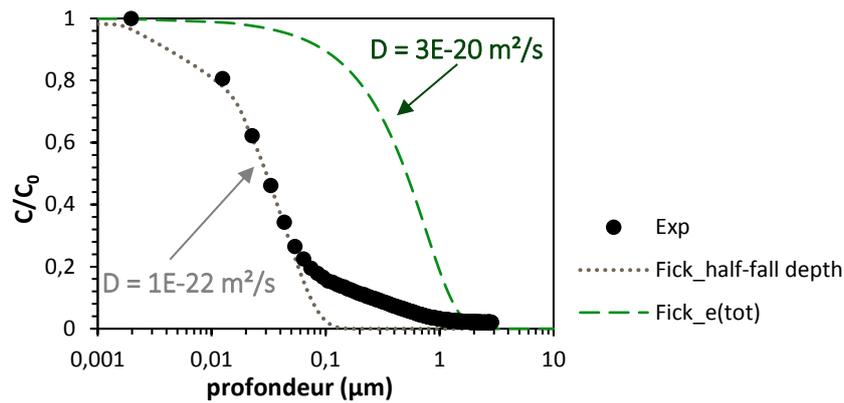
- Ajustement du profil avec le modèle de Fick (Eq. 7)
- Ajustement du profil avec le modèle de Doremus (Eq. 12)

Certains échantillons présentent une forme de profil de diffusion de type fonction erreur représentée par la fonction ERF<sup>15</sup>. D'autres présentent plutôt une traîne de diffusion en profondeur à la suite d'un pic intense en surface. Ce deuxième cas est observé pour 20-3m90%, 20-9m70%, 20-9m90%, 20-9mC, ainsi que pour 50-4m-95%. Les ruptures de pente observées représentent deux mécanismes de diffusion du deutérium différents. Cela est cohérent avec la présence de <sup>18</sup>O en extrême surface et son absence plus en profondeur dans le verre. Cette observation semble appuyer l'hypothèse du développement d'un gel à la surface.

De ceci en découle la difficulté d'ajuster les profils avec les modèles de Fick et de Doremus. Deux possibilités s'offrent alors. Il est possible d'ajuster les modèles vis-à-vis de l'épaisseur totale de diffusion de H et D, ou vis-à-vis de ce que la littérature nomme « half-fall depth », c'est-à-dire la profondeur pour laquelle la concentration de H ou D diminue de moitié (Anovitz et al., 2008, 2009). Un exemple est présenté Fig. 59 avec un ajustement de Fick pour les deux cas. La forme du profil induit un premier coefficient de diffusion adapté pour la bonne représentation du début de la courbe et de la profondeur du point half-fall depth mais sous-estime l'épaisseur totale de diffusion. La seconde possibilité est en accord avec l'épaisseur totale de diffusion mais ne représente pas la bonne forme de profil et la profondeur du point half-fall depth est surestimée.

---

<sup>15</sup> La fonction ERF est décrite en note de bas de page p. 24.



**Figure 59** | Exemple d'ajustements possibles des points expérimentaux avec le modèle de Fick sur l'échantillon 50-4m-95%. La courbe « Fick\_half-fall depth » représente bien la profondeur à laquelle la teneur en H a diminué de moitié. « Fick\_e(tot) » représente bien l'épaisseur totale de diffusion (e(tot)).

Le half-fall depth est très proche du point d'inflexion qui peut être mesuré précisément à partir de la dérivée première du profil (minima de la courbe). Ce paramètre est régulièrement utilisé car il donne un point précis mesurable en comparaison avec l'épaisseur maximale dont l'évaluation est approximative et subjective. Ce point est également supposé symboliser l'interface entre le gel et le verre hydraté. Le tableau 20 renseigne les valeurs de half-fall depth pour chaque échantillon. Ces valeurs sont toutes très faibles par rapport aux épaisseurs maximales de pénétration de l'espèce hydrogénée. Si ce point particulier précise bien l'interface entre le gel et la zone hydratée, cela signifie que l'épaisseur du gel ne mesure pas plus de quelques dizaines de nanomètres (en dehors d'un échantillon à 267 nm). Les ajustements de  $D$  d'après le point d'inflexion pour les profils conduisent à des valeurs inférieures de 1 à 2 ordres de grandeur ce qui est cohérent avec la sous-estimation des épaisseurs totales de diffusion (Fick\_half-fall depth sur la Fig. 59).

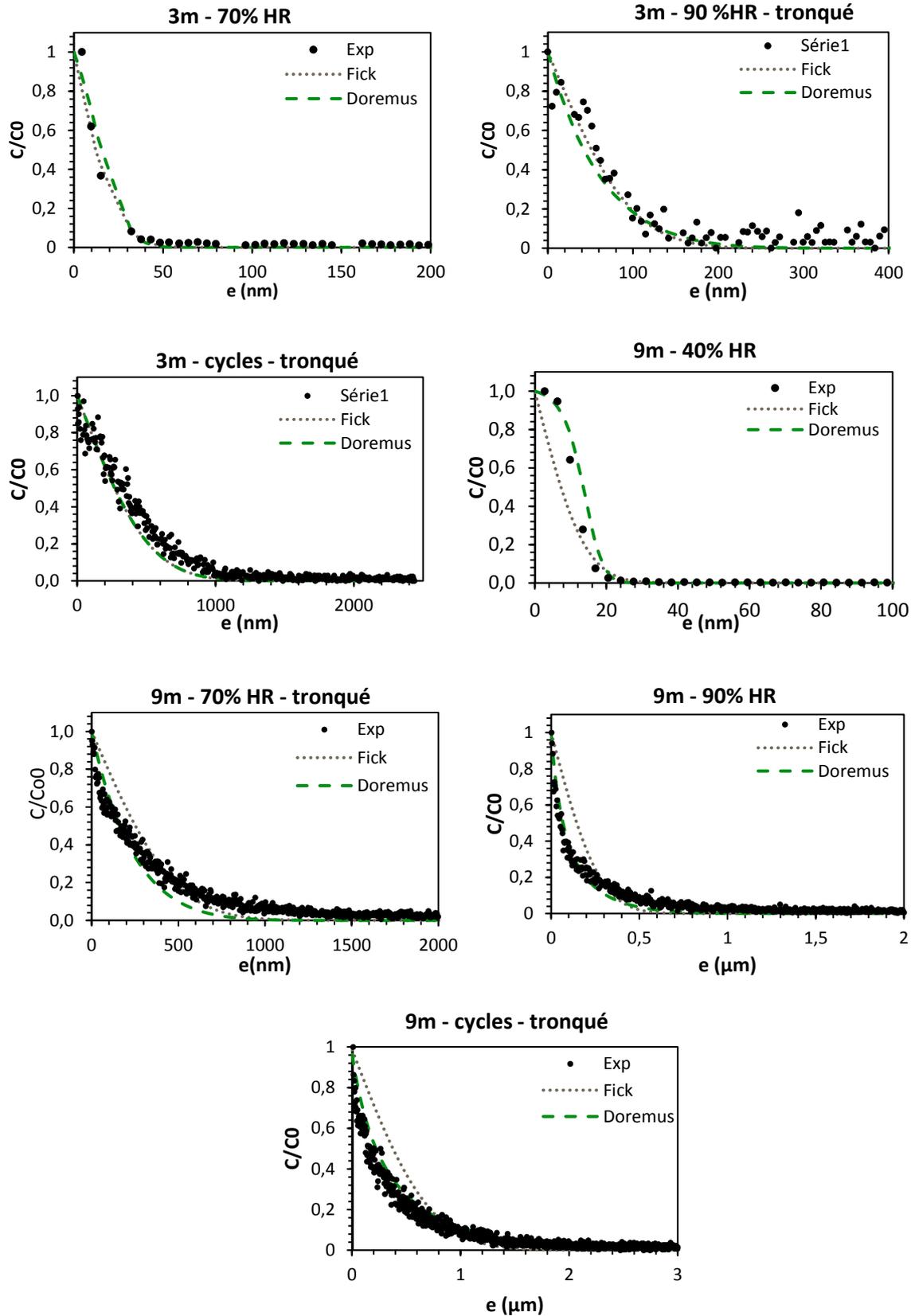
**Pour plus de justesse, il est préférable de distinguer les deux mécanismes de diffusion de  $D$  en supprimant les premiers points jusqu'à la rupture de pente pour les échantillons concernés (20-3m90%, 20-9m70%, 20-9m90%, 20-9mC, 50-4m-95%). Avec cette méthode, il est alors possible d'ajuster les nouvelles courbes avec les modèles de Fick et/ou Doremus en respectant la forme des profils.** Les coefficients de diffusion sont indiqués dans le tableau 20 et la figure 60 présente les courbes ajustées à 20°C.

T (°C)	temps	HR (%)				Ajustement Fick	Ajustement Doremus		
			épaisseur totale (µm)	vitesse moyenne (µm/an)	half-fall depth (nm)	D <sub>H</sub> (m <sup>2</sup> /s)	b	D <sub>H</sub> (m <sup>2</sup> /s)	D <sub>M</sub> (m <sup>2</sup> /s)
20 °C	3 mois	70	0,35	1,40	15,0	$9,0 \times 10^{-22}$	0	$4,0 \times 10^{-22}$	$2,0 \times 10^{-22}$
		90	0,20	0,80	14,3	$9,0 \times 10^{-21}$	1	$1,5 \times 10^{-20}$	$3,0 \times 10^{-20}$
		cycle	1,00	4,00	267,0	$2,5 \times 10^{-19}$	0	$2,5 \times 10^{-19}$	$2,5 \times 10^{-19}$
	9 mois	40	0,40	0,53	13,5	$2,5 \times 10^{-24}$	-0,95	$1,0 \times 10^{-24}$	$5,0 \times 10^{-26}$
		70	1,60	2,13	15,2	$3,0 \times 10^{-21}$	1	$3,0 \times 10^{-21}$	$6,0 \times 10^{-21}$
		90	1,00	1,33	13,5	$3,0 \times 10^{-21}$	5	$3,0 \times 10^{-21}$	$1,8 \times 10^{-20}$
		cycle	2,00	2,67	19,5	$1,0 \times 10^{-20}$	5	$1,0 \times 10^{-20}$	$6,0 \times 10^{-20}$
	15 mois	90	6,74	5,39	58,3	$9,0 \times 10^{-20}$	-	-	-
	50 °C	4 mois	55	0,16	0,48	22,6	$2,0 \times 10^{-22}$	1,4	$3,0 \times 10^{-22}$
76			0,23	0,69	94,2	$5,1 \times 10^{-22}$	-0,70	$4,0 \times 10^{-22}$	$5,0 \times 10^{-23}$
83			0,28	0,84	33,7	$4,0 \times 10^{-22}$	2,2	$6,0 \times 10^{-22}$	$2,0 \times 10^{-21}$
95			1,70	5,10	30,0	$1,0 \times 10^{-20}$	5	$3,0 \times 10^{-20}$	$1,8 \times 10^{-19}$

**Tableau 20** | Valeurs des épaisseurs totales (en µm), des vitesses moyennes d'hydratation (en µm/an), profondeurs à laquelle la teneur en D ou H est diminuée de moitié (half-fall depth en nm) et coefficients de diffusion (en m<sup>2</sup>/s) par ajustement avec les modèles de Fick et de Doremus. D<sub>H</sub> correspond au coefficient de diffusion de H, D<sub>M</sub> à celui d'un modificateur et  $b = D_M/D_H - 1$ .

D'après la littérature, la diffusion de l'espèce hydrogénée est plus faible que celle du modificateur car c'est une diffusion réactive (adsorption, hydrolyse). Doremus prend en compte cette différence en incluant le paramètre  $b = D_M/D_H - 1$  dans le modèle (cf. Chap.1 §IV.B). Différents auteurs utilisent des ratios b allant de 1 à 10<sup>5</sup> (Baucke, 1974 ; Lanford, 1978 ; Lee et al., 1974). Ici, les meilleurs ajustements avec le modèle de Doremus contiennent des ratios variant de -0,95 (diffusion plus importante de l'espèce hydrogénée par rapport à celle d'un modificateur) à 5 (diffusion plus importante du cation modificateur). Il n'est pas possible d'obtenir des ajustements avec un ratio général convenant à toutes les températures et humidités relatives. De plus, ils ne sont pas cohérents avec les mécanismes observés. En effet, à 20°C, il a été démontré précédemment que l'hydratation est prépondérante dans l'altération du verre. Le ratio b doit donc être négatif pour tous les échantillons puisque les alcalins/alcalino-terreux ne sont pas ou très peu lixiviés. Ils ne peuvent donc pas avoir une vitesse de diffusion supérieure à celle de l'espèce hydrogénée qui diffuse dans le verre jusqu'à des épaisseurs bien plus importantes.

Par ailleurs, ce ratio b et le coefficient de diffusion sont interdépendants ce qui complique l'ajustement. Pour pallier ce fait, les coefficients D<sub>H</sub> ont été choisis comme égaux ou assez proches de ceux du modèle de Fick puis le ratio b a été ajusté.



**Figure 60** | Ajustements des profils du deutérium à 20°C avec les modèles de Fick et de Doremus. Les profils avec la mention « tronqué » sont ceux dont les premiers points sur 30 à 50 nm ont été supprimés pour distinguer l'extrême surface de la diffusion en profondeur.

### **En conclusion**

Ces résultats sont complexes et difficiles à interpréter.

Concernant le facteur temps, en dehors de tout biais expérimental, il semble que **la vitesse d'hydratation augmente au cours du temps.**

Concernant l'influence de l'humidité relative, la tendance n'est pas claire : à 50°C et t = 4 mois, les échantillons exposés à des HR de 55, 76 et 83 %HR présentent une épaisseur de diffusion de H similaire qui augmente significativement à des HR plus élevées. A 20°C et t = 3 mois, 40 et 70 %HR présentent également une épaisseur de diffusion de D équivalente. Nous pourrions alors envisager une HR seuil en dessous de laquelle l'humidité relative impacte peu la vitesse de diffusion des espèces hydrogénées (argument appuyé par les analyses IRTF et Raman). Pourtant, à 20°C et t = 9 mois, l'épaisseur de diffusion de D est largement plus élevée à 70 %HR qu'à 40 %HR, rendant difficile l'établissement d'un comportement général.

Concernant l'influence de la température, il est difficile de comparer les échantillons entre eux et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, nous ne possédons pas d'échantillons altérés à 20 et 50°C exposés strictement à la même humidité relative. Ensuite, il est légitime de se poser la question de la cohérence d'une telle comparaison si les mécanismes diffèrent en fonction du temps et de la température (hydratation et interdiffusion).

Les profils de D et H montrent deux processus différents de diffusion avec un premier mécanisme en extrême surface (80 nm maximum) et un second mécanisme plus en profondeur

---

## **IV. Discussion**

---

Le tableau 21 récapitule les résultats de la littérature en renseignant le mécanisme d'altération observé, l'espèce diffusante opérante et l'énergie d'activation mesurée dans une gamme de température étudiée (Abrajano et al., 1989 ; Cummings et al., 1998 ; Anovitz et al., 2008 ; Neeway, 2011 ; Neeway et al., 2012 ; Abdelouas et al., 2013 ; Ait Chaou et al., 2014 ; Bouakkaz, 2014 Alloteau, 2017 ; Alloteau et al., 2017 ; Bouakkaz et al., 2018 ; Kudriavtsev et al., 2018).

	cette thèse	Anovitz et al., 2008	Kudriavtsev et al., 2017	Alloteau et al., 2017	Cummings et al., 1998; Fearn et al., 2006	Neeway, 2011	Bouakkaz et al., 2018	Abrajano et al., 1989	Kudriavtsev et al., 2018
<b>type de verre</b>	médiéval Si-K-Ca	obsidienne	obsidienne	Si-K-Na	sodique	nucléaire SON68	nucléaire SON68	nucléaires SRL 131 et PNL 76-68	borosilicate commercial (BSG)
<b>composition Wt. %</b>	51 % SiO <sub>2</sub> 19 % K <sub>2</sub> O 17 % CaO	-	77 % SiO <sub>2</sub> 10 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 % K <sub>2</sub> O	71 % SiO <sub>2</sub> 11 % Na <sub>2</sub> O 11 % K <sub>2</sub> O	73 % SiO <sub>2</sub> 18 % Na <sub>2</sub> O 3 % CaO	46 % SiO <sub>2</sub> 14 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% Na <sub>2</sub> O	46 % SiO <sub>2</sub> 14 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% Na <sub>2</sub> O	44 / 41 % SiO <sub>2</sub> 14 / 9 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 14 / 10 % Na <sub>2</sub> O	81 % SiO <sub>2</sub> 13 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4 % Na <sub>2</sub> O
<b>mécanisme</b>	hydratation et interdiffusion	hydratation	hydratation	hydratation	interdiffusion	-	interdiffusion	hydratation et interdiffusion (fonction du verre)	hydratation
<b>espèce diffusante</b>	H <sup>+</sup> pour l'hydratation Cas de l'interdiffusion non défini	-	H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup> et H <sub>2</sub> O	-	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup>
<b>gamme de T</b>	20 et 50°C	n.d	90 à 200°C	80°C	25 à 90°C	125 à 200°C	35 à 125°C	75 à 240°C	90 à 210°C
<b>Ea</b>	non arrhenien ?	34,16 d'après D	77,6 (H <sup>+</sup> ) 56,7 ( <sup>18</sup> O) d'après D	non arrhenien	-	43-47 d'après v	34,0 d'après v 68,0 d'après D	137,3 à 95 %HR 74,9 à 100 %HR d'après v	90,0 pour H <sup>+</sup> 80,2 pour <sup>18</sup> O d'après D

**Tableau 21** | Récapitulatif des résultats de plusieurs études sur l'altération des verres en milieu insaturé.

Le mécanisme responsable de l'altération est renseigné ainsi que l'espèce diffusante, la gamme de températures étudiée (en °C) et l'énergie d'activation mesurée dans cette gamme (en kJ/mol). Cette dernière est indiquée selon la méthode de calcul : « d'après v » signifie d'après la vitesse d'altération et « d'après D » signifie d'après le coefficient de diffusion de l'espèce hydrogénée. Seuls les pourcentages des oxydes majoritaires sont indiqués.

## A. Mécanisme d'altération et espèce diffusante

### 1. Hydratation seule ou couplée à l'interdiffusion ?

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence que l'hydratation seule opère majoritairement à 20°C avec une très faible lixiviation des modificateurs à cette température, mais il a été observé un mécanisme d'interdiffusion à 50°C avec une lixiviation plus marquée des espèces ioniques. Le mécanisme d'hydratation seul a également été observé sur des obsidiennes (Anovitz et al., 2008 ; Kudriavtsev et al., 2017), un verre Si-K-Na (Alloteau et al., 2017) et un verre borosilicaté commercial BSG (Kudriavtsev et al., 2018) (Tableau 21). Abrajano et al. (1989) ont relevé, quant à eux, un mécanisme d'hydratation sur des verres nucléaires PNL 76-68 et un mécanisme d'interdiffusion sur des verres nucléaires SLR 131 et 165 (Tableau 21). La différence est interprétée comme provenant des compositions entre les verres PNL et SLR ne contenant pas les mêmes teneurs en aluminium (3,5 et 0,5 wt.% respectivement). L'interdiffusion a été observée pour les verres sodiques de Cummings et al. (1998), Fearn et al. (2006) et Kudriavtsev et al. (2017), avec notamment la lixiviation du sodium (Tableau 21).

Ainsi, d'après les données disponibles dans la littérature, **le mécanisme ne semble pas général et dépend en grande partie de la composition des verres mais aussi des conditions d'altération** comme démontré dans cette thèse. Pour le moment, trop peu d'études ont été réalisées pour comprendre quels paramètres déterminent exactement la mise en place d'un mécanisme plutôt qu'un autre bien que des tendances soient observables. Les verres sodiques, composés de 71 % SiO<sub>2</sub>, 11 % Na<sub>2</sub>O et 11 % K<sub>2</sub>O, présentent toujours la lixiviation de Na (d'après les données actuelles et dans les conditions testées). A l'inverse, les obsidiennes, contenant une très faible part de modificateurs (77 % SiO<sub>2</sub>, 10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 % K<sub>2</sub>O) ne présentent qu'un mécanisme d'hydratation. Nous pourrions envisager que la teneur en modificateurs définisse le mécanisme régissant l'altération avec l'interdiffusion favorisée dans le cas de fortes concentrations en alcalins et alcalino-terreux. Pourtant, le verre SG3 comportant 51 % SiO<sub>2</sub>, 19 % K<sub>2</sub>O et 17 % CaO, c'est-à-dire de fortes teneurs en modificateurs, présente des mécanismes dépendant des conditions (temps d'altération, température).

Par ailleurs, aucune des études dans la littérature n'a indiqué la présence d'enrichissements tels qu'observés dans cette thèse. Ces enrichissements sont observés à 20 et 50°C quel que soit le mécanisme (hydratation ou interdiffusion). Ils montrent la mobilité des espèces en surface du verre malgré l'absence de lixiviation. Ce comportement est important en cas d'exposition au milieu atmosphérique réel avec l'alternance entre condition insaturée et épisodes de pluie. En effet, Alloteau et al. (2017), Bouakkaz et al. (2018) et Neeway et al. (2012) démontrent que **la vitesse d'altération d'un verre en milieu immergé est plus importante si ce verre a été préalablement exposé à des conditions insaturées**. Les auteurs interprètent ce résultat par la

lixiviation massive des éléments mobiles qui ont été piégés dans les produits d'altération lors de l'exposition à la vapeur d'eau. L'enrichissement des modificateurs sur l'épaisseur d'hydratation peut donc conduire au même type de comportement en cas de future exposition à un épisode de pluie. De ce fait, **l'altération en phase vapeur est initiatrice d'une forte altération lors des épisodes pluvieux.**

Enfin, nous pouvons remarquer que très peu d'auteurs évoquent le mécanisme de dissolution dans leurs études en milieu insaturé. Il semble que celui-ci n'intervienne que peu dans l'altération du verre dans ces conditions, éventuellement à très haute humidité relative. Bouakkaz et al. (2018) observent la formation de phyllosilicates en extrême surface du verre indiquant un mécanisme d'hydrolyse conduisant au relâchement de silicium et d'aluminium dans le film d'eau formé à 95 %HR (à 125°C), re-précipitant par la suite.

## 2. Espèce diffusante ?

Que le mécanisme d'altération soit l'hydratation ou l'interdiffusion, différents auteurs ont cherché à évaluer l'espèce hydrogénée diffusant dans la matrice du verre et aucun consensus n'est pour le moment établi. Cummings et al. (1998) et Fearn et al. (2006) ont quantifié le sodium et l'hydrogène par analyses SIMS et obtiennent tous deux une diffusion ionique et moléculaire couplant  $H^+$  et  $H_2O$ . Aucune quantification n'a été réalisée dans le cadre de nos recherches. Alloteau et al. (2017), Abrajano et al. (1989) et Bouakkaz et al. (2018) proposent la diffusion unique de  $H_2O$  en se basant notamment sur les solubilités équivalentes de  $D_2O$  et  $H_2O$  et sur les pénétrations également équivalentes<sup>16</sup> de D et H. Anovitz et al. (2008) démontraient aussi une diffusion similaire pour les deux molécules d'eau (classique ou enrichie) mais ne tranchaient pas réellement sur l'espèce diffusante en dehors de cette constatation.

Nos observations conduisent à penser que **l'absence de corrélation entre les profils de diffusion de  $^{18}O$  et de H (et D) évoquent plutôt la diffusion ionique de  $H^+$  (et  $D^+$ )**. La présence d'un pic de  $^{18}O$  en extrême surface du verre pourrait laisser envisager une diffusion mixte tout d'abord moléculaire avec  $H_2O$  dans les premières dizaines de nanomètres (présence de  $^{18}O$ ), puis celle des protons plus en profondeur (absence de  $^{18}O$ ). Cette hypothèse est celle de Kudriavtsev et al. (2018) qui ont réalisé des expériences de vieillissement sur des verres borosilicatés en utilisant de l'oxygène 18. Leurs profils Tof-SIMS montrent également une absence de corrélation entre les diffusions de H et de  $^{18}O$ . Les auteurs interprètent alors les profils par une étape de

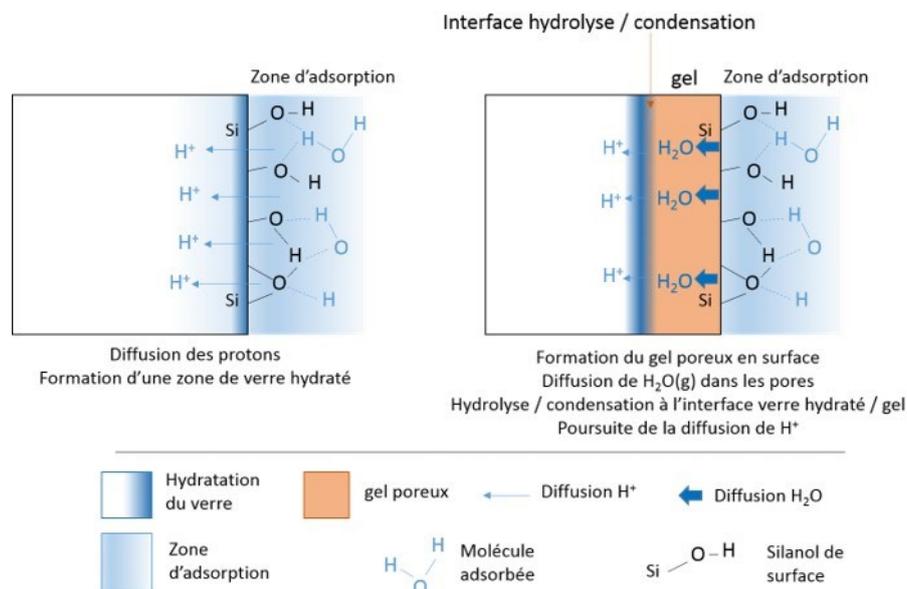
---

<sup>16</sup> Bouakkaz et al. 2018 présentent une hydratation légèrement plus importante en vapeur  $D_2^{18}O$  par rapport à celle en vapeur  $H_2O$  mais les auteurs imputent cette variation aux incertitudes de mesure.

dissociation des molécules  $H_2O$  à la surface du verre puis une diffusion indépendante de  $H^+$  et  $^{18}O$  dans le verre. Pourtant, dans le cadre de nos recherches, ce pic d'oxygène 18 en surface n'est pas localisé à la même profondeur que celui de H et D, ce qui semble plutôt indiquer deux mécanismes distincts : 1) la diffusion de protons dans la matrice vitreuse et 2) hydrolyse/condensation avec la formation de nouvelles liaisons  $Si-^{18}O-Si$  en surface. Plutôt qu'une dissociation de  $H_2O$  à l'interface avec l'atmosphère et des diffusions spécifiques comme proposée par Kudriavtsev et al. (2018), nous proposons plutôt les différentes étapes suivantes (Fig. 61) :

- Adsorption de  $H_2O(g)$  à la surface du verre sain
- Diffusion de  $H^+$  dans la matrice vitreuse : hydratation
- Réaction d'hydrolyse/condensation du verre hydraté en surface avec  $H_2O$  adsorbé  
→ Formation d'un gel poreux
- Diffusion de  $H_2O(g)$  dans les pores du gel jusqu'au front d'hydrolyse/condensation du verre hydraté → inclusion progressive de  $^{18}O$  dans le gel et progression de l'hydratation par  $H^+$

Dans le cas d'un mécanisme d'hydratation seul, il est proposé que l'absence de lixiviation des alcalins et alcalino-terreux provoquent des effets stériques et limitent la diffusion de  $H_2O$  dans la matrice vitreuse. Ce processus est appuyé par les études présentées dans le tableau 21. Les verres présentant un mécanisme d'interdiffusion semblent montrer une diffusion de  $H_2O$  alors que les verres présentant uniquement de l'hydratation montrent globalement une diffusion de  $H^+$  seul.



**Figure 61** | Schéma du processus d'hydratation non couplé à l'interdiffusion. Si les modificateurs ne sont pas échangés, la pénétration de l'eau dans la matrice vitreuse est limitée aux protons seuls. Le verre hydraté subit une hydrolyse/condensation formant un gel poreux en surface. Les molécules d'eau gazeuses peuvent diffuser dans le réseau de pores jusqu'au front de condensation où  $H^+$  va ensuite continuer de diffuser dans la matrice (hydratation).

### En conclusion

L'interdiffusion et l'hydratation semblent dépendre à la fois des compositions de verre et des conditions d'altération.

**Pour les verres de vitraux, l'hydratation a été principalement observée sur les échantillons à 20°C à 3 mois d'altération.** A 15 mois d'altération, la lixiviation est extrêmement faible. A cette même température mais en condition cyclique d'humidification/séchage, l'interdiffusion semble être plus marquée. En revanche, l'hydratation est couplée à un **échange ionique (interdiffusion) à 50°C et à la formation de phases secondaires.** Dans les deux cas, certaines espèces ne sont pas lixiviées telles que K pour l'échantillon en cycle. Comme le démontre la littérature, les espèces qui ont migré en surface du verre risquent d'être massivement lixiviées dans le cas d'un contact avec de l'eau liquide, comme le phosphore qui est enrichi sur tous les échantillons.

Les profils de H et  $^{18}\text{O}$  ont indiqué que **l'espèce diffusante est majoritairement protonique.**

L'absence de lixiviation des modificateurs limite la diffusion de  $\text{H}_2\text{O}$  par effet stérique. Une succession d'étapes est proposée pour expliquer les différences de diffusion des espèces hydrogénées et oxygénées : 1) diffusion des protons à partir de l'eau adsorbée et formation d'une zone de verre hydraté, 2) hydrolyse/condensation du verre hydraté en surface : formation d'un gel poreux, 3) diffusion porale de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  jusqu'au front de condensation.

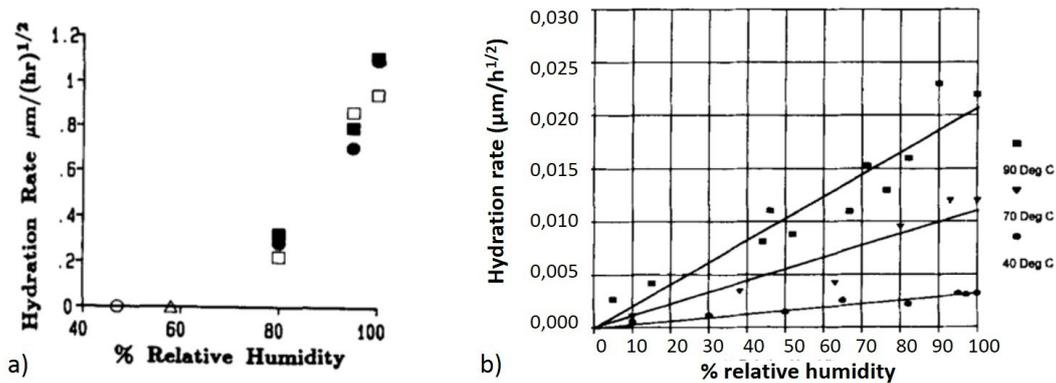
## B. Vitesses d'altération en milieu insaturé

### 1. Dépendance à l'humidité relative

La diffusion dans le verre dépend en partie de l'humidité relative (Abrajano et al., 1989 ; Mazer et al., 1991 ; Bouakkaz et al., 2018). Dans cette thèse, il a été observé que le comportement des verres à 20°C en fonction de ce paramètre n'est pas très clair. Après 3 mois d'altération, les verres à 40 et 70 %HR possèdent une épaisseur totale de diffusion de D similaire. Après 9 mois d'exposition, l'épaisseur totale de diffusion de D à 70 %HR est largement supérieure à celle de à 40 %HR. Les analyses IRTF et Raman ne montrent pas de tendance particulière avec une hydratation de surface (mesures IRTF) et l'évolution des structures Qn (mesures Raman) désordonnées quelles que soient les HR auxquelles les échantillons ont été soumis (cf. Fig. 53 et 56).

A 50°C, un seuil d'humidité relative est observable en dessous duquel l'hydratation des verres dépend peu de ce facteur. A partir de 75-80 %HR, une croissance exponentielle de différents paramètres tels que l'épaisseur de diffusion de H, le taux d'hydratation, ou encore la croissance de structures Q2 et Q3 s'instaure. D'autres auteurs observent le même comportement impliquant une

valeur seuil. Sur des verres nucléaires SLR 131, Abrajano et al. (1989) présentent une vitesse d'hydratation très faible à 40 et 60 %HR et un seuil d'altérabilité à partir d'environ 70 %HR où l'hydratation croît exponentiellement (Fig. 62a). Sur des obsidiennes, Mazer et al. (1991) observent une vitesse d'hydratation similaire pour 60 et 90 %HR puis une augmentation entre 90 et 100 %HR. A l'inverse, Moriya et Nogami (1980) et Cummings et al. (1998) observent une linéarité de la vitesse d'hydratation sur toute la gamme d'HR (Fig. 62b).



**Figure 62** | Vitesse d'hydratation (en  $\mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ ) en fonction de l'humidité relative (en %) de a) verre nucléaire SLR 131 à 125°C. Illustration tirée d'Abrajano (1988). Verres hydratés pendant 4,5 j (carrés vide), 6,5 j (carrés plein), 7,5 j (ronds plein), 60 j (ronds et triangles vides). b) verre sodique. Illustration de Cummings et al. (1998) légèrement modifiée pour la lisibilité des axes.

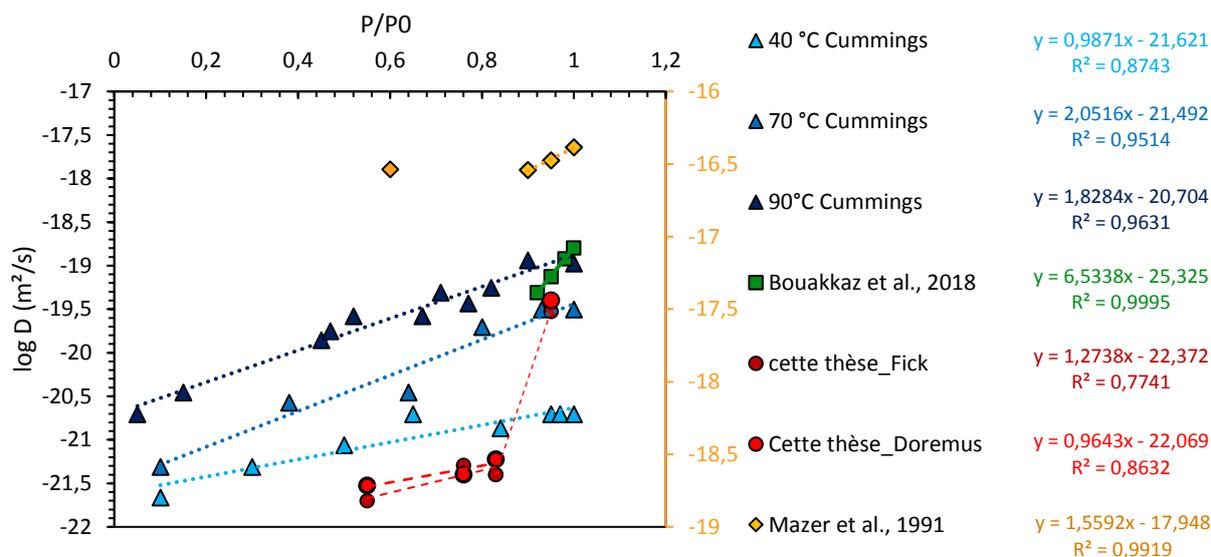
Il est possible de déduire les coefficients de diffusion à partir des vitesses d'hydratation (en  $\mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ ) de l'article de Cummings en utilisant l'équation 30, puis de tracer la fonction  $\log(D) = f(\text{HR})$  (Eq. 31).

$$v = 2\sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad \text{Eq. 30}$$

$$D = D_0 \left( \frac{P}{P_0} \right)^{-n} \leftrightarrow \log D_0 - n \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Eq. 31}$$

Avec  $\mathbf{D}$  le coefficient de diffusion,  $\mathbf{D}_0$  la constante de diffusion initiale,  $\mathbf{P}$  la pression partielle,  $\mathbf{P}_0$  la pression de vapeur saturante et  $\mathbf{n}$  le coefficient de dépendance à l'humidité relative (à  $P/P_0$  donc).

Les coefficients  $n$  de dépendance à l'HR sont 0,99, 2,05 et 1,83 pour les températures 40, 70 et 90°C respectivement (Fig. 63). La moyenne est de 1,62. Les coefficients de diffusion initiale  $D_0$  sont de  $2,4 \times 10^{-22}$ ,  $3,2 \times 10^{-22}$  et  $2,0 \times 10^{-21}$   $\text{m}^2/\text{s}$  pour ces mêmes températures (Tableau 22).



**Figure 63** | Logarithme de  $D$  en fonction de  $P/P_0$ : données de Cummings et al. (1998) (triangles bleu clair à bleu foncé) sur des verres sodiques, de Bouakkaz et al. (2018) (carrés verts) sur verre nucléaire SON68, de Mazer et al. (1991) sur des obsidiennes (losanges jaunes associés à l'ordonnée droite), et de cette thèse (ronds rouges) sur verre de composition médiévale.

Il est possible d'ajouter nos valeurs de diffusion à 50°C sur le graphe Fig. 63. L'évolution des coefficients de diffusion est linéaire jusqu'à 83 %HR puis augmentent brusquement. Pour  $HR < 83\%$ , les valeurs de coefficients de diffusion sont plus faibles que les verres sodiques (Fig. 63). La constante de diffusion  $D_0$  est égale à  $8,5 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$  pour l'ajustement avec le modèle de Doremus et  $4,2 \times 10^{-23}$  avec celui de Fick. Le paramètre  $n$  de dépendance à l'HR est égal à 0,96 (modèle de Doremus), ce qui est très similaire à la valeur de Cummings à 40 °C (Fig. 63). La valeur pour le modèle de Fick est plus élevée ( $n = 1,3$ ). Cette régression n'est valable que pour des valeurs inférieures à 83 %HR. En effet à 95 %HR, le coefficient de diffusion est très élevé et similaire aux valeurs de Cummings à 70°C et de Bouakkaz à 90°C. Pour ces derniers (Bouakkaz et al. 2018), les coefficients de diffusion sur le verre nucléaire SON68 sont linéaires entre 92 et 99 %HR et sont proches des valeurs de Cummings à la même température bien que les compositions de verre soient différentes. Les données de Mazer et al. (1991) sont également linéaires après la valeur seuil de 90 %HR (Fig. 63) mais possèdent un paramètre  $n$  de dépendance à l'HR largement inférieur à celui de Bouakkaz et al. (2018) (Tableau 22). D'après ces données, en considérant un second  $\log(D)$  linéaire au-dessus de la valeur seuil de 83 %HR pour cette thèse, nous aboutissons à une très forte dépendance à l'HR avec  $n = 15,6$  (Tableau 22).

Cependant, l'approche linéaire n'est pas la plus adaptée. Il devrait être possible d'appliquer une loi d'adsorption pour exprimer le comportement sur la totalité de la gamme d'HR puisque la tendance exponentielle de l'hydratation du verre est liée à l'adsorption des molécules d'eau en surface du

verre. Le modèle de Guggenheim-Anderson-Boer<sup>17</sup> (modèle dit de GAB reliant teneur en eau et humidité relative) a été appliqué sur le jeu de données de Cummings et al. (1998) et ajuste bien les valeurs expérimentales pour les trois températures. Malheureusement, l'ajustement ne fonctionne pas pour les valeurs de cette thèse car le modèle n'est pas cohérent avec la valeur élevée à 95 %HR.

Auteurs :	cette thèse Doremus	cette thèse Fick	cette thèse Fick	Cummings et al., 1998			Bouakkaz et al., 2018	Mazer et al., 1991
T (°C)	50	50	50	90	70	40	90	160
gamme HR	55 à 83 %	55 à 83 %	83 à 95 %	5 à 100 %	5 à 100 %	5 à 100 %	90 à 100 %	92 à 100 %
<i>n</i>	0,96	1,27	15,6	1,83	2,05	0,99	6,53	1,56
<i>D</i> <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s)	8,5E-23	4,2E-23	-	2,0E-21	3,2E-22	2,4E-22	-	-

**Tableau 22** | Récapitulatif des paramètres *n* et *D*<sub>0</sub> de cette thèse, de Cummings et al. (1998), Bouakkaz et al. (2018) et de Mazer et al. (1991). Certains paramètres *D*<sub>0</sub> ne sont pas exprimés car la gamme étudiée ne couvre que les hautes HR.

Pour conclure sur la dépendance de l'altération à l'humidité relative, pour des valeurs entre 55 et 83 %HR, nous pouvons exprimer la loi de vitesse de diffusion de H<sup>+</sup> au sein d'un verre de vitrail en fonction de l'humidité relative telle que :

$$D = 8,5(\pm 0,1) \times 10^{-23} \left( \frac{P}{P_0} \right)^{0,96(\pm 0,38)}$$

## 2. Dépendance à la température

Plusieurs études ont évalué l'énergie d'activation *Ea* de l'hydratation du verre exposé à la vapeur d'eau. Les valeurs inférieures à 50 kJ/mol représentent un processus limitant correspondant à la diffusion des espèces accumulées en dehors de l'interface réactionnelle (Lasaga, 1981), voire à un processus mixte avec les réactions de surface (Guy et Schott, 1989). Le mécanisme limitant diffusif semblerait intuitif et adapté au cas du milieu insaturé puisque les espèces en surface ne peuvent être évacuées en dehors de l'interface. Pourtant, les données de la littérature sont très éparpillées et évaluent l'énergie d'activation entre 34,0 et 137,3 kJ/mol (Tableau 21). Certains auteurs ont déterminé l'*Ea* à partir de la vitesse d'hydratation et d'autres à partir du coefficient de diffusion. La conversion de

<sup>17</sup> Le modèle de GAB s'exprime tel que :  $X = \frac{ABC \left( \frac{P}{P_0} \right)}{\left( 1 - B \left( \frac{P}{P_0} \right) \right) \left( 1 - B \left( \frac{P}{P_0} \right) + BC \left( \frac{P}{P_0} \right) \right)}$  avec X la teneur en eau,

$B = B_0 \exp\left(\frac{h_1}{RT}\right)$ ,  $C = C_0 \exp\left(\frac{h_2}{RT}\right)$ , *h*<sub>1</sub> la chaleur de condensation de la vapeur d'eau pure (en kJ/mol), *h*<sub>2</sub> chaleur intégrale de sorption des couches d'eau supplémentaires (en kJ/mol) et P/P<sub>0</sub> = HR/100. A est un paramètre ajustable correspondant à une teneur en eau initiale. Dans cette thèse, ce n'est pas la teneur en eau X mais le coefficient de diffusion D qui a été ajusté en fonction de P/P<sub>0</sub> et la constante A considérée était la constante initiale de diffusion D<sub>0</sub>.

l'un à l'autre peut être effectuée en utilisant l'équation 30. A partir du coefficient D, les valeurs mesurées sont 34,2 kJ/mol par Anovitz et al. (2008) et 68,0 kJ/mol par Bouakkaz et al. (2018) (Tableau 21). A partir de la vitesse d'hydratation, les valeurs mesurées par Neeway (2011) se situent entre 43 et 47 kJ/mol (mesures IRTF ou ToF-SIMS) et celles évaluées par Bouakkaz et al. (2018) sont de 34,0 kJ/mol. Abrajano et al. (1989) obtiennent 74,9 kJ/mol à 100 %HR et 137,3 kJ/mol à 95 %HR (Tableau 21). Kudriavtsev et al. (2018) différencient les diffusions de H<sup>+</sup> et <sup>18</sup>O et calculent deux énergies d'activation à partir des coefficients de diffusion distincts des deux espèces : 80,2 kJ/mol (pour <sup>18</sup>O) et 90,0 kJ/mol (pour H<sup>+</sup>) (verre borosilicate commercial, Tableau 21). Sur des obsidiennes, ces mêmes auteurs mesurent également 56,7 kJ/mol (<sup>18</sup>O) et 77,6 kJ/mol (H<sup>+</sup>) (Kudriavtsev et al., 2017). Moriya et Nogami (1980) mesurent des valeurs entre 75,3 et 83,7 kJ/mol. Ces valeurs très élevées semblent représenter un processus régi par la réactivité de surface. Les expériences ont été menées à de hautes humidités relatives ce qui implique une quantité d'eau disponible importante (voire même de la condensation à l'approche de 100 %HR). Le processus limitant basé sur la diffusion des espèces dissoutes en dehors de l'interface réactionnelle peut alors évoluer vers un processus limitant de réactions de surface.

Dans le cadre de nos recherches, il n'est pas possible de vérifier le comportement arrhenien de l'altération ni de calculer une énergie d'activation et ce, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, seuls deux points de températures ont été étudiés. Ensuite, les données à 70 et 90 %HR semblent indiquer une accélération de la vitesse d'hydratation au cours du temps. Alloteau (2017) observait déjà ce comportement pour des verres Si-K-Na et en a déduit un comportement non arrhenien. Enfin, les mécanismes ne sont pas identiques en fonction des conditions. En comparant 20-3m70% et 50-4m76% qui sont les deux échantillons les plus proches en matière de durée d'exposition et d'humidités relatives étudiés, il est possible de remarquer que l'épaisseur et la vitesse d'hydratation sont plus importantes à 20°C qu'à 50°C. Puisque plusieurs auteurs ont montré une diffusion équivalente dans le verre pour D<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O (Anovitz et al., 2008 ; Bouakkaz, 2014), nous pouvons émettre l'hypothèse qu'elle est également identique pour H<sup>+</sup> (espèce diffusante à 50°C) et D<sup>+</sup> (espèce diffusante à 20°C). De plus, les profils de D et H d'un échantillon (20-3m90%) montraient une diffusion similaire pour ces deux éléments (Fig. 49). Ainsi, **l'hydratation plus faible à 50°C qu'à 20°C pourrait provenir de la différence de mécanisme intervenant dans l'altération du verre avec l'interdiffusion qui possède une vitesse plus faible que l'hydratation seule. En effet, si l'eau réagit avec les modificateurs et qu'un processus d'échange se met en place, cette diffusion réactive peut être plus lente et le processus sera sans doute plus activé thermiquement.**

### En conclusion

La dépendance de l'altération à l'humidité relative et la constante de diffusion initiale  $D_0$  ont pu être évalués entre 55 et 83 %HR à 50°C, plage pour laquelle la fonction  $\log(D) = f(P/P_0)$  présente un comportement linéaire. A des valeurs supérieures à 83 %HR,  $D$  augmente avec une pente plus importante. La loi de vitesse de diffusion dans cette gamme d'HR conviendrait à la modélisation de l'altération en milieu insaturé. Néanmoins, le comportement arrhenien de l'altération n'est pas démontré et la valeur d' $E_a$  est inconnue, rendant impossible, pour le moment, l'application de cette loi à d'autres températures.

### C. Cas des échantillons en cycle 25-90 %HR

Les cas des échantillons placés en cycles humidification/séchage entre 25 et ~90 %HR est intéressant. En effet, ces échantillons présentent l'épaisseur de diffusion la plus importante (i.e supérieure aux expositions à 40, 70 et 90 %HR) pour les deux durées d'exposition testées.

Dans un premier temps, des effets mécaniques dus au séchage pourraient être envisagés. La perte de molécules  $H_2O$  libres dans la matrice vitreuse entraînerait des contraintes au sein du réseau, causant l'apparition de microfissures et ainsi favorisant la pénétration de nouvelles molécules d'eau lors d'un cycle suivant d'humidification. Pourtant, le mécanisme d'hydratation seul avec une diffusion de protons a été mis en évidence. Nous pouvons alors supposer qu'il y a très peu de molécules d'eau libres au sein du réseau vitreux ce qui ne satisfait pas cette première hypothèse.

Une seconde hypothèse est le renouvellement des molécules d'eau présentes dans le réseau de pores du gel. D'après le mécanisme d'altération des verres proposé précédemment (Fig. 61), la progression de l'hydratation et de l'hydrolyse/condensation en profondeur en milieu insaturé peut se faire en partie par la diffusion porale des molécules  $H_2O(g)$  dans le gel. Ainsi, **lors du séchage du verre à 25 %HR, la majeure partie de l'eau (libre et adsorbée) dans le réseau de pore est évacuée** vers l'atmosphère interne de l'enceinte climatique. Il ne subsiste alors plus qu'une monocouche d'eau adsorbée sur les parois des pores (Brunauer et al., 1938). **Le cycle suivant d'humidification réintègre et renouvelle de nouvelles molécules d'eau au sein du gel, disponibles pour la poursuite de l'altération.**

---

## Conclusion

---

Ce chapitre a permis de mettre en évidence des caractéristiques mécaniques et cinétiques de l'altération des verres de vitraux en condition insaturée.

Tout d'abord, à basse température, **l'altération est majoritairement régie par un mécanisme d'hydratation** des verres qui n'est pas ou peu couplé à un échange ionique entre les espèces hydrogénées et les alcalins/alcalino-terreux. D'après les profils non corrélés de H, D,  $^{18}\text{O}$  et  $^{16}\text{O}$ , **l'espèce diffusante est  $\text{H}^+$** . L'oxygène 18 est intégré lors de la **formation du gel par hydrolyse/condensation** du verre hydraté. Certaines espèces sont enrichies en surface du verre, ce qui pourrait provoquer une **altérabilité accrue lors d'un épisode de pluie** avec une lixiviation massive de ces éléments. Par ailleurs, les échantillons en cycle 25-90 %HR présentent une épaisseur d'hydratation plus importante que les autres, démontrant **l'importance des cycles d'humidification/séchage** qui provoquent le renouvellement des molécules d'eau au sein du réseau poral du gel, disponibles pour la poursuite de l'altération.

Concernant les cinétiques d'hydratation, le comportement des verres est complexe à 20°C par rapport à 50°C, démontrant **des processus sans aucun doute fortement activés thermiquement. Une loi de vitesse d'hydratation en fonction de l'humidité relative a pu être déterminée à 50°C entre 55 et 83 %HR**. Malheureusement, le comportement arrhenien de l'altération n'a pu être vérifié et l'énergie d'activation n'a pas été mesurée. Puisque l'hydratation est majoritaire à 20°C et que l'interdiffusion intervient à 50°C, il est possible d'émettre l'hypothèse **d'énergies d'activation différentes entre basses et hautes températures**.

**Puisque la couche d'altération semble avoir un impact dans la poursuite de l'altération, le chapitre suivant porte sur l'étude de l'altération à long terme en utilisant des verres possédant au préalable une couche altérée : des verres de vitraux datant du XIV<sup>ème</sup> siècle et ayant développé à leur surface d'épaisses couches d'altération de plusieurs centaines de micromètres. L'enjeu est d'évaluer si la couche altérée provoque des modifications au niveau des mécanismes et de cinétiques d'altération.**



# Chapitre 5

## Impact de la couche altérée sur la poursuite de l'altération

---

*« Il y a tant de beauté dans le monde.*

*Parfois j'ai l'impression qu'elle me submerge, de partout en même temps, mais c'en est trop.*

*Mon cœur se remplit comme un ballon, prêt à exploser. Et là, je comprends qu'il faut que je lâche prise,*

*que j'arrête d'essayer sans cesse de m'y raccrocher. Et ça glisse sur moi comme de la pluie.*

*Et je ne peux plus rien éprouver d'autre que de la gratitude pour chaque instant de mon insignifiante petite vie. »*

*American Beauty, Sam Mendes, 1999*

---

# I. Mécanismes et vitesses d'altération d'un verre de vitrail à long terme : impact de la couche altérée

---

Ce chapitre de thèse fait l'objet d'un article publié:

**“Long-term weathering rate of stained-glass windows using H and O isotopes”**

Loryelle Sessegolo, Aurélie Verney-Carron, Mandana Saheb, Laurent Remusat, Adriana Gonzalez-Cano, Nicolas Nuns, Jean-Didier Mertz, Claudine Loisel et Anne Chabas

Paru chez Nature Partner Journal (NPJ) Materials Degradation (2018) 2:17 ;  
doi:10.1038/s41529-018-0038-1

Résumé :

Tel que décrit dans la synthèse bibliographique (Chap. 1), la littérature, et notamment les études sur les verres nucléaires, fait mention d'un impact de la couche altérée sur la progression de l'altération du verre. Le fait majeur relevé est la diminution de la vitesse d'altération provoquée en partie par le développement d'un gel poreux puis d'un processus de transport diffusif des espèces au sein du réseau poral. Il a été mis en évidence que la couche altérée se comporte comme un tamis moléculaire et que la porosité évolue au cours du temps avec une fermeture progressive des espaces libres. La couche altérée a donc, dans certaines conditions d'altération, un caractère passivant.

Dans le cas des verres de vitraux, la morphologie des couches altérées est particulièrement hétérogène et déstructurée. En effet, le milieu atmosphérique est discontinu, multiphasique et changeant. Ces conditions variables et la précipitation de sels hygroscopiques induisent des contraintes mécaniques provoquant la fissuration de la couche altérée ainsi que des pertes de matières. Tous ces espaces ouverts peuvent être vecteurs d'eau liquide ou gazeuse et donc favoriser le transport des espèces vers le front d'altération. Dans ces conditions, la couche d'altération pourrait ne pas développer de caractère passivant contrairement aux verres nucléaires altérés en milieu continu.

Cette étude a donc pour objectif d'évaluer les mécanismes et les vitesses d'altération à long terme sur des verres anciens possédant déjà une épaisse couche altérée afin de les comparer aux résultats à court terme. Cette étude a été réalisée en condition insaturée de 25 à 90 %HR et à 20°C avec des verres de vitraux datant du XIV<sup>ème</sup> siècle. Les échantillons ont été exposés à une vapeur d'eau enrichie en deutérium et en oxygène 18 de manière à tracer la circulation de l'eau au sein de la

couche et observer des sites réactifs. Des cartographies NanoSIMS ont été réalisées sur des échantillons en coupe transversale.

Les résultats montrent que les ratios isotopiques mesurés dans la couche altérée sont supérieurs aux abondances naturelles, ce qui met en évidence la circulation et l'adsorption homogène de l'eau au sein de la couche altérée. En parallèle, des isothermes d'adsorption d'eau dans la couche ont été effectuées, permettant le calcul du rayon moyen des pores (2 nm) et du coefficient de diffusion de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  dans ce réseau poral ( $7,8 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Si la diffusion de l'eau gazeuse dans les pores est légèrement ralentie par rapport à celle dans l'air libre, elle reste néanmoins très rapide.

Par ailleurs, des enrichissements importants en deutérium ont été observés à l'interface verre sain/verre altéré. La diffusion de D dans le verre sain et l'absence d'enrichissement en  $^{18}\text{O}$  démontrent que l'altération des verres anciens est majoritairement régie par le mécanisme d'hydratation avec la diffusion de  $\text{H}^+$  (ou  $\text{D}^+$ ). Des analyses de composition de plusieurs zones au MEB-EDS mettent en évidence un faible échange ionique associé à l'hydratation (interdiffusion). Les coefficients de diffusion de  $\text{D}^+$  ont été mesurés à partir de l'épaisseur de l'enrichissement dans le verre sain (loi de Fick) et correspondent à  $3,6 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 70% HR et  $4,9 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 90% HR à 20°C. Ces valeurs sont similaires à celles mesurées sur des verres modèles altérés à court terme en atmosphère réelle (1 à 4 ans, Gentaz, 2011). Par conséquent, cette étude souligne que la couche altérée ne modifie pas le mécanisme d'altération ni la vitesse à long terme car sa morphologie déstructurée favorise un transport rapide des espèces aqueuses jusqu'au front d'altération.

**L'article complet est présenté ci-dessous. L'organisation des sections est celle prévue par le journal npj Materials Degradation avec la partie « Material and methods » située après la partie « results and discussion ». La section « Supplementary information » se trouve à la suite des références.**

# Long-term weathering rate of stained glass windows using H and O isotopes

Loryelle Sessegolo<sup>a</sup>, Aurélie Verney-Carron<sup>a</sup>, Mandana Saheb<sup>a</sup>, Laurent Remusat<sup>b</sup>, Adriana Gonzalez-Cano<sup>b</sup>, Nicolas Nuns<sup>c</sup>, Jean-Didier Mertz<sup>d,e</sup>, Claudine Loisel<sup>d,e</sup>, Anne Chabas<sup>a</sup>

<sup>a,\*</sup>LISA, UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 61, av du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

<sup>b</sup>IMPMC, Sorbonne Universités, UMR CNRS 7590, UPMC, IRD, MNHN, CP52 57 Rue Cuvier, 75231 Paris Cedex 05, France

<sup>c</sup>Univ. Lille, CNRS, INRA, Centrale Lille, ENSCL, Univ. Artois, FR 2638 - IMEC -Institut Michel-Eugène Chevreul, F-59000 Lille, France

<sup>d</sup>CRC, Sorbonne Universités, USR 3224 CNRS, MNHN, Ministère de la Culture et de la Communication, CP21, Paris, France

<sup>e</sup>LRMH, USR 3224, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne, France

## Abstract

The understanding of glass alteration is a biogeochemical, industrial, societal (radioactive waste confinement) and cultural heritage issue. Studies have been mainly performed in aqueous conditions. However, the unsaturated phase may be predominant in many cases. In this context, we evaluate here the role of the alteration layer formed on medieval stained-glass windows on the ongoing alteration in unsaturated conditions. H<sub>2</sub>O adsorption isotherms were measured to study the relation between the vapor sorption and the relative humidity inside the alteration layer. From it, the average pore radius is calculated, resulting to a water vapor diffusion coefficient of  $2.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  inside the pore network. Experiments using a doped water vapor (D<sub>2</sub><sup>18</sup>O) confirm the vapor transport up to the alteration front, and demonstrate that the alteration mainly progresses via an interdiffusion mechanism occurring between D<sup>+</sup> (or H<sup>+</sup>) and the glass modifiers. This long term alteration rate is thus quantified and the calculated interdiffusion coefficients at 20°C are  $3.6 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 70 %RH and  $4.9 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 90 %RH, which is consistent with values measured on the short term alteration of stained glass models. Therefore, this study highlights that the alteration layer does not constitute a significant protective effect against the vapor transport limiting the interdiffusion mechanism.

## A. Introduction

The alteration of glass in aqueous medium has been extensively studied in various contexts, such as the geological storage of vitrified radioactive wastes, the contribution of basaltic glass dissolution to biogeochemical cycles or the conservation of historical artefacts (e.g. <sup>1-3</sup> and references herein).

Water is the main agent in the glass degradation. Two mechanisms, the interdiffusion and the hydrolysis, modify the morphology and the surface composition, altering the properties of the material. Interdiffusion consists in an ion exchange between the glass modifiers cations ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) and hydrogenated species in solution ( $H^+$ ,  $H_2O$  or  $H_3O^+$ ) <sup>4,5</sup>. Hydrolysis breaks the Si-O-Si siloxane bonds and induces the dissolution of glass. These two processes commonly lead to the formation of an alteration layer constituted of three different layers of variable thickness as a function of the glass composition and environmental conditions. The deepest layer is hydrated and depleted in glass modifier cations due to hydration and interdiffusion <sup>4-6</sup>. The second one is an amorphous layer, mainly composed of Si and insoluble elements (e.g. Al, Zr) and formed by the precipitation of these dissolved elements <sup>7,8-9</sup> or by local hydrolysis / condensation reactions within the hydrated layer <sup>10,11</sup>. The third external layer, at the atmosphere interface, corresponds to the secondary phases formed by the precipitation of dissolved elements of the glass and/or elements of the environment. These mechanisms are the same in saturated (liquid water) and unsaturated media (water vapor), but their relative contribution is different. In the unsaturated medium, the hydration and the interdiffusion are considered as the major mechanisms, leading to a transport-controlled process. Moreover, the hydration (diffusion of water molecules inside the glass) is not necessarily accompanied by the opposite diffusion of the glass modifiers (interdiffusion) <sup>12</sup>.

Many studies have focused on the formation of the glass alteration layer and its protective or passivating character, hampering further alteration, in particular for nuclear glasses since highly radioactive wastes are vitrified and intended to be buried in geological storage <sup>13-15</sup>. Some of these works have highlighted a progressive pores closure which decreases the species diffusion within the alteration layer and thus the alteration rate <sup>10,16-23</sup>. This pore clogging is explained by the reorganization of the altered layer by hydrolysis and condensation of silicon <sup>10</sup>. These results are deduced from experiments of tracer circulation (dye or <sup>29</sup>Si) using Time-Of-Flight/Secondary-Ion Mass Spectroscopy (ToF-SIMS) <sup>16,17</sup> or from the measurement of the specific surface areas by Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) <sup>16,20</sup> and by gas adsorption <sup>16</sup>. Monte Carlo simulations are in agreement with the experimental results <sup>17,19-21</sup>.

However, these experiments are mainly performed in a continuous aqueous medium. Recent studies carried out on nuclear glass in the presence of water vapor have highlighted a significant impact of the vapor on the glass alteration with substantial hydration depth and secondary phases

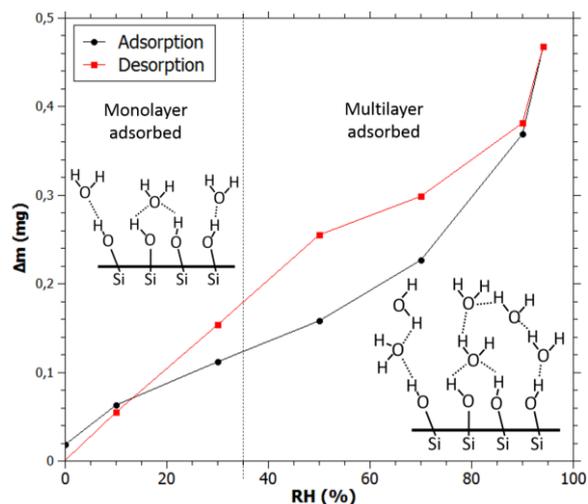
precipitation<sup>12,14,24–26</sup>. Nevertheless, it seems that there is no study assessing the role of the altered layer under these conditions. This question has also to be addressed in the case of stained glass windows that are submitted to alternating saturated and unsaturated conditions for several centuries. The medieval Si-K-Ca glasses generally present high degradation states and thick altered layers<sup>27–29</sup>. Their alteration layers are often very heterogeneous<sup>28,30,31</sup> and fractured due to the wetting/drying cycles conditions<sup>30,32,33</sup>. Even if some cracks are filled with secondary phases (sulfates or carbonates), they can favor the water circulation within the altered layer until the pristine glass interface<sup>32</sup>. Moreover, the exfoliation, or detachment of altered glass scales, can expose new surfaces to the atmosphere<sup>32</sup>. In this way, in contrast to the nuclear glasses, the influence of the pore closure over time on the alteration rate drop is expected to be low. Thus, the aim of the study is to trace the water vapor circulation (using a doped water in D<sub>2</sub><sup>18</sup>O) within the alteration layer of ancient stained glass windows in order to assess its role and to investigate the progress of the alteration in order to measure the long-term kinetics in unsaturated conditions.

## B. Results and discussion

Two types of medieval stained glass windows (14<sup>th</sup> century), named OU2 and EV1, were studied. These samples are not pristine: OU2 displays an alteration layer in the form of pits whose radius ranges between 50 and 200  $\mu\text{m}$ . EV1 presents a continuous layer on its entire surface of about 100  $\mu\text{m}$  thick (see supplementary material S1).

Before exposing these medieval glasses to a doped water vapor at different relative humidity values (RH), the first step was to assess the relationship between the adsorbed water vapor content and the RH. For that, gravimetric measurements were led on OU2 sample (which does not contain hygroscopic secondary phases) to obtain a moisture sorption isotherm at 25 °C, corresponding to the H<sub>2</sub>O adsorption inside the pore network of the alteration layer (Fig. 1). The isotherm presents a strong hysteresis between the adsorption and desorption curves, generally associated with mesoporous material (pore diameter between 2 and 50 nm from the IUPAC nomenclature<sup>37</sup>). This hysteresis corresponds to a delay in vaporization, highlighting the water condensation into the liquid state within the pore network at high RH. In order to build the isotherm curve, it was necessary that the weight gain reaches a stability (of the adsorption) for each RH value. The time to reach this equilibrium between the alteration layer and the fixed atmosphere depends on the surface available for the adsorption and on RH. The lower the RH, the faster the equilibrium time (see supplementary material S2). From there, at RH values of < 35 % it is considered that only one monolayer of water molecules is adsorbed on the material and at higher RH values, the number of layers of water molecules increases with RH<sup>38</sup> (Fig. 1). A second series of gravimetric measurements of H<sub>2</sub>O adsorption was carried out to specifically study the range between 5 and 35 %RH. Using the Brunauer, Emmett and Teller (B.E.T.) theory<sup>39</sup> (supplementary material Eq. S3-A to E and Fig.

S3-A), it was possible to roughly calculate the specific surface area of the altered layer corresponding to the open porosity accessible by water vapor of  $100 \pm 40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , by assuming an average density of the alteration layer of  $2.2 \pm 0.5$  (ref.40) and an average alteration pit thickness of  $100 \pm 30 \mu\text{m}$ . Cailleateau et al.<sup>18</sup> have found a specific surface of  $84 \pm 4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  after 39 days of leaching in aqueous media ( $63 \pm 3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  after 125 days) associated with the total porosity (open and closed) by using Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS), which is relatively close to the result of this present study.



**Figure 1:** Isotherm of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption/desorption determined by gravimetric measurements on OU2 sample. Below 35 %RH the silica surface contains only the silanols/hydroxyls and the monolayer of water molecules adsorbed. Above 35 %RH, the thickness of adsorbed water multilayers increases<sup>39</sup> and the condensation occurs in the pore network, at a RH value depending on the pore size.

By assuming that the altered layer contains micropores and mesopores, like what has been documented from previous studies on nuclear glasses<sup>8,18,25</sup>, and from the shape of the isotherm, it is expected that at high RH the water vapor condenses inside the pore network (according to the Kelvin's law, supplementary material Eq. S3-I and Fig. S3-B). Therefore, the weight gain at the highest RH value corresponds to the weight of liquid water in the pore volume, which then can be used to calculate an average pore radius of  $2.0 \pm 0.2 \text{ nm}$  and an open porosity of 21% (supplementary material Eq. S3-F). This pore size is in agreement with other recent studies concerning the alteration of nuclear glasses in aqueous media (between 1 and 40 nm for nuclear glass as a function of glass composition<sup>8,18,25,40</sup>) and less than 10 nm for ancient potash-lime silica glasses buried for several centuries<sup>41</sup>.

The Knudsen factor ( $K_n$ ; supplementary material Eq. S3-G) can be calculated from knowledge of the previously estimated pore radius.  $K_n$  corresponds to the ratio of the mean free path for a gas over the pore diameter size range (supplementary material Eq. S3-G and S3-H). This factor can be used to distinguish between molecular diffusion (intramolecular collisions and Brownian motion),

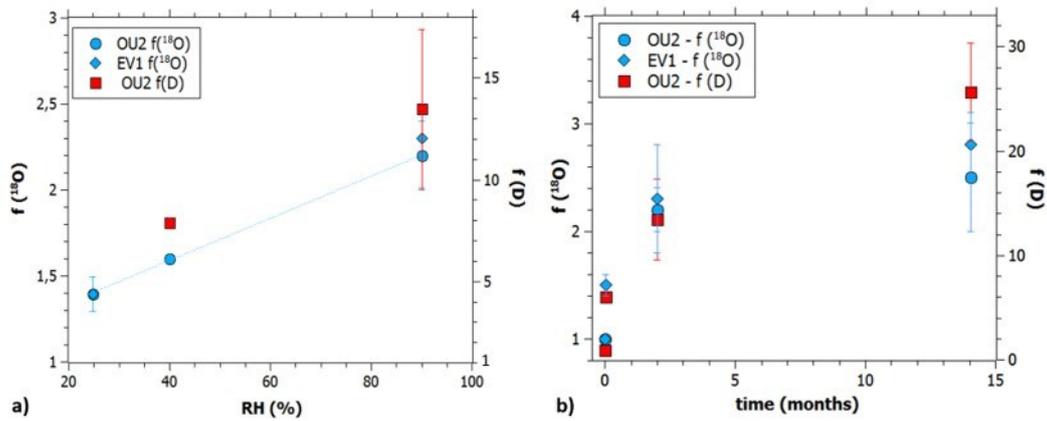
Knudsen diffusion ( $D_k$ ; Eq. 1) (describing molecule/pore wall collisions), or an intermediate, transitional regime<sup>42</sup>. If  $K_n$  is greater than 1, diffusion of vapor is mainly due to molecule/wall interactions and therefore is in the Knudsen diffusion regime<sup>43</sup>. For the water vapor circulation inside pores whose average radius is 2 nm,  $K_n \gg 1$ . The calculated Knudsen diffusion coefficient<sup>42,44,45</sup> of the water vapor inside the altered layer is equal to  $7.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Eq. 1). From Fick's law (Eq. 2) and assuming an alteration layer thickness  $e$  of 230  $\mu\text{m}$  (the maximum value for OU2 pits radius<sup>44</sup>), the water vapor reaches the alteration front in 53 ms. This diffusion rate indicates that water vapor circulation is slowed (by 2 orders of magnitude) by the presence of the pore network since the water vapor diffusion in the air is  $2.82 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (25 °C)<sup>46</sup>.

$$D_k = \frac{2R_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad \text{Eq. 1}$$

With  $D_k$  the Knudsen diffusion (in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $R_p$  the pore radius (in m),  $T$  the temperature (in K),  $R$  the ideal gas constant (in  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), and  $M_i$  the molar mass of the gas species (in  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$$e = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad \text{Eq. 2}$$

With  $e$  the alteration layer thickness (in m),  $D$  the diffusion coefficient (in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) and  $t$  the time (in s).



**Figure 2:** Evolution of  $^{18}\text{O}$  and D enrichment factors (a) as a function of RH (in %) for 2 months of exposition and (b) as a function of time at 90 %RH (0, 0.03, 2 and 14 months). Values presented in (a) and (b) come from S1 series. Errors are given at the 1 $\sigma$  confidence interval; if not visible, they are smaller than symbols.

The vapor circulation from the external surface to the alteration front is confirmed by the isotopic tracing experiment (using  $D_2^{18}O$ ) and the corresponding mapping of D and  $^{18}O$  distribution carried out by NanoSIMS. All the enrichments values are expressed in enrichment factors ( $f(D)$  and  $f(^{18}O)$ ) with respect to the natural abundances for more convenience:

$$f(D) = \frac{\left(\frac{D}{H}\right)_{sample}}{\left(\frac{D}{H}\right)_{natural}} \quad \text{Eq. 3}$$

$$f(^{18}O) = \frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{sample}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{natural}} \quad \text{Eq. 4}$$

OU2			
Time	RH (%)	$f(^{18}O)$	$f(D)$
1 day - S1	90	-	$6.1 \pm 0.0$ (n=1)
1 day - S2	90	-	$5.3 \pm 0.0$ (n=1)
2 months - S1	90	$2.2 \pm 0.2$ (n=3)	$13.5 \pm 3.9$ (n=5)
2 months - S2	90	$1.9 \pm 0.2$ (n=3)	$12.8 \pm 4.8$ (n=12)
2 months	40	$1.6 \pm 0.0$ (n=1)	$7.9 \pm 0.0$ (n=1)
2 months	25	$1.4 \pm 0.1$ (n=2)	-
2.75 months	70	$1.7 \pm 0.2$ (n=7)	-
14 months	90	$2.5 \pm 0.5$ (n=7)	$25.7 \pm 4.7$ (n=6)
EV1			
1 day	90	$1.5 \pm 0.1$ (n=3)	-
2 months	90	$2.3 \pm 0.5$ (n=2)	-
2 months	25	$1.4 \pm 0.2$ (n=3)	-
14 months	90	$2.8 \pm 0.3$ (n=3)	-

**Table 1.**  $^{18}O$  and D average enrichment factor ( $f$ ) of OU2 and EV1 alteration layers after the exposure to the doped vapor (measured by NanoSIMS). Average values are calculated from “n” different analyzed zones (whose surface area is  $20 \times 20 \mu m^2$ ) carried out from the surface to the pristine glass interface on one sample. S1 and S2 correspond to the two series of analyses performed on the same sample at 1 year of interval.

EV1 and OU2 samples were exposed 1 day at 90 %RH at 20°C under doped water vapor ( $D_2^{18}O$ ). The isotopic distribution inside the alteration layer reveals the presence and the homogeneity of the isotopic enrichments, from the external surface to the pristine glass interface (Table 1). No diffusion gradient is observable. Nevertheless, even if the water vapor reaches the alteration front rapidly (in agreement with the vapor diffusion coefficient determined previously), no sign of an alteration progress, which would correspond to local enrichments at the altered / pristine glass interface, was detected for this short exposure time. The medieval glasses that were exposed for 2 months at 25, 40 and 90 %RH (20°C) at the doped vapor also present homogeneous isotopic enrichments of D and  $^{18}O$  throughout the altered layers. The enrichments values are higher than for 1 day of exposure and linearly increase as a function of RH between 25 and 90 %RH whatever

the isotope, D or  $^{18}\text{O}$  (Fig. 2a and Table 1). Furthermore, the isotopic enrichments of  $^{18}\text{O}$  are similar for OU2 and EV1 samples at 25 and 90 %RH, despite the different morphologies of their alteration layer (Fig. 2a and Table 1). The same observations can be done for samples exposed for 14 months (Fig. 2b and Table 1). The evolution of the isotopic enrichments as a function of time is not linear and tends towards a plateau, or at least a decrease in the enrichment sorption, and seems to stabilize for  $^{18}\text{O}$  from 2 months of exposure (Fig. 2b).

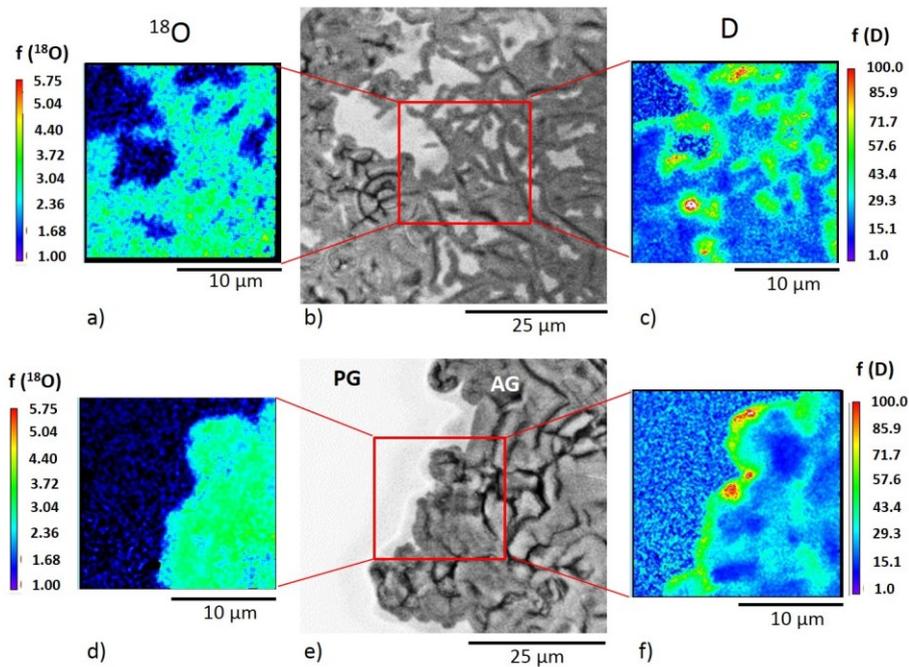
These enrichments measured using NanoSIMS inside the alteration layers result from a sequence of different processes: (1) a sorption process where water vapor molecules are physically adsorbed at the surface of the altered layer due to Van der Waals forces, (2) an isotopic exchange of D and  $^{18}\text{O}$  from the doped vapor with H and  $^{16}\text{O}$ , respectively, that are contained in the alteration layer, (3) a desorption process at the end of the experiment when samples are stored in a desiccator (at 14 %RH) and (4) a new isotopic exchange of D and  $^{18}\text{O}$  of the sample with H and  $^{16}\text{O}$  contained in the vapor of the desiccator.

	f ( $^{18}\text{O}$ )	f (D)
$\text{D}_2^{18}\text{O}$	$2.82 \pm 0.02$	$3.62 \pm 0.12$
$\text{D}_2^{18}\text{O} + \text{Heating}$	$2.75 \pm 0.02$	$2.91 \pm 0.23$
$\text{D}_2^{18}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$2.54 \pm 0.02$	$3.16 \pm 0.12$

**Table 2.** Average values of the  $^{18}\text{O}$  and D enrichment factors ( $f$ ) after different post-treatments for OU2 exposed to  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  vapor for 2 weeks at 90 %RH (measured by ToF-SIMS). The first sample ( $\text{D}_2^{18}\text{O}$ ) was just stored in desiccator after experiment. The second ( $\text{D}_2^{18}\text{O} + \text{Heating}$ ) was heated at 190 °C. The third one ( $\text{D}_2^{18}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ) was subjected to  $\text{H}_2\text{O}$  vapor at 100 %RH for 2 weeks. One analysis was performed for each sample in cross-section, on a  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  area, covering the whole alteration layer.

Processes (1) and (3) are described by the sorption isotherm curve (Fig. 1). Process (2) occurs at the surface of the pore network. Indeed, this latter is mainly composed of silanols Si-OH (as Al and Fe contents are low, see the glass compositions in the supplementary material S1). A monolayer of adsorbed water is strongly bonded to the hydroxyl group (Si-OH- -  $\text{H}_2\text{O}$ ) and is always present, even at very low RH or under vacuum<sup>38</sup>. The higher the RH, the higher the accumulation of water molecules layers adsorbed above this monolayer<sup>39</sup>, which increases the species available for the isotopic exchange. Therefore, the exchange of H and O isotopes between Si- $^{16}\text{OH}$  and the monolayer of adsorbed  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  can explain the influence of RH on the level of enrichment (and the linear increase observed on Fig. 1a). In order to study these isotopic exchange processes between vapor and silica surface (processes (2) and (4) in the sequence), three OU2 samples have been exposed for 2 weeks to  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  vapor at 90 %RH (20°C) and then were submitted to three different post-treatments. The average isotopic enrichments inside the whole alteration layer have been measured using ToF-SIMS. The first sample, setting as a reference, was stored in desiccator after isotopic exposure and displays D and  $^{18}\text{O}$  enrichments (Table 2). The second sample was heated after the doped vapor exposure, for 2 hours at 190°C. Compared to the reference sample, the

heated sample shows a depletion of D enrichment by 20 % and only 2.5 % of  $^{18}\text{O}$  enrichment (Table 2). Considering that the heating of the sample at this temperature leads to the desorption of all the free and adsorbed water on the silica surface<sup>38</sup>, even the monolayer strongly bonded to hydroxyls (Si-OH- -  $\text{H}_2\text{O}$ ), which leaves only silanols Si-OH, this means that 20 % of D enrichment corresponds to the monolayer of water molecules absorbed at the pore surface and 80 % takes part to the silanol/hydroxyl groups. This confirms that H atoms of the hydroxyls were exchanged with D atoms of the water vapor. Concerning oxygen,  $^{18}\text{O}$  enrichment has decreased by 2.5% after heating, which indicates that very few  $^{18}\text{O}$  was contained in the adsorbed monolayer of water molecules and the majority of  $^{18}\text{O}$  has been exchanged within the hydroxyl groups. Therefore, there is a difference in the isotopic exchange affinity between both isotopes. The third sample was exposed, after the doped vapor exposure, to 100 %RH for 2 weeks with  $\text{H}_2\text{O}$  water vapor (at 20°C) to see if the isotopic exchanges are reversible or not. The depletion is of 13 % and 10 % for D and  $^{18}\text{O}$  enrichments, respectively (Table 2). This indicates that a new exposure at very high RH, and certainly at liquid-state water (pore condensation at 100 %RH), induced a new isotopic exchange at a relatively similar rate for both isotopes in these conditions. However, the depletion is weak, which shows that the exchange rate is slow. This is confirmed at lower RH during the storage (in a desiccator at 14 %RH, desorption process (4) in the sequence) by two analyses of the sample OU2 altered for 2 months at 90 %RH at 1 year of interval (S1 and S2 series, Table 1). The  $^{18}\text{O}$  enrichment of S2 has decreased by 11% and the D enrichment by 14% compared to S1 (Table 1). For OU2 sample altered for 1 day at 90 %RH, the D enrichment is lower by 13% after 1 year (Table 1). Thus the losses after 1 year of storage are similar for D and  $^{18}\text{O}$  and this inverse isotopic exchange is much slower than at very high RH (100 %RH). This can be explained by the fact that at 14 %RH, very few water molecules are adsorbed and are available for an isotopic exchange, whereas at 100% RH, liquid water condensation in the pores is expected (Fig. S3-B in the supplementary material), accelerating the exchange processes.

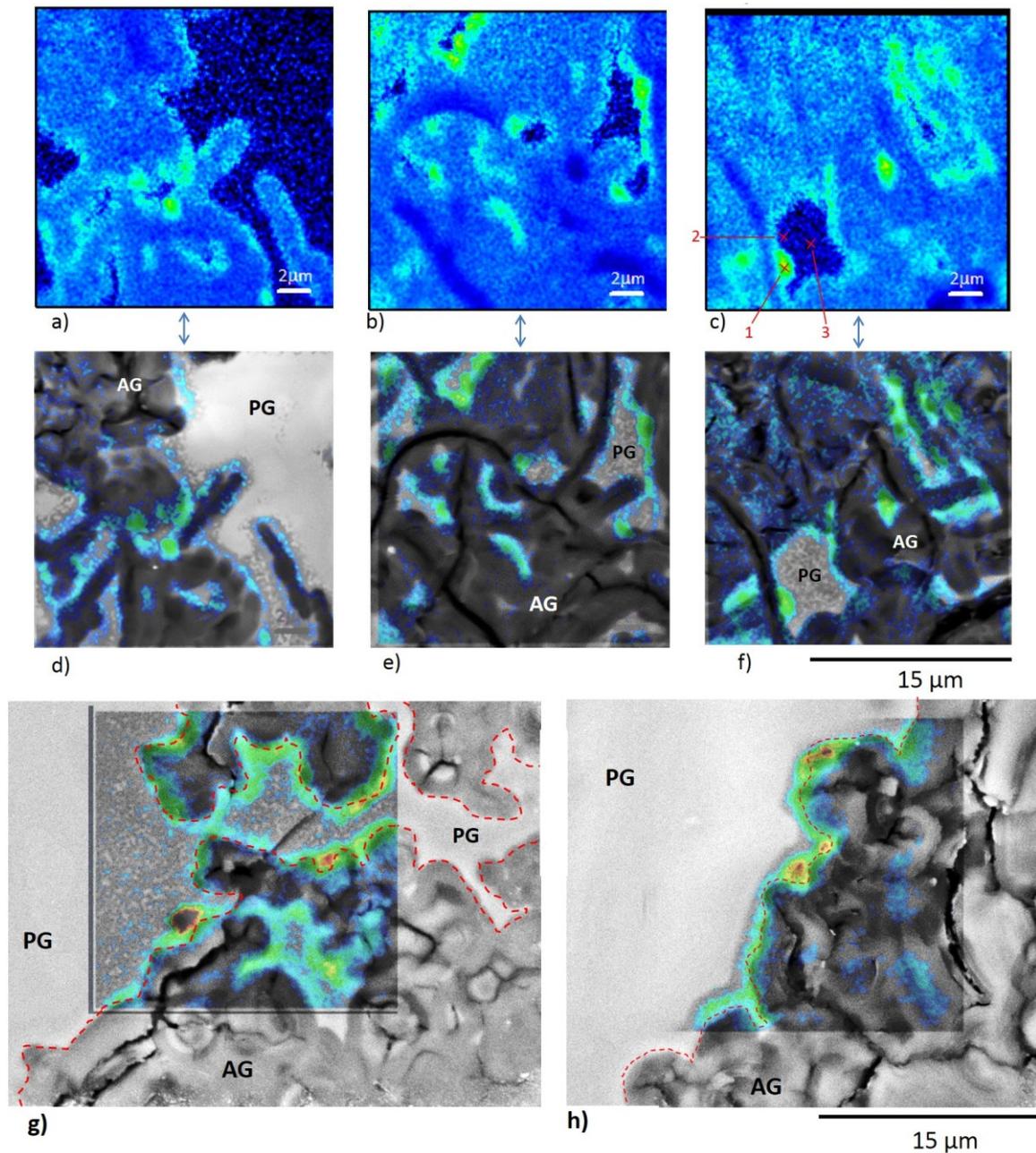


**Figure 3:**  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and D/H mapping on two zones of OU2 sample at 90 %RH for 14 months. The scale is expressed in enrichment factor with respect to the natural abundances. (b) and (e) are SEM-BSE images of analyzed zones: (b) in the middle of the alteration layer which contains isolated low-altered glass islets and (e) the pristine glass interface. (a) and (d) are  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  mapping associated to each zone and (c) and (f) are D/H mapping associated to the same zones. PG means 'Pristine Glass' and AG 'Altered Glass'.

The progress of alteration during the experiment is initiated by the high content of adsorbed water in the pore network at high RH and by eventual capillary condensation expected to occur at lower RH than 100 % in the pore network (from about 60 %RH for 2 nm pores, according to the Kelvin's law, supplementary material Eq. S3-I). This is confirmed by the observation of interfaces showing strong local D enrichments for several samples at high RH: 2 months at 90 %RH, 2.75 months at 70 %RH, and 14 months at 90 %RH. The interfacial enrichments are only observed for D (Fig. 3c, 3f) and not for  $^{18}\text{O}$  (Fig. 3a, 3d). The local D enrichments are located at all the interfaces with the pristine glass, at the glass alteration front (Fig. 3f), as well as at the interface of 'islets' of low-altered glass within the altered layer of OU2 (Fig. 3c). These isolated islets, surrounded by the alteration layer, are caused by the previous tree-like progress of the alteration. NanoSIMS mappings indicate that the small islets are entirely enriched in D, 'disappearing' under the enrichment, whereas the largest ones keep a core not enriched in D (Fig. 3c). These observations highlight a progress of alteration by an interdiffusion mechanism involving only or mainly the hydrogen isotopes, since local enrichment in  $^{18}\text{O}$  is not observable. The absence of  $^{18}\text{O}$  enriched rims reveals that, at this stage, there is no interdiffusion of  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  water molecules, and no hydrolysis/condensation (or precipitation) reactions occurring at the interface with the pristine glass. Moreover, some very local spots are extremely enriched with a D enrichment factor up to 150 (e.g. red zones on Fig. 3c, 3f). The observation of the same areas using SEM (in Back-Scattered Electron mode, BSE) after the

experiment indicates that these extremely enriched zones correspond to modified glass areas (supplementary material S4). Indeed, visually, the morphology evolves from that of the pristine glass, fairly clear and uniform, to a progressively darker zone (on SEM images) similar to hydrated or altered glass (supplementary material S4). These darker areas have a low intensity, which indicates the replacement of glass elements by lighter elements (from water) and possibly the development of porosity, therefore the evolution of the hydrated glass. However, these spots do not display  $^{18}\text{O}$  enrichment, highlighting that in these zones there is no hydrolysis / condensation reactions yet. Indeed, if local hydrolysis / condensation reactions or interfacial dissolution / precipitation have occurred,  $^{18}\text{O}$  would be included in the newly formed siloxane bonds as it is observed and proposed by Geisler et al.<sup>10</sup>. In this study, the preliminary step of the formation of the alteration layer (that occurred during the experiment only in unsaturated conditions) seems to be only interdiffusion.

In order to determine the thickness of the  $\text{D}^+$  interdiffusion inside the pristine glass, image processing was carried out to superimpose the SEM images and the associated NanoSIMS mapping (Fig.4d, e, f, g and h). The enriched layer thicknesses are variable and sometimes correspond to an accumulation of D at the interface but also to the interdiffusion in the pristine glass. The superimposition allowed both contributions to be differentiated. The average interdiffusion thickness is about  $0.6\ \mu\text{m}$  for the sample exposed 2.75 months at 70 %RH (Fig. 4d, 4e and 4f) and about  $1.5\ \mu\text{m}$  for the sample exposed 14 months at 90 %RH (Fig. 4g and 4h). By knowing this deuterium diffusion thickness (e) and the alteration time (t), and by applying the Fick's law (Eq. 2), the interdiffusion coefficient corresponding to the ion exchange can be deduced:  $3.6 \times 10^{-20}\ \text{m}^2.\text{s}^{-1}$  for the sample weathered at 70 %RH and  $4.9 \times 10^{-20}\ \text{m}^2.\text{s}^{-1}$  for the sample at 90 %RH.



**Figure 4:** (a), (b) and (c) are D/H NanoSIMS mappings of OU2 exposed 2.75 months at 70 %RH and (d), (e) and (f) are the corresponding overlay by image processing on SEM-BSE images. (a) and (d) are located at the pristine glass interface. (b), (c), (e) and (f) are located in the middle of the alteration layer, with D penetration inside the isolated islets of low-altered glass. (g) and (h) are the overlays by image processing of the D/H mappings on associated SEM-BSE images of two zones of OU2 exposed for 14 months at 90 %RH. In all these images, the green zones and rims correspond to the local highly D enriched areas with the D penetration inside the pristine glass. PG means 'Pristine Glass' and AG 'Altered glass'. It should be noted that the grayish edges in front of the enrichments, in the pristine glass (images d) and h) especially) do not correspond to the hydrated zone, but to artifacts of the image processing. These edges are not present on the initial SEM images.

The values of the interdiffusion coefficients are much higher in aqueous medium or buried medium (in soil). For buried archaeological Si-K-Ca medieval glasses (9 and 13<sup>th</sup>), Sterpenich et al.<sup>47</sup>, have found a diffusion coefficient of around  $1 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Few studies have measured interdiffusion coefficients of glass in atmospheric medium. Cummings et al.<sup>48</sup> have performed experiments on modern soda-lime glass samples at different temperatures (40, 70 and 90°C) and RH from 10 % to 95 %RH. By converting their data (hydration rate in  $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{0.5}$ ) in interdiffusion coefficient and roughly fitting the curve of D vs. RH by an exponential law, we could deduce interdiffusion coefficients of  $1.1 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 70 %RH and  $1.7 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 90 %RH (at 40°C). Then the activation energy was calculated at 70 and 90 %RH and the interdiffusion coefficients at 20°C were extrapolated by using the Arrhenius' law on Cummings' data. These coefficients are  $1.8 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 70 %RH and  $2.5 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 90 %RH. These values are lower than the values in this study as the glass composition is richer in silica and more durable, but the increase factor of the coefficients between 70 and 90 %RH is 1.4, which is identical to the increase factor of this study between the same RH values. Furthermore, Gentaz<sup>49</sup> have exposed model glasses (whose composition is close to the old stained glass windows of this study) in real atmosphere and in sheltered conditions in Paris. The alteration layer after 36 months is 1.2  $\mu\text{m}$ , which corresponds to a diffusion coefficient of  $1.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (using the Fick's law, Eq. (2)) for an average RH of 76 % and an average temperature of 12°C. This short-term diffusion coefficient on model glasses is therefore slightly lower than the long-term coefficients found in this study due to the lower temperature, but they are in the same order of magnitude, demonstrating that the interdiffusion coefficients are similar at short and long alteration term.

A last point is to determine if the D enrichment is really due to the interdiffusion during the experiment (between  $\text{D}^+$  and  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+}$ ) and not to isotopic exchange (between  $\text{D}^+$  and  $\text{H}^+$ ) in the hydrated layer already formed before the experiment (during the 650 years of atmospheric conditions). As previously mentioned, the morphology of some highly D enriched areas (red spots, Fig. 3f and S4 in the supplementary material) highlights the evolution of the pristine glass into a more porous and hydrated phase which seems to indicate the progress of the modifier exchange with  $\text{D}^+$ . Furthermore, EDS analyses were performed on an isolated islet inside the altered layer in order to measure the composition differences between the pristine glass, the islet core and 2 zones at the alteration front of the islet: one in the middle of the D enriched area and the other one at the same distance of the alteration front, but in a non-D enriched area (Points 1, 2 and 3 on Fig. 4c). These analyses allowed verification that the core of this large glass islet (Point 3 on Fig. 4c) has a composition very close to the pristine glass (PG, Table 3). Furthermore, the D enriched zone shows a depletion in glass modifier cations (Point 1 on Fig. 4c, Table 3) higher than the non-enriched zone just close to it (Point 2 on Fig. 4c, Table 3). The contents in  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{CaO}$  for point 1 are 5.4 and 7.9 wt.%, respectively, whereas for point 2 the  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{CaO}$  contents are 8.6 and

10.2 wt.%, respectively. This is accompanied by a relative increase of the SiO<sub>2</sub> content that is almost 8 wt.% higher for the D enriched zone compared to the non D enriched zone. The depletion in modifier cations (K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>) highlights that the interdiffusion process occurs between the deuterium and the modifiers cations and not only by exchange between the deuterium and the hydrogen due to the hydration during the 650 years of the atmospheric exposure.

Zones	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PG	2.5	<b>6.8</b>	1.0	<b>57.8</b>	3.6	<b>12.7</b>	<b>13.8</b>	0.7	0.6
AG	0.3	<b>1.7</b>	1.9	<b>82.5</b>	2.2	<b>3.6</b>	<b>6.0</b>	0.6	1.3
1	0.9	<b>3.6</b>	1.5	<b>76.6</b>	2.5	<b>5.4</b>	<b>7.9</b>	0.6	1.0
2	1.4	<b>4.8</b>	1.5	<b>68.8</b>	3.3	<b>8.6</b>	<b>10.2</b>	0.6	0.9
3	2.0	<b>6.7</b>	1.2	<b>61.8</b>	3.4	<b>11.2</b>	<b>12.5</b>	0.6	0.6

**Table 3:** Chemical composition measured by SEM-EDS. PG and AG mean ‘Pristine Glass’ and ‘Altered Glass’. Points 1, 2 and 3 are associated to the three analyzed zones on the Fig. 4c.: 1 is on the D-enriched zone, 2 is close to point 1 but not D-enriched, and 3 is located in the islet core of low-altered glass.

Finally, Verney-Carron et al.<sup>50</sup> have led the same experiment on EV1 sample with a light rain doped in D<sub>2</sub><sup>18</sup>O. They have also found D enrichments located at the pristine glass interfaces and have calculated a deuterium diffusion coefficient of  $2.8 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  using the Fick’s law (Eq. (2)). Therefore, it is possible to combine both studies to calculate the rain and the vapor contributions (with the interdiffusion coefficient values determined in this study at 70 and 90 %RH). From the Fick’s law and considering that it is raining 6 % of the time in Paris (548 h.y<sup>-1</sup> in average between 1961 and 1990 at Paris Montsouris, Meteofrance data), the rain contribution to the alteration thickness after 650 years is 66 μm and the vapor contribution ranges between 31 μm (for 70 %RH) and 35 μm (for 90 %RH). The total altered layer thickness for 650 years of alteration is about 100 μm, in good agreement with real thicknesses observed on ancient samples (between 50 and 200 μm)<sup>30,33,34</sup>. This also shows that the contribution of the RH on the alteration thickness is significant and has to be considered.

### C. Conclusion

In conclusion, this study yields insights into the progress of the alteration of medieval stained glass windows in unsaturated media and demonstrates that it is mainly caused by an interdiffusion mechanism between H<sup>+</sup> (or D<sup>+</sup>) and the glass modifiers. This long-term alteration rate is quantified and is expressed as an interdiffusion coefficient that is comparable to short-term exposure values on model samples. This can be explained by an important fracture network from the external surface to the alteration front, creating undoubtedly the major vector of liquid water in the rain events, but also a vector for water vapor. In addition, this study can be used to assess some pore network characteristics of a stained glass window sample. Even if these results are not representative of the broad morphologies panel of altered layers, they highlight the importance of

the total characterization of the pore network, giving access to the different diffusion processes associated. The case of atmospheric conditions is particularly complicated because it combines two water phases (liquid and gas) in the same system. Indeed, the liquid water does not depend solely on a rain episode soaking up the entire weathering layer, but also on the pore size and its distribution, which will create, depending on the relative humidity, the condensation of water. Therefore, the water diffusion mechanisms in the altered layer (pores and cracks) are mixed in unsaturated medium and have to be studied and combined in further works to properly define the actual diffusion rates of hydrogenated species up to the pristine glass.

## D. Materials and methods

### 1. Glass samples

The studied stained-glass windows samples come from the Saint-Ouen Abbey Church in Rouen (OU2) and the Notre-Dame Cathedral of Evreux (EV1), both in the North of France. Fragments of these glasses were set aside during a restoration of the monuments in the 1960-70's. They date from the 14<sup>th</sup> century and have therefore been weathered for more than 600 years in atmospheric conditions. They have consequently developed very thick alteration layers. The composition of pristine glass and alteration layer was previously determined<sup>33</sup>. For OU2, on the external face, the altered layer is discontinuous in thickness and consists of large pits (up to 1 mm across and 230  $\mu\text{m}$  depth<sup>49</sup>). In addition, some pits exhibit a tree-like structure evolution, insulating some 'islets' of pristine glass in the altered layer. Furthermore, the crack network is highly developed and displays thin and dense cracks that are not filled with secondary phases. For EV1, the altered layer of the external face is continuous all along the surface. The crack network is composed of very large fractures filled with secondary phases (syngenite  $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). A more complete description of the morphology and composition of pristine and altered glass is given in the supplementary material S1.

### 2. Exposure experiments

The objective of these experiments was to study the role of the altered layer on the further alteration of ancient stained glass windows. Thus, pieces of OU2 and EV1 were exposed to a controlled atmosphere in climatic chambers. Three sealed boxes were partly filled with supersaturated saline solutions:  $\text{K}_2\text{SO}_4$  for 90 %RH,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  for 40 %RH and  $\text{CH}_3\text{COOK}$  for 25 %RH at 20°C<sup>51</sup>. The relative humidity values achieved measured using a Vaisala data logger are  $91.1 \pm 3.0$  %RH,  $40.9 \pm 2.0$  %RH and  $28.8 \pm 2.0$  %RH. The boxes were placed in a temperature-controlled chamber at 20°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). OU2 and EV1 stained glass samples were exposed for different durations: 1 day at 90 %RH, 2 months at 90 %, 40 %, 25 %RH, 2.75 months at 70 %RH, and 14 months at 90 %RH.

All samples were placed inside each box above, but not in contact with the saline solutions. In order to trace the water penetration and reactions sites in the altered layer, the water of saline solutions was enriched in  $^{18}\text{O}$  and D. The water composition was 10% of  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  and 90% of  $\text{D}_2\text{O}$  (Eurisotop®). The  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio in solution was 0.110 and the D/H ratio 8.9. The natural ratios from the SMOW (Standard Mean Ocean Water) are  $2.05 \cdot 10^{-3}$  and  $1.15 \cdot 10^{-4}$ , respectively. Before and after analyses, samples were stored in a desiccator (at 14 %RH). Finally, some samples were altered in order to clarify the isotopic adsorption process inside the altered layer. Three OU2 samples were exposed for 2 weeks at 90 %RH in  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ . The first sample was placed in a desiccator before the embedding and the ToF-SIMS analyses. The second sample was heated at  $190^\circ\text{C}$  in order to remove all the physically adsorbed water<sup>38</sup> for 2 hours and directly embedded after the heating. The third sample was placed in a chamber at 100 %RH in  $\text{H}_2\text{O}$  vapor for 2 weeks after the doped vapor exposure.

### 3. Analytical techniques

After exposure, samples were embedded in resin (Korapox®), polished (from grade P800 of SiC abrasive paper to the  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  diamond powder, using ethanol) and coated with gold to allow cross-section observations. Microphotographs were acquired using a tabletop LV-SEM TM3030 Hitachi, a low-vacuum SEM equipped with energy dispersive spectrometer Quantax 70 EDS Bruker. An accelerating voltage of 15 kV in charge-up reduction mode has been used. Compositions were determined with a Field emission SEM Jeol JSM-6301F fitted with an EDS Silicon Drift X-Max 80  $\text{mm}^2$  detector and Aztec Advanced-INCA350 analyzer, Oxford Instruments, at 20 kV. Samples were analyzed using a Cameca NanoSIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). This instrument provides  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and D/H mapping, but also elemental mapping of Si, C and S. A primary  $\text{Cs}^+$  beam (1.5 pA for  $^{18}\text{O}$  analyses and 40-50 pA for D analyses) was used to scan the sample surface over  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  area (256 x 256 pixels, 1 ms/pixel) and collect secondary ions of the elements. One session was done to measure Si, C, S,  $^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}$  and a second one to measure H and D. The analyzed chamber vacuum was at about  $7 \times 10^{-10}$  Torr. An electron-flooding gun was used to compensate for charge defects. Before each analysis, a presputtering on  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  area (high primary current for 20 min for  $^{18}\text{O}$  analyses, 10 min for D analyses) was applied to remove gold coating and surface contamination, and to reach steady state sputtering<sup>52</sup>. The data are expressed in enrichment factor  $f(\text{D})$  and  $f(^{18}\text{O})$  (see Eq. (3) and (4)). Uncertainties (at  $1\sigma$ ) were calculated using the propagation law combining the counting statistic (between 40 to 60 scans) and the standard deviation of the values obtained for different mappings on the same sample. Data processing was performed using the Limage software (L. Nittler, Carnegie Institution in Washington DC), and the enrichment values were obtained by selecting only the amorphous silica matrix of the altered layer. The areas of precipitated phases (mainly syngenite for EV1), the resin

zones, the pristine glass, and the interfacial enrichments were all subtracted to obtain only the value of the amorphous silica phase.

ToF-SIMS analyses of D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  were done with a ToF-SIMS<sup>5</sup> from IONTOF. Primary ion beam was generated from a bismuth source in burst mode (25kV) to avoid hydrogen and  $^{16}\text{O}$  detector saturation.  $\text{Cs}^+$  (140nA, 2kV) were used for sputtering. Before each analysis, a presputtering was performed over an area of  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  during 5 minutes to remove the palladium coating. Analyses ( $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) were done with burst mode (6 pulses) for the oxygen isotopes analyses, and in burst alignment mode for the hydrogen isotopes. All the analyses were carried out with a  $\text{Cs}^+$  sputtering (for 1 s) between each scan of analysis and a low energy (20 eV) electron-flooding gun was used to compensate positive charge due to primary ion beam. The number of scans for one measurement varies between 515 and 620 and for each scan the number of pixels was  $256 \times 256$ . Data are also expressed in enrichment factor. Uncertainties were calculated from errors on the Poisson correction applied on measurements (for dead time effects of the registration system)<sup>53</sup>.

Gravimetric measurements of  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption at 25 °C were carried out using a device IGAsorp (Hiden Isochema). Two faces of a blank were polished to remove the altered layers. The polishing was done from grade P1000 to grade  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  to remove any scratches that could enhance the surface adsorption of the glass. Between 0 and 93% RH, the blank gains 1 ‰ of its mass. This reference corresponds to the support bracket plus the sample (blank) whose two faces were polished. The specific surface of the blank was calculated using the B.E.T theory and is negligible ( $0.2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). The adsorption tests have only been carried out on an OU2 sample that contains few crystallized salts. Indeed, EV1 is constituted of many syngenite in the crack network, which has an important hygroscopic effect. Three tests were carried out: two to confirm the isotherm and one to assess the range of RH values in which B.E.T. theory (monolayer adsorption) is linear. The adsorption durations for each RH step were long enough to reach the weight gain equilibrium before moving to the next RH step (see supplementary material S2). The uncertainty threshold of the mass variation was 5%. Uncertainties on the calculated specific surface area are relatively high due to the important standard deviation of the craters thickness and of the density that increases the uncertainty on the alteration layer mass. It is important to note that the calculated specific surface area corresponds to the B.E.T application of monomolecular adsorption layer on a partially dehydrated initial pore surface because the OU2 sample has been pre-treated by storage and heat at 60 °C for one week. However, these conditions are closer to the adsorption in real atmospheric conditions, and avoid the increase of cracks, the destabilization of the alteration layer, and in particular of the pore network, due to high temperature.

Finally, the overlay of the NanoSIMS mapping and SEM images was accomplished by image processing software in which layers were merged in subtraction mode, and to specific color desaturations to bring out only interfacial enrichments and not the silicate matrix (of the PG or AG). The resulting maps were fitted to SEM images using precise landmarks (such as low-altered glass islets or highly enriched spots) that coincide between the mappings and the images.

## E. References

1. Gin, S. *et al.* An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Mater. Today* **16**, 243–248 (2013).
2. Verney-Carron, A. *et al.* Understanding the mechanisms of Si–K–Ca glass alteration using silicon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **203**, 404–421 (2017).
3. Verney-Carron, A., Gin, S. & Libourel, G. Archaeological analogs and the future of nuclear waste glass. *J. Nucl. Mater.* **406**, 365–370 (2010).
4. Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L. M. & Allègre, C. J. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chem. Geol.* **202**, 257–273 (2003).
5. Lanford, W. A. *et al.* Hydration of soda-lime glass. *J. Non-Cryst. Solids* **33**, 249–266 (1979).
6. Doremus, R. H. Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *J. Non-Cryst. Solids* **19**, 137–144 (1975).
7. Wassick, T. A., Doremus, R. H., Lanford, W. A. & Burman, C. Hydration of soda-lime silicate glass, effect of alumina. *J. Non-Cryst. Solids* **54**, 139–151 (1983).
8. Gin, S. *et al.* Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nat. Commun.* **6**, 6360 (2015).
9. Bouakkaz, R., Abdelouas, A., Mendili, Y. E., Grambow, B. & Gin, S. SON68 glass alteration under Si-rich solutions at low temperature (35–90 °C): kinetics, secondary phases and isotopic exchange studies. *RSC Adv.* **6**, 72616–72633 (2016).
10. Geisler, T. *et al.* Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: A new corrosion mechanism. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 1458–1465 (2010).
11. Geisler, T. *et al.* The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* **158**, 112–129 (2015).
12. Hellmann, R. *et al.* Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nat. Mater.* **14**, 307–311 (2015).
13. Abrajano, T. A., Bates, J. K. & Mazer, J. J. Aqueous corrosion of natural and nuclear waste glasses II. Mechanisms of vapor hydration of nuclear waste glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **108**, 269–288 (1989).
14. Chaou, A. A., Abdelouas, A., Mendili, Y. E., Bouakkaz, R. & Martin, C. The French SON68 Glass Vapor Hydration under Different Atmospheres. *Procedia Mater. Sci.* **7**, 179–185 (2014).

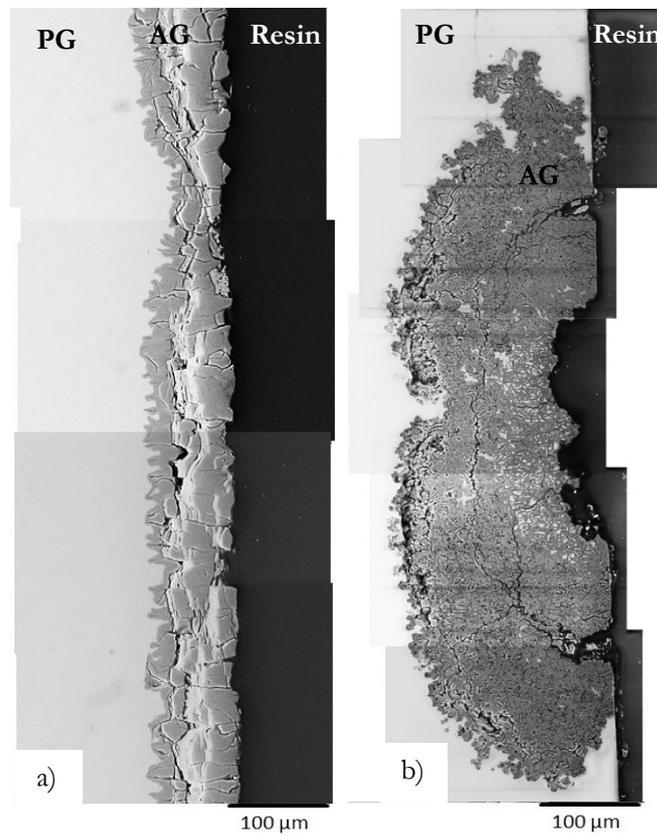
15. Chaou, A. A. *et al.* Vapor hydration of a simulated borosilicate nuclear waste glass in unsaturated conditions at 50 °C and 90 °C. *RSC Adv.* **5**, 64538–64549 (2015).
16. Ojovan, M. I. & Lee, W. E. Immobilisation of Radioactive Wastes in Glass. in *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation* 213–249 (Elsevier, 2005).
17. Pierce, E. M., Rodriguez, E. A., Calligan, L. J., Shaw, W. J. & Pete McGrail, B. An experimental study of the dissolution rates of simulated aluminoborosilicate waste glasses as a function of pH and temperature under dilute conditions. *Appl. Geochem.* **23**, 2559–2573 (2008).
18. Cailleateau, C. *et al.* Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nat. Mater.* **7**, 978–983 (2008).
19. Frugier, P. *et al.* SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *J. Nucl. Mater.* **380**, 8–21 (2008).
20. Ledieu, A., Devreux, F., Barboux, P. & Minet, Y. Contribution of Monte Carlo Modeling to Understanding the Alteration of Nuclear Glasses by Water. *Nucl. Sci. Eng.* **153**, 285–300 (2006).
21. Arab, M. *et al.* Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses: Experimental approach and Monte Carlo modeling. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 155–161 (2008).
22. Jégou, C., Gin, S. & Larché, F. Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate. *J. Nucl. Mater.* **280**, 216–229 (2000).
23. Rebiscoul, D., Frugier, P., Gin, S. & Ayrat, A. Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration. *J. Nucl. Mater.* **342**, 26–34 (2005).
24. Rebiscoul, D. *et al.* Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier. *J. Nucl. Mater.* **326**, 9–18 (2004).
25. Rebiscoul, D. *et al.* Water Dynamics in Nanoporous Alteration Layer Coming from Glass Alteration: An Experimental Approach. *J. Phys. Chem. C* **119**, 15982–15993 (2015).
26. Jollivet, P. *et al.* Investigation of gel porosity clogging during glass leaching. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 4952–4958 (2008).
27. Bates, J. K., Seitz, M. G. & Steindler, M. J. The relevance of vapor phase hydration aging to nuclear waste isolation. *Nucl. Chem. Waste Manag.* **5**, 63–73 (1984).
28. Gong, W. L. *et al.* Analytical electron microscopy study of surface layers formed on the French SON68 nuclear waste glass during vapor hydration at 200°C. *J. Nucl. Mater.* **254**, 249–265 (1998).
29. Neeway, J. *et al.* Vapor hydration of SON68 glass from 90°C to 200°C: A kinetic study and corrosion products investigation. *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2894–2905 (2012).
30. Sterpenich, J. & Libourel, G. Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices. *Chem. Geol.* **174**, 181–193 (2001).
31. Carmona, N., Villegas, M. A. & Navarro, J. M. F. Characterisation of an intermediate decay phenomenon of historical glasses. *J. Mater. Sci.* **41**, 2339–2346 (2006).

32. Salviulo, G., Silvestri, A., Molin, G. & Bertoncello, R. An archaeometric study of the bulk and surface weathering characteristics of Early Medieval (5th–7th century) glass from the Po valley, northern Italy. *J. Archaeol. Sci.* **31**, 295–306 (2004).
33. Lombardo, T. *et al.* Long term assessment of atmospheric decay of stained glass windows. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **45**, 420–424 (2010).
34. Lombardo, T. *et al.* Characterisation of complex alteration layers in medieval glasses. *Corros. Sci.* **72**, 10–19 (2013).
35. Gentaz, L. *et al.* Role of secondary phases in the scaling of stained glass windows exposed to rain. *Corros. Sci.* **109**, 206–216 (2016).
36. Gentaz, L., Lombardo, T., Loisel, C., Chabas, A. & Vallotto, M. Early stage of weathering of medieval-like potash-lime model glass: evaluation of key factors. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **18**, 291–300 (2011).
37. Rouquerol, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **66**, 1739–1758 (2009).
38. Zhuravlev, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **173**, 1–38 (2000).
39. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
40. Collin, M. *et al.* Structure of International Simple Glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions. *Npj Mater. Degrad.* **2**, 4 (2018).
41. Cooper, G. I. & Cox, G. A. A Comparative Study of the Natural and Experimental Corrosion of Poorly Durable Potash-Lime-Silica Glasses. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **333**, (1993).
42. Knudsen, M. Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. *Ann. Phys.* **333**, 75–130 (1909).
43. Chambre, P. A. & Schaaf, S. A. *Flow of Rarefied Gases*. (Princeton University Press, 1961).
44. Kennard, E.H. *Kinetic theory of gases: With an introduction to statistical mechanics*. (McGraw-Hill book compagny, 1938).
45. Present, R.D. *Kinetic theory of gases*. (McGraw-Hill book compagny, 1958).
46. Cussler, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. (Cambridge University Press, 1997).
47. Sterpenich, J. & Libourel, G. Water diffusion in silicate glasses under natural weathering conditions: evidence from buried medieval stained glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 5446–5451 (2006).
48. Cummings, K., Lanford, W. A. & Feldmann, M. Weathering of glass in moist and polluted air. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **136–138**, 858–862 (1998).
49. Gentaz, L. Simulation et modélisation de l'altération des verres de composition médiévale dans l'atmosphère urbaine. PhD thesis of Paris-Est Creteil University, 264 pp. (2011).
50. Verney-Carron, A., Saheb, M., Loisel, C., Duhamel, R. & Remusat, L. Use of Hydrogen Isotopes to Understand Stained Glass Weathering. *Procedia Earth Planet. Sci.* **13**, 64–67 (2015).

51. Greenspan, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* **81A**, 89 (1977).
52. Thomen, A., Robert, F. & Remusat, L. Determination of the nitrogen abundance in organic materials by NanoSIMS quantitative imaging. *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 512–519 (2014).
53. Stephan, T., Zehnpfenning, J. & Benninghoven, A. Correction of dead time effects in time-of-flight mass spectrometry. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **12**, 405–410 (1994).

## F. Supplementary information

## 1. Supplementary description of the samples



**Figure S1.** Recomposed images (SEM-BSE) of alteration layers in cross-section of (a) EV1 and (b) OU2 samples. PG means “Pristine Glass” and AG “Altered Glass”. EV1 crack network is rich in syngenite  $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (whitish zones). OU2 contains isolated ‘islets’ of low-altered glass surrounded by the amorphous silica phase of the altered layer.

		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ev1	μ (%)	2.5	7.3	0.7	53	4.2	0.2	16.9	13.4	1.3	0.3
	σ (%)	0.1	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1	0.5	0.2	0.1	0.2
Ou2	μ (%)	2.5	6.8	1	57.8	3.6	0.2	12.8	13.8	0.7	0.6
	σ (%)	0.2	0.5	0.2	2.6	0.3	0.1	1.2	0.9	0.1	0.2

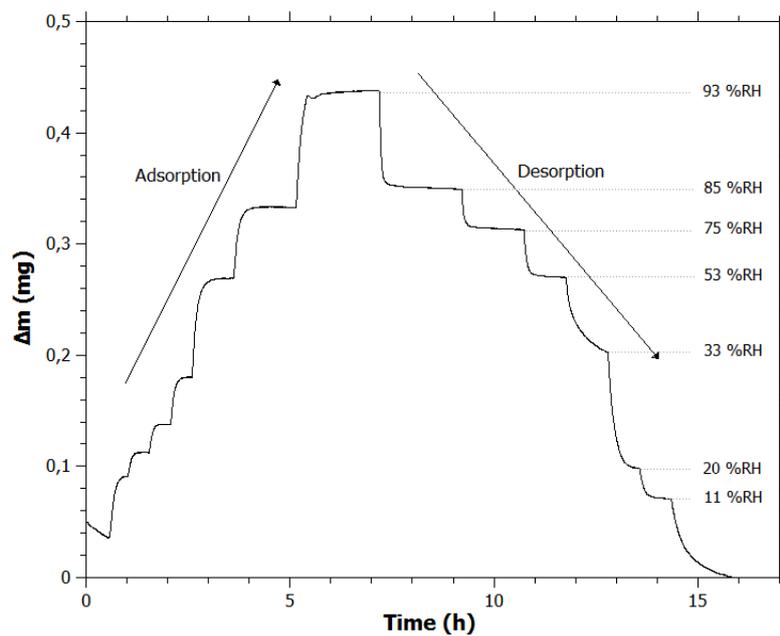
**Table S1-A.** Pristine glass composition of EV1 and OU2 stained glass windows (Lombardo et al., 2010). Averages 'μ' and standard deviations 'σ' are expressed in wt. %.

		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO
Ev1	μ (%)	1.1	2.7	1.1	82.5	2	2.2	4.5	3	0.6	0.6	-
	σ (%)	0.7	2.1	0.3	14.6	1.1	1	6.3	5.4	0.5	0.3	-
Ou2	μ (%)	1	1.1	1.7	74.1	2.9	0.9	1.4	11.4	2.3	1	2.3
	σ (%)	0.2	0.7	0.3	7.3	1.6	0.4	1.1	5.1	2.3	0.2	2.1

**Table S1-B.** Alteration layer composition of EV1 and OU2 stained glass windows (Lombardo et al., 2010). Averages 'μ' and standard deviations 'σ' are expressed in wt. %.

<sup>1</sup> Lombardo, T. *et al.* Long term assessment of atmospheric decay of stained glass windows. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **45**, 420–424 (2010)

## 2. Gravimetric measurements supplementary information



**Figure S2.** Evolution of the weight gain ( $\Delta m$  in mg) of OU2 sample as a function of the time (in h). Each flat step corresponds to the steady state of the weight gain, i.e. to the adsorption stability, inducing the equilibrium between the alteration layer and the fixed atmosphere. For this sample, the equilibrium time is about 30 min at low RH and 1 hour for the higher RH values.

### 3. Details and equations for calculation of specific surface, average pore size and diffusion coefficient.

- The B.E.T equation (Brunauer et al., 1938) is the following:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{M \left( 1 - \left( \frac{P}{P_0} \right) \right)} = \frac{c-1}{M_m \times c} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{M_m \times c} \quad (\text{Eq. S3-A})$$

With  $\mathbf{P}$  and  $\mathbf{P}_0$  equilibrium and saturation pressure, respectively, of gas at the temperature of adsorption,  $\mathbf{M}$  the adsorbed gas quantity,  $\mathbf{M}_m$  the adsorbed monolayer quantity and  $\mathbf{c}$  the B.E.T constant.

A linear relation is obtained between  $0.05 < P/P_0 < 0.35$  by plotting  $f\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\frac{P}{P_0}}{M \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right)}$

Therefore, the slope value corresponds to:  $a = \frac{c-1}{M_m \times c}$

And the Y-intercept is equal to:  $b = \frac{1}{M_m \times c}$

It is possible to deduce that:

$$M_m = \frac{1}{a+b} \quad \text{and} \quad c = 1 + \frac{a}{b} \quad (\text{Eq. S3-B})$$

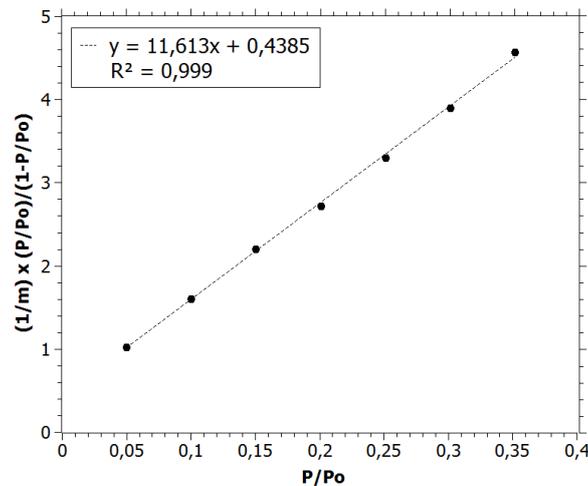


Figure S3-A. Empirical determination of  $\mathbf{M}_m$  and  $\mathbf{c}$  coefficients using B.E.T theory (Eq. S3-A and S3-B).

- Total surface  $S_{tot}$  and specific surface  $S_{BET}$  equations are the following (described in the case of water adsorption of this study) (Eq. S3-C and S3-D):

$$S_{tot} = \frac{M_m \times Na \times S}{M_{H_2O}} \quad \text{(Eq. S3-C)}$$

$$S_{BET} = \frac{S_{tot}}{M_{AG}} \quad \text{(Eq. S3-D)}$$

With  $S_{tot}$  the total surface,  $S_{BET}$  the specific surface,  $Na$  the Avogadro's number,  $S$  the adsorption cross-section of the water,  $M_{H_2O}$  the molar mass of the water, and  $M_{AG}$  the sample mass (here the alteration layer mass).

Approximation of the alteration layer mass ( $M_{AG}$ ) is calculated with the equation S3-E:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{(Eq. S3-E)}$$

With, in this case:  $m = M_{AG}$  the alteration layer mass;  $V = V_{AG}$  the volume of the alteration layer based on surface area measurements (with a stereomicroscope and Histolab software), and based on the average thickness of the altered layer (Gentaz, 2011); and finally  $\rho$  the density of the alteration layer.

- From the total surface, it is possible to calculate the pore radius:

$$R_p = \frac{2V_p}{S_{tot}} \quad \text{(Eq. S3-F)}$$

With  $R_p$  the average pore radius,  $V_p$  the pore volume,  $S_{tot}$  the total surface.

The pore volume  $V_p$  is calculated using the equation S3-E, with 'm' associated to the weight gain at 93 %RH, i.e. the condensed liquid water mass in the pore network, et  $\rho$  the density of the liquid water.

Furthermore, the porosity corresponds to the ratio: pore volume ( $V_p$ ) on total volume of the altered glass ( $V_{AG}$ ).

- The Knudsen coefficient can be determined thanks to the pore radius<sup>3</sup>:

$$K_n = \frac{L}{2R_p} \quad (\text{Eq. S3-G})$$

With **K<sub>n</sub>** the Knudsen factor, **L** the mean free path of the gas specie, and **R<sub>p</sub>** the pore radius.

The mean free path of gas species is the average distance travelled by a particle before collision with another particle. The relation is derived from the ideal gas law. It is forecasted by:

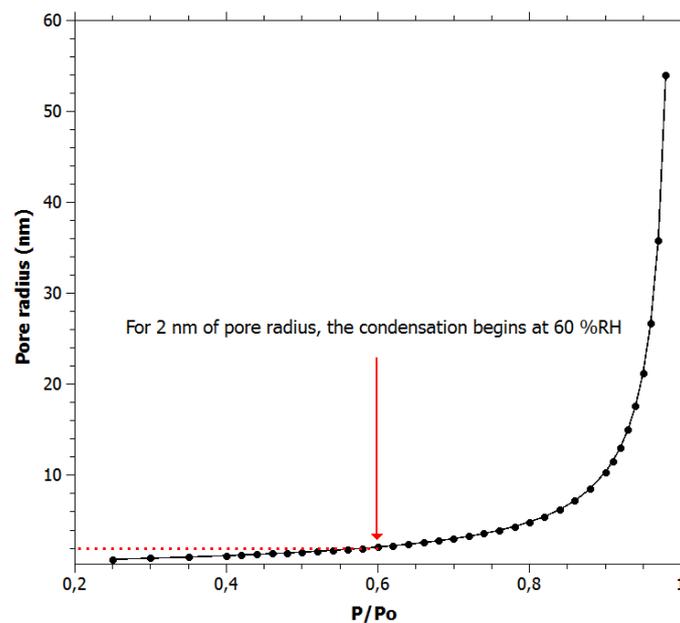
$$L = \frac{K_b T}{\pi d^2 P \sqrt{2}} \quad (\text{Eq. S3-H})$$

With **L** the mean free path, **K<sub>b</sub>** the Boltzmann constant, **T** the temperature, **d** the molecule diameter and **P** the pressure.

- The Kelvin equation allows to calculate the pore radius from which there is water condensation:

$$R_K = \frac{-2\gamma V_{mol}}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{Eq. S3-I})$$

With **R<sub>K</sub>** the Kelvin's radius, **γ** the liquid/vapor surface tension (0.0738 J.m<sup>2</sup> at 20°C for water), **V<sub>mol</sub>** the molar volume (1 x 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> at 20°C for water), **R** the ideal gas constant, **T** the temperature. Here we have to use a negative sign since it is the case of negative curvature of the liquid surface (case of pore network condensation).

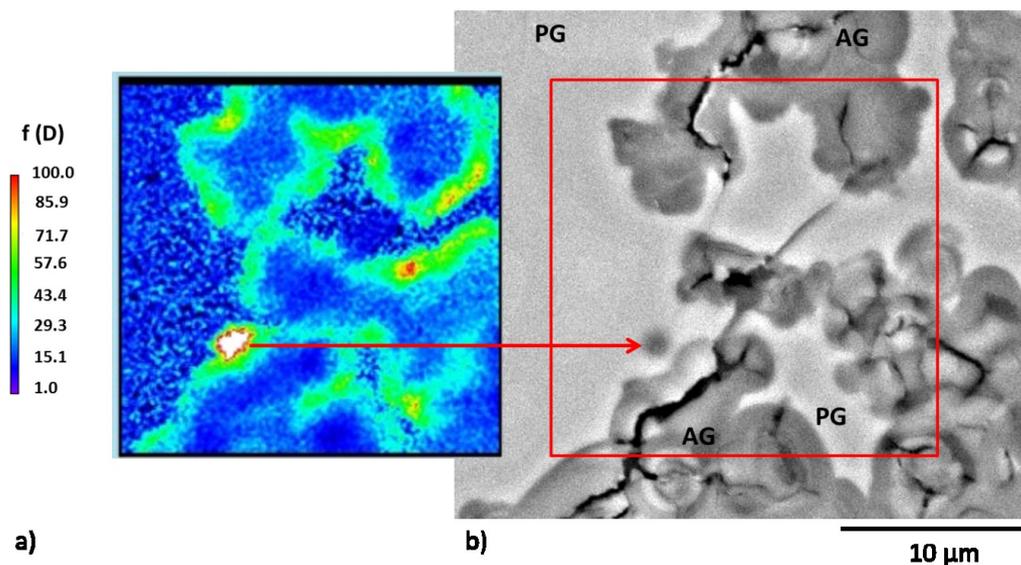


**Figure S3-B.** Pore radius (in nm) from which there is water condensation as a function of  $P/P_0$ .

<sup>2</sup> Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).

<sup>3</sup> Knudsen, M. Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. *Ann. Phys.* **333**, 75–130 (1909).

## 4. Detail of a D enriched spot: morphology evolution of the pristine glass



**Figure S4:** (a) NanoSIMS mapping of D/H at the pristine/altreated glass interface of OU2 sample exposed to the doped water vapor for 14 months at 90 %RH. (b) SEM-BSE image of the same zone (red square) after the experiment. The red arrow indicates the highly D enriched zone (150 times the natural abundance) corresponding to the dark zone on the SEM image, highlighting the evolution of the pristine glass into a hydrated phase. PG means 'Pristine Glass' and AG 'Altered Glass'.

---

## II. Mesure complémentaire d'adsorption d'azote

---

Dans la partie précédente (article “Long-term weathering rate of stained-glass windows using H and O isotopes”), des mesures d'adsorption de vapeur d'eau par gravimétrie ont été menées sur le verre de vitrail OU2. A partir de l'isotherme de sorption, les équations BET ont été appliquées pour aboutir au calcul d'une surface spécifique de  $100 \pm 40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le rayon moyen de pore déduit est de  $2,0 \pm 0,2 \text{ nm}$ . Afin d'affiner cette étude structurale et d'apporter une connaissance plus précise des caractéristiques morphologiques de la couche d'altération, des analyses complémentaires ont été réalisées par l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse dans le cadre d'une collaboration.

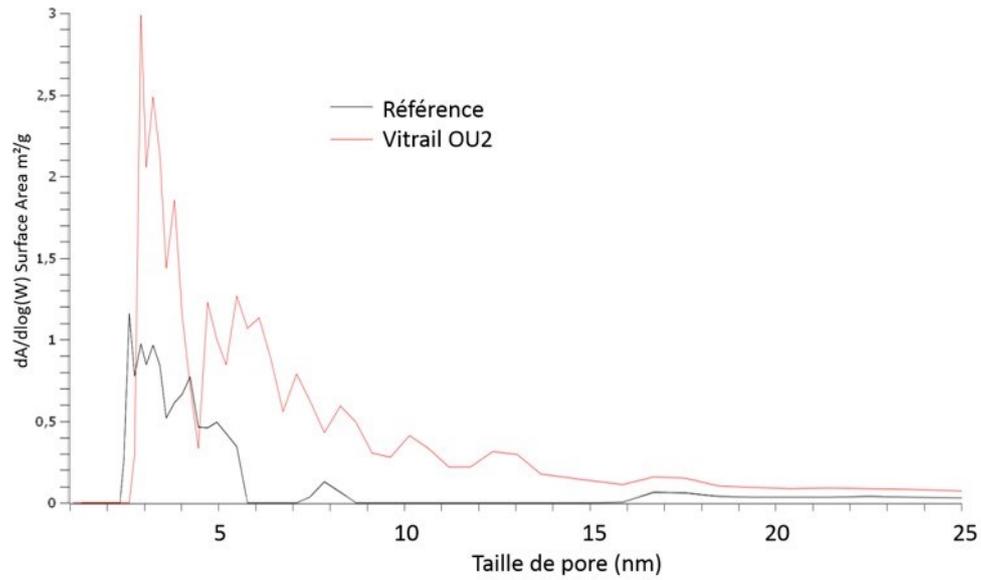
Les mesures d'adsorption d'azote ont été réalisées au moyen d'un appareil ASAP (2420 et 2020) de chez MICROMERITICS. Un insert a été utilisé pour réduire les volumes morts<sup>18</sup> et améliorer la précision des mesures à cause des faibles surfaces des échantillons. L'échantillon d'OU2, d'une taille d'environ  $6 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$ , présentait les faces internes et externes altérées. Pour éliminer la contribution de l'altération de la face interne (présence de phases cristallines notamment), celle-ci a été recouverte de résine. Une référence non altérée et polie au  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  a également été analysée (dont une face a été couverte de résine pour se rapprocher de l'échantillon d'OU2).

Il ressort de ces résultats que la couche altérée possède une texture essentiellement mésoporeuse. La phase altérée développe un volume de l'ordre de  $120\text{-}140 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et une surface spécifique de l'ordre de  $70\text{-}100 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ . Cette large plage, tout comme pour l'adsorption de vapeur d'eau, est due à la faible valeur et à l'incertitude sur la masse de la couche d'altération. Ce résultat est cohérent avec les analyses précédentes. L'isotherme par adsorption d'azote ne présente pas d'hystérèse, à l'inverse de l'adsorption d'eau, signifiant qu'il ne semble pas y avoir de condensation capillaire dans les mésopores. De ce fait, la méthode DFT (Density Functional Theory) peut être appliquée pour déterminer la distribution porale au sein de la couche d'altération<sup>19</sup>. Une géométrie cylindrique semble être adoptée par la porosité des couches altérées. Un diamètre prépondérant de  $2,9 \text{ nm}$  est observé puis décroît de manière continue jusqu'à  $20 \text{ nm}$  (Fig. 65).

---

<sup>18</sup> Le volume mort correspond au volume du tube hors échantillon et pouvant être empli de gaz lors des analyses

<sup>19</sup> Le paramètre de géométrie utilisé est cylindrique, le modèle est N2 – Tarazona NLDFT et le taux de lissage est de 0,01.



**Figure 64** | Distribution de la taille de pore (diamètre) de la couche altérée externe du verre de vitrail OU2. L'intensité est exprimée en  $dA/d\log(W)$  qui permet de donner des intensités relatives entre les différentes tailles de pore en terme d'intensité de surface développée.



# Chapitre 6

Reconstruire l'évolution de l'altération

---

*« Aujourd'hui est un fauve, demain verra son bond »*

René Char

---

# I. Introduction

---

Le questionnement de notre sujet aboutit à reconstruire l'évolution des verres de vitraux médiévaux, notamment leur état d'altération observé après des centaines d'années d'exposition à l'atmosphère. Pour cela, les expériences ont permis de déterminer une grande partie des informations, à savoir les mécanismes et les vitesses associées à ceux-ci, à court et long terme, en milieu saturé et insaturé. A partir des résultats obtenus dans les deux milieux, il est possible de retracer l'évolution de l'altération. De plus, les données manquantes peuvent être évaluées à partir d'outils de modélisation. Cette dernière partie de la thèse va donc être scindée en deux sous-parties. La première concerne la modélisation de différents cas d'étude pour améliorer la compréhension de l'altération en milieu atmosphérique. La seconde partie sera une mise en commun des données et une réflexion globale sur les connaissances acquises au cours de nos recherches sur l'altération des verres de vitraux.

---

## II. La modélisation

---

Les verres de vitraux en condition atmosphérique sont altérés par l'eau liquide d'une part et par la vapeur d'eau d'autre part. Leurs conditions abritées ou non des précipitations définissent le temps de contact avec l'eau liquide. Les chapitres 3 et 4 ont montré que l'altération d'un verre de vitrail est plus importante lorsque celui-ci est soumis à un contact avec de l'eau liquide que lorsqu'il est soumis uniquement à la vapeur d'eau. Cet état de fait est confirmé par les altérations plus prononcées sur les anciens verres de vitraux exposés à la pluie. La phase vapeur est tout de même temporellement majoritaire puisque les pluies ne sont qu'épisodiques. Penchons-nous alors sur la faisabilité des simulations pour les deux milieux spécifiques et les problématiques à résoudre en utilisant la modélisation.

### A. Objectifs de modélisation

#### 1. Modélisation de la phase vapeur

Entre chaque épisode de pluie, l'altération est régie par l'humidité relative. Bien que les coefficients de diffusion en phase vapeur déterminés en laboratoire soient validés au regard des coefficients mesurés en milieu atmosphérique réel, l'établissement de lois cinétiques demeure complexe. A 50°C, une loi de vitesse d'hydratation a été déterminée entre 55 et 83 %HR. La limite basse est un peu élevée vis-à-vis de l'humidité relative moyenne atteinte lors de la période estivale qui se situe plutôt à 35 %HR. La limite haute, en revanche, correspond aux humidités relatives hautes moyennes lors des périodes hivernales. **La loi de vitesse de diffusion dans cette gamme d'HR est donc appropriée pour une application dans des simulations atmosphériques.** Malgré cela, nos recherches montrent des mécanismes différents entre haute et basse température avec un processus d'hydratation à 3 mois d'exposition à 20°C (90 %HR), et un mécanisme d'interdiffusion après 4 mois d'exposition à 50°C (95 %HR). La température moyenne de l'atmosphère parisienne est de 12°C. Le comportement arrhenien non validé ( $E_a$  non calculée) ne permet donc pas d'étendre la loi de vitesse de diffusion à la température moyenne de l'atmosphère. De ce fait, **l'altération en phase vapeur ne peut donc pas être modélisée avec rigueur.** D'autre part, des contraintes d'outils de modélisation se posent également et seront discutées lors de l'énonciation des perspectives de modélisation.

#### 2. Modélisation des pluies

Les verres de vitraux soumis à des conditions non abritées sont altérés dans un mode dynamique durant les épisodes de pluie. Plusieurs facteurs interviennent tels que le débit, la composition et le

pH des pluies. Le débit peut influencer la composition et le pH du film d'eau. Par exemple, une bruine très fine peut induire un débit insuffisant pour renouveler l'eau à la surface du verre et le pH et la concentration des éléments relâchés peuvent donc augmenter rapidement. A l'inverse, un violent orage impliquant des trombes d'eau, avec un débit important, peut maintenir une vitesse initiale d'altération lors l'épisode pluvieux, avec un pH et une composition de l'eau maintenus constants.

Après un épisode de pluie, un film d'eau résiduel subsiste en surface du verre le temps que le matériau sèche. De surcroît, si une couche altérée poreuse s'est développée, cette dernière peut contenir de l'eau libre porale. Les fissures assez développées en milieu atmosphérique peuvent également créer de la rétention d'eau. Ainsi, le mode d'altération est, dans ce cas, statique avec un non renouvellement de la solution aqueuse et un très fort rapport S/V. Comme dans le cas d'un faible débit de pluie, le pH et la concentration des espèces relarguées peuvent très rapidement croître en solution.

Plusieurs questions se posent alors : quelle est l'évolution du pH dans le volume d'eau résiduel (film aqueux ou volume poral) ? Est-ce que la pluie renouvelle ce volume d'eau et donc limite l'accroissement des espèces en solution et maintient un pH faiblement acide ? Quel est l'impact du débit de la pluie sur ces paramètres ?

Les lois de vitesse en milieu saturé ont été déterminées expérimentalement. **Il est alors possible de simuler l'altération d'un verre de vitrail dans ces situations : pluie à faible débit, pluie à fort débit, et film résiduel/volume d'eau poral équivalent demeurant en contact avec le verre. Pour ce dernier cas, il est également intéressant de simuler plusieurs volumes d'eau pour en observer l'impact. Puisque les pluies sont épisodiques, des alternances ont été mises en place.**

## B. Le code HYTEC

Le programme utilisé, HYTEC, est développé par les Mines ParisTech. C'est un code de transport réactif couplant deux modules : le code de spéciation chimique CHESS et le code d'écoulement et de transport R2D2 (Lagneau, 2003 ; van der Lee et al., 2002, 2003 ; van der Lee et De Windt, 2001 ; van der Lee et Lagneau, 2004). Ce code est particulièrement utilisé dans le cas de transport réactif en géochimie.

**Le module CHESS**, reposant sur le principe de composantes de base, est utilisé pour recenser toutes les espèces chimiques du système ainsi que les relations chimiques entre elles. Une composante de base, telle que  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{PO}_4^{2-}$ , constitue la plus petite famille d'espèces exprimant l'ensemble. Dans ces conditions, les composantes de base constituent les réactifs  $S_i$  associés à leurs

coefficients de stœchiométrie  $\alpha_{ij}$ , dont les réactions conduisent à des produits  $S_j$ . L'équation de conservation de la matière permet d'établir les bilans de masse (Eq. 32) constituant un ensemble d'équations différentielles dont les inconnues sont les concentrations des composantes de base. La résolution est obtenue au moyen de la méthode de Newton-Raphson par itérations et les concentrations des espèces peuvent être ensuite obtenues par application de l'équation de la loi d'action de masse (lien entre l'activité des réactifs et celle des produits, Eq. 33) et des équations de cinétique (développées plus en détail par la suite).

$$[S_i]_{(tot)} = [S_i] + \sum_j \alpha_{ij} [S_j] \quad \text{Eq. 32}$$

$$K_j = \frac{\gamma_j [S_j]}{\prod_{i=0}^N (\gamma_i [S_i])_{ij}^\alpha} \quad \text{Eq. 33}$$

Avec  $K_j$  la constante d'équilibre,  $\gamma_{i,j}$  les coefficients d'activité,  $N$  le nombre de composantes.

Le coefficient d'activité  $\gamma$  dépend de la force ionique de la solution et peut être calculé avec plusieurs modèles. Le modèle de Davies (Davies, 1962) est applicable dans le cas de solutions diluées. C'est le modèle affecté par défaut dans le code et utilisé dans le cadre de cette thèse pour la validation de la loi de vitesse empirique. Par ailleurs, dans le cas de solutions très concentrées, le modèle b-dot peut être appliqué (Helgeson, 1969).

Enfin, les cinétiques de dissolution, de précipitation, de croissance des minéraux ou même les équilibres redox régis par les micro-organismes, peuvent être introduits et modulés par ajouts de différents termes mathématiques modifiant la constante de vitesse initiale. Cette formulation des cinétiques est composée de quatre termes spécifiques constituant l'abréviation « WYME » (Eq. 34). Le terme  $W$  correspond à la dépendance de la loi de vitesse à l'activité d'une ou plusieurs espèces présentes en solution. Le terme  $Y$  caractérise la dépendance à un état de saturation vis-à-vis d'une phase solide. Le terme  $M$  (Monod) est associé à une espèce essentielle à la réaction possédant ainsi un effet catalyseur ou inhibiteur. Enfin, le terme  $E$  précise la dépendance de la vitesse de réaction à l'énergie libre totale d'une espèce. Elle permet de réduire la vitesse de réaction à l'approche de l'équilibre thermodynamique. Dans nos recherches, les lois de vitesse ont été modifiées avec un terme  $W$  correspondant à la dépendance au pH, soit à l'activité des ions  $H^+$ . Plusieurs termes  $Y$  ont été testés sur différentes phases siliceuses. Le terme  $M$  a été utilisé sous la forme du terme « inhibition », exprimant directement l'effet inhibiteur (ralentissement de l'interdiffusion avec le développement de la couche altérée). Chacun de ces termes peut être pondéré par des exposants, tous égaux à 1 par défaut.

$$\frac{dS}{dt} = \sum_i k_i W_i Y_i M_i E_i \quad \text{Eq. 34}$$

Brièvement mais concrètement, les termes WYME s'expriment ainsi :

---


$$\bullet \quad W = \prod_i S_i^{n_i} \quad \text{exemple : } W = [H^+]^{0,5}$$


---

$$\bullet \quad Y = \prod_i f_i(\Omega_j) \quad \text{exemple : } Y = \left( 1 - \left( \frac{Q}{K_{SiO_2(am)}} \right)^\alpha \right)^\beta$$

Avec  $f$  une fonction spécifique d'activité et  $\Omega$  l'état de saturation,  $Q$  l'activité du silicium en solution et  $K_{SiO_2(am)}$  la constante thermodynamique. Des exposants ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) peuvent être ajoutés pour appuyer de manière plus significative la baisse de vitesse à l'approche de la saturation.

---

$$\bullet \quad M = \prod_j \left( \frac{S_j^{m_{1j}}}{\kappa_j^{m_{1j}} + S_j^{m_{1j}}} \right)^{m_{2j}} \quad \text{exemple : } M = \frac{[NO_3^-]}{\kappa + [NO_3^-]}$$

Avec  $\kappa$  la constante « half-saturation », c'est-à-dire la constante pour laquelle le terme M est égal à 0,5. Là encore des exposants peuvent pondérer ce terme. Avec  $m_1 = -1$  et  $m_2 = 1$  le terme M devient un terme d'inhibition :  $M = \frac{\kappa}{\kappa + [NO_3^-]}$ . A

noter qu'il est possible d'appeler dans le code directement cette fonction d'inhibition sans passer par l'explicitation des exposants associés.

---

$$\bullet \quad E = \prod_j \left( 1 - \exp(1 - \Omega_j^{e_{ij}}) \right)^{e_{2j}} \quad \text{Avec } \Omega = \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$$


---

**Le module R2D2**, module d'écoulement et de transport, est basé sur les équations de convection, de diffusion moléculaire et de dispersion cinématique. Les équations utilisées sont détaillées dans Lagneau (2003). Ce module rend possible l'étude d'écoulements saturés et non saturés, stationnaires ou transitoires.

**Le maillage** repose sur le principe des volumes finis, permettant l'établissement de réacteurs chimiques indépendants et uniformes. Sans entrer dans les détails, le type de maillage choisi par les développeurs est celui de type Voronoï qui offre, entre autres, une liberté de forme de domaine.

**La méthode de couplage** des deux modules est dite de « séparation d'opérateurs », ou encore « séquentielle » (van der Lee et al., 2003). Le principe est d'effectuer en premier lieu le transport des espèces mobiles d'une maille à une autre, puis la chimie est résolue dans chacune de ces mailles suivant une composante :  $N_{\text{mailles}}$  résolue  $N_{\text{composantes}}$  fois de manière séquentielle. Cela permet de résoudre de petits systèmes, de la taille de chaque maille, par rapport à une méthode de couplage dite globale où un système unique est présent, intégrant à la fois les équations de transport et de spéciation chimique :  $N_{\text{mailles}} \times N_{\text{composantes}}$ .

HYTEC autorise la modélisation d'une porosité variable (dissolution/précipitation de minéraux), permettant d'observer, par exemple, des effets de colmatage de pores sur le transport. De plus, une double porosité peut être assignée à des mailles, rendant possible le transport advectif dans des volumes très connectés et de forte perméabilité de type fissures et le transport uniquement diffusif dans des pores de petites tailles (faible perméabilité). HYTEC admet également les milieux biphasés avec la prise en compte des gaz.

### C. Validation des lois de vitesse

En milieu saturé (pluie et eau résiduelle), l'interdiffusion et la dissolution sont concomitantes. Ces deux mécanismes sont tous deux liés à des lois de vitesse dépendantes de la température et du pH de la solution. Ces lois ont été déterminées à partir d'expériences sur des monolithes de verre modèle en conditions statique et dynamique, détaillées au chapitre 3. **Il est nécessaire, avant de simuler l'altération d'un verre subissant un épisode pluvieux, de vérifier que les lois de vitesse sont valides, c'est-à-dire que l'implémentation des deux lois en simultané conduit bien à un accord entre les données en sortie du modèle et les données mesurées expérimentalement. Nous allons pour cela modéliser l'évolution des concentrations en solution des expériences de cinétique sur plusieurs mois, i.e. lorsque l'altération n'était plus en régime de vitesse initiale.**

#### 1. Présentation du script de validation des lois de vitesse

Pour modéliser au mieux les deux processus d'altération du verre possédant chacun une loi de vitesse propre, la solution choisie est de modéliser deux verres (Verre\_sain1 et Verre\_sain2, cf. script) et d'imposer à chaque verre une loi de vitesse spécifique dépendant du pH et de la température. Un script HYTEC débute par la définition du domaine, correspondant ici à  $1 \text{ m}^3$  de manière arbitraire. La taille du domaine n'est pas un paramètre important car c'est le rapport S/V qui régit l'altération vis-à-vis de la saturation de la solution. La température est fixée de manière globale.

```

1      domain = 0,0 1,0 1,1 0,1 m
2      temperature = X C

```

Les mailles et le transport sont définis dans des zones (L. 3-11). Dans le cas de la validation des lois de vitesse, nous ne prendrons qu'une maille incluant à la fois la solution et le verre, représentant le réacteur rempli d'eau contenant le verre immergé (zone solution L. 3-11). Puisque c'est une maille de solution, la porosité est de 1.

```

3      #-----
4      ##ZONES
5      #-----
6      zone solution {
7          geometry = rectangle 0.5,0.5 1,1 m, nodes = 1,1
8          porosity = 1
9          diffusion-coefficient = 3e-9 m2/s
10         geochemistry = eaupure
11     }

```

Le terme « geochemistry » (L. 10) renvoie à l'unité définissant la chimie de la maille. Cette unité (« unit ») contient les informations quantitatives des espèces présentes : concentrations et surfaces réactives. Nous définissons le pH, soit directement (L. 13), soit par ajout d' $\text{HCO}_3^-$  permettant la mise en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique (L. 18). Les quantités de minéraux Verre\_sain 1 et 2 sont définies pour que le S/V expérimental corresponde à celui modélisé (L. 15-16). Ainsi, chaque verre possède un S/V de  $2,3 \text{ m}^{-1}$ . Bien que le S/V total semble doublé par rapport à la réalité ( $2 \times 2,3 \text{ m}^{-1}$ ), l'interdiffusion et la dissolution s'appliqueront bien chacune à un S/V de  $2,3 \text{ m}^{-1}$  tel que c'est le cas expérimentalement.

```

12     unit eaupure {
13         #pH = X
14         fugacity CO2(g) = 4e-4
15         mineral Verre_sain_1 = 6.08 g/l, surface = 0.000380 m2/g
16         mineral Verre_sain_2 = 6.08 g/l, surface = 0.000380 m2/g
18         concentration HCO3[-] = xxxx molal
19     }

```

La définition du verre est fixée à partir d'une base de données CHESS. Elle a été recalculée (simplifiée et normalisée) pour gagner du temps lors des calculs (Tableau 23).

	wt. %	masse d'oxyde réelle	masse d'oxyde simplifiée	masse d'oxyde normalisée
SiO <sub>2</sub>	51,27	0,5127	0,513	0,530
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,84	0,0184	0,018	0,019
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,75	0,0375	0,038	0,039
Na <sub>2</sub> O	1,12	0,0112	-	-
CaO	16,79	0,1679	0,168	0,174
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,16	0,0116	-	-
MgO	3,96	0,0396	0,040	0,041
K <sub>2</sub> O	19,16	0,1916	0,192	0,198
MnO	0,95	0,0095	-	-

**Tableau 23** | Présentation de la composition simplifiée du verre utilisée pour le modèle.

D'après les espèces de bases présentes dans la base de données CHESS (L. 23), les verres 1 et 2 sont identiques et sont composés de SiO<sub>2(aq)</sub>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O et de H<sup>+</sup> pour la compensation des charges. Le logK est fixé à une valeur très basse pour interdire la précipitation. Le verre altéré contient Si, Al et Ca (L. 36-40). Le logK est défini arbitrairement. Pour cette validation des données, les minéraux ne sont pas autorisés à précipiter en dehors de ceux observés expérimentalement.

```

20 #-----
21 #DEFINITION DU VERRE
22 #-----
23 database-repository = C:/Users/Lisa/Documents/HYTEC/tdb/chess+gas.tdb

24 define mineral Verre_sain_1 {
25   composition = 0.201 SiO2(aq), 0.009 Al[3+], 0.071 Ca[2+], 0.012 HPO4[2-], 0.023 Mg[2+], 0.096 K[+],
0.136/ 26   H2O, -0.284 H[+]
27   volumic-mass = 2595 kg/m3
28   logK = -100
29 }
30 define mineral Verre_sain_2 {
31   composition = 0.201 SiO2(aq), 0.009 Al[3+], 0.071 Ca[2+], 0.012 HPO4[2-], 0.023 Mg[2+], 0.096 K[+],
0.136/ 32   H2O, -0.284 H[+]
33   volumic-mass = 2595 kg/m3
34   logK = -100
35 }

36 define mineral Verre_altere {
37   composition = 1 SiO2(aq), 0.3 Al[3+], 0.15 Ca[2+], 1.05 H2O, -1.2 H[+]
38   volumic-mass = 2000 kg/m3
39   logK = 3.0(0) 2.85(25) 2.50(60) 2.30(100)
40 }

41 exclude colloids
42 exclude minerals
43 include Verre_sain_1
44 include Verre_altere
45 include Verre_sain_2
46 include SiO2(am)
47 include Hydroxylapatite

```

48 include Calcite

La cinétique de dissolution est imposée au Verre\_sain1 (L. 51-63). Le terme « rate » (L. 55) est défini par rapport à la constante de vitesse initiale  $k_0$  mesurée à 20°C (0,36 g/m<sup>2</sup>/j, Chap. 2 §I). Le terme « arrhenius-energy » permet d'élargir la modélisation à d'autres températures en suivant la loi d'Arrhenius. Le terme Y correspond au terme d'affinité chimique choisi comme étant relatif à la silice amorphe SiO<sub>2</sub>(am) (L. 57). Le terme W, correspondant à la dépendance au pH, est associé au paramètre  $n$  égal à 0,051 déterminé lors du paramétrage de la loi de vitesse de dissolution (Chap. 2 §I).

```

49 #CINETIQUES
50 #-----
51 #dissolution du verre
52 extend mineral Verre_sain_1 {
53   kinetics {
54     area = Verre_sain_1
55     rate = -1.31e-7 mol/m2/s at 20C
56     arrhenius-energy = 39.51 kJ/mol
57     y-term, species = SiO2(am)
58     w-term {
59       species = H[+]
60       power = 0.051
61     }
62   }
63 }
```

De même, la cinétique de l'interdiffusion est imposée au Verre\_sain2. Le terme “rate” (L. 68) correspond à la vitesse d'hydratation en mol/m<sup>2</sup>/s, là encore exprimé à T = 20°C. Cette vitesse recalculée à d'autres températures au moyen du terme « arrhenius-energy » contenant l'énergie d'activation de l'interdiffusion (Chap.2 §II). Dans le script, l'introduction d'un terme d'inhibition lié à une valeur de concentration « half-saturation » (L.70) définit le ralentissement de la vitesse d'interdiffusion avec le développement de la couche d'altération. Sans ce terme, l'interdiffusion et la formation de la couche altérée présenteraient un comportement linéaire au cours du temps. La valeur « half-saturation » est calculée d'après l'équation 35 et dépend de la température.

$$[half - saturation] = \frac{D_0 \times m \times S_p \times \rho_{CA}}{v_{hydr} \times F} \quad \text{Eq. 35}$$

Avec  $D_0$  la constante de vitesse d'interdiffusion,  $m$  la masse de verre introduite,  $S_p$  la surface spécifique du verre,  $\rho_{CA}$  la masse volumique de la couche altérée,  $V_{hydr}$  la vitesse d'hydratation, choisie arbitrairement 10 fois supérieure à la vitesse maximale de dissolution et  $F$  un facteur de correction (hypothèse d'un gradient linéaire d'une espèce retenue au sein de la couche altérée, considérée ici faible).

Le terme  $W$  (dépendance au pH) correspond à 0,26 pour l'interdiffusion (Chap.2 §II) (L. 75-77). Le code HYTEC ne permet pas de lixivier de manière préférentielle les modificateurs sans toucher aux formateurs de réseau. Il faut voir ici le mécanisme d'interdiffusion comme un mécanisme de dissolution du minéral Verre\_Sain2 appliqué à la vitesse de l'interdiffusion, où tous les éléments sont relâchés en solution. Puisque les formateurs (Si, Al et une faible part de Ca) ne doivent pas être relâchés en solution avec ce mécanisme, la rétrodiffusion permet de « reprécipiter » les quantités de matière de Si, Al et Ca et forme ainsi le verre altéré (L. 81-97). La vitesse de ce processus est légèrement inférieure (de 5%) à celle de l'interdiffusion<sup>20</sup>.

```

64  #interdiffusion
65  extend mineral Verre_sain_2 {
66    kinetics {
67      area = Verre_sain_2
68      rate = -2.94e-6 mol/m2/s at 20C
69      arrhenius-energy = 31.50 kJ/mol
70      inhibition {
71        species = Verre_altere
72        half-saturation = X molal
73      }
74      y-term, species = Verre_altere
75      w-term {
76        species = H[+]
77        power = 0.26
78      }
79    }
80  }

81  #retrodiffusion
82  extend mineral Verre_altere {
83    area = Verre_sain_2
84    kinetics {
85      rate = 3.90e-6 mol/m2/s at 20C
86      arrhenius-energy = 31.50 kJ/mol
87      inhibition {
88        species = Verre_altere
89        half-saturation = X molal
90      }
91      y-term, species = Verre_altere
92      w-term {
93        species = H[+]
94        power = 0.26
95      }
96    }
97  }

```

<sup>20</sup> Il n'est en effet pas possible de précipiter une phase à partir d'éléments pas encore relâchés par le verre.

	W-terme	Y-terme	Arrhenius
Mécanisme	$n$	K	$Ea$ (kJ/mol)
Dissolution	0,051	SiO <sub>2</sub> (am)	39,5
Interdiffusion	0,26	-	35,0

**Tableau 24** | Récapitulatif des paramètres utilisés lors de la validation des expériences en conditions statiques :  $n$  est la dépendance au pH, K est la phase silicatée contrôlant l'affinité chimique et  $Ea$  est l'énergie d'activation (en kJ/mol).

La quantité de verre altéré en solution est une donnée de sortie du modèle. L'épaisseur de cette couche peut ensuite être recalculée en utilisant l'équation 35 ci-dessous.

$$e = \frac{[Verre_{altéré}]}{S/V \times \rho_{CA}} \quad \text{Eq. 36}$$

Avec  $e$  l'épaisseur de la couche d'altération,  $[Verre_{Altéré}]$  la concentration du verre altéré en solution,  $S/V = 2,31 \text{ m}^{-1}$  dans le cadre de ces expériences, et  $\rho_{CA}$  la masse volumique de la couche altérée, approximée ici à  $2000 \text{ kg/m}^3$ .

## 2. Validation des lois de vitesse

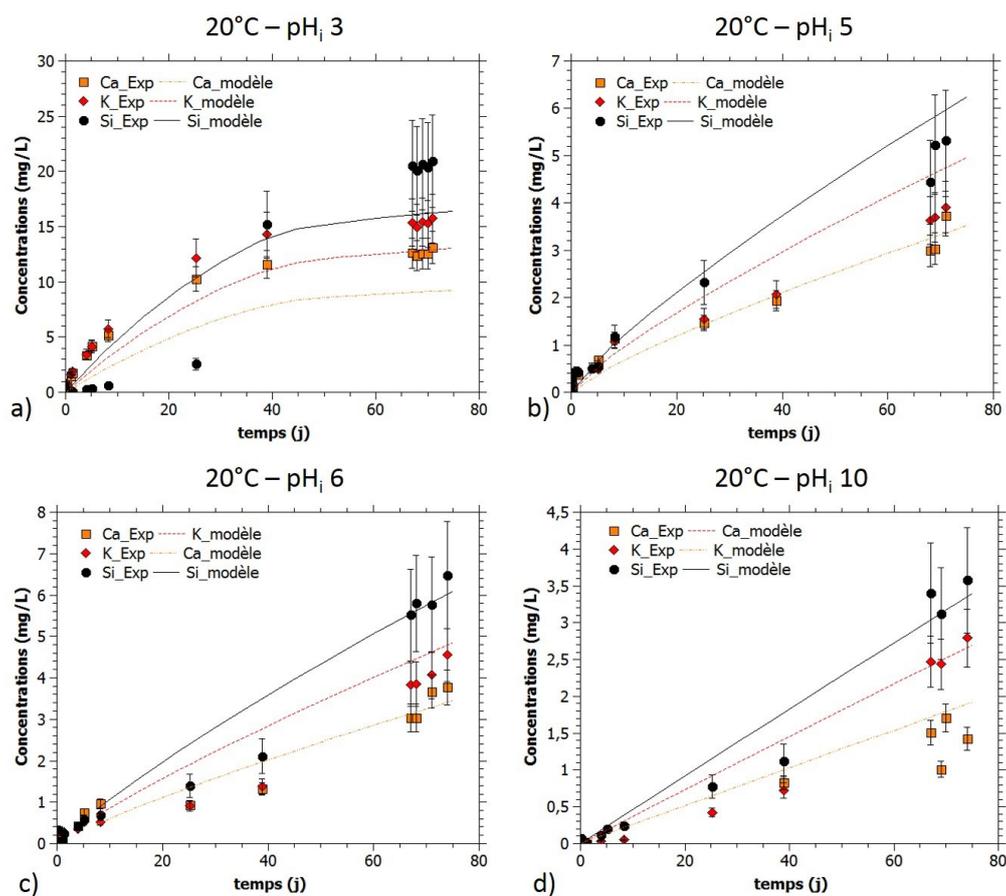
Comme dit précédemment, la validation des lois de vitesse a pour objectif la vérification de l'accord entre les données en sortie du modèle et les valeurs mesurées expérimentalement. Les expériences de cinétique en condition statique à 5, 20, 35 et 70°C sont simulées sur des temps allant de 26 jours à 83 jours (en fonction des durées des expériences). Pour ces temps longs, le régime de vitesse n'étant plus initial, l'enjeu est de représenter de manière correcte l'évolution du pH et celle du relâchement des espèces (rôle de l'affinité chimique, du paramètre d'inhibition, ...). Les phases secondaires observées expérimentalement et autorisées ici à précipiter sont la calcite, l'hydroxyapatite ainsi qu'un silicate de magnésium. Lors des expériences, la formation de ce dernier était suspectée mais non montrée. Certaines simulations à 70°C montraient une sursaturation en diopside CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Bien que celle-ci ne soit pas une phase qui se forme en laboratoire (phase métamorphique), son utilisation lors des simulations permet de représenter une bonne évolution des concentrations de Mg et Ca.

pH initial	5°C		20°C				35°C				70°C	
	5	10	3	5	6	10	3	5	6	10	3	10
pH final_Exp	7,2	9,9	7,3	7,8	7,9	10,2	7,1	7,3	7,3	9,7	8,8	8,2
pH final_modèle	7,4	9,9	8,7	7,7	7,7	10	6,9	7,5	7,7	10	9,1	9,4
écart	3%	0%	19%	2%	3%	2%	3%	3%	5%	3%	3%	15%

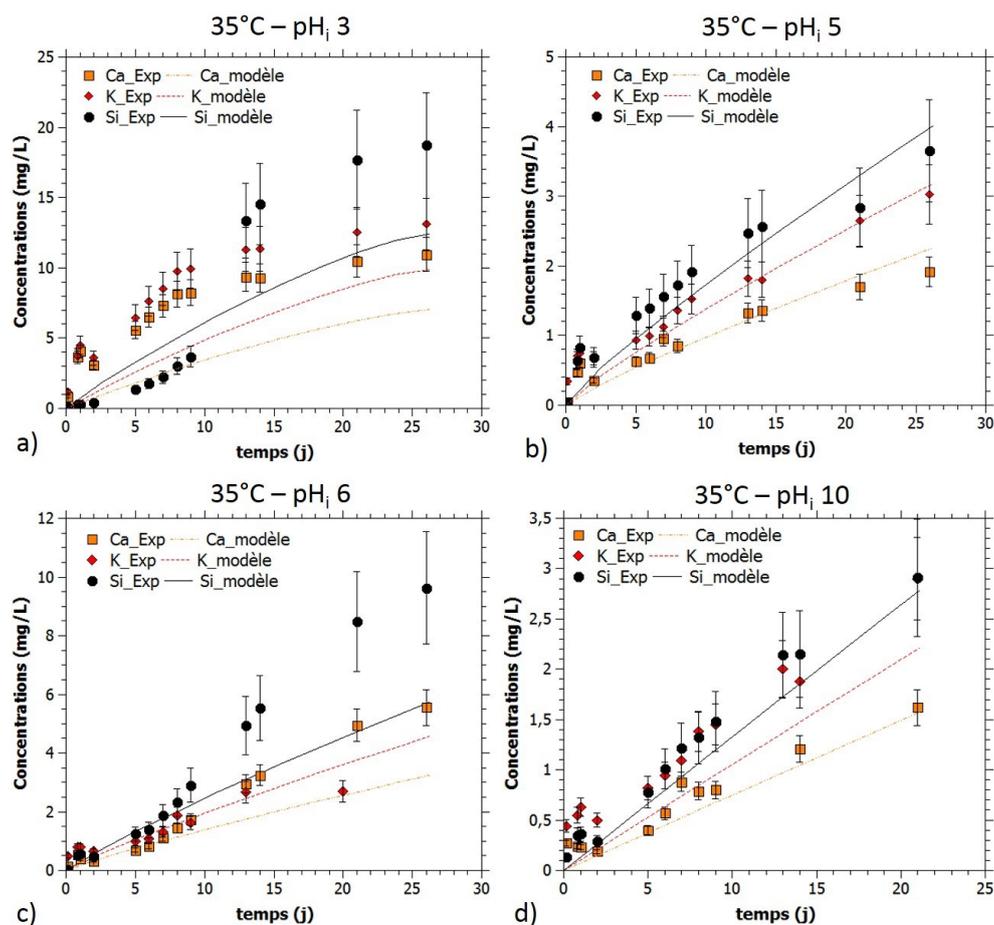
**Tableau 25** | Comparaison des pH finaux entre les valeurs expérimentales et les valeurs données par le modèle HYTEC.

Le tableau 25 montre que la modélisation offre une évolution réaliste du pH. Les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs en sortie du modèle se situent entre 1 et 5 % en dehors de deux points à 15 et 19%. Une bonne représentation du pH est nécessaire pour assurer une justesse des simulations car le mécanisme d'interdiffusion dépend en très grande partie de ce facteur.

La figure 65 présente l'évolution des concentrations en solution en fonction du temps pour les pH 3, 5, 6 et 10 à 20°C. Nous pouvons observer que la simulation reproduit bien les données expérimentales à pH 5, 6 et 10. A pH 3, les concentrations du silicium sont cohérentes avec les données expérimentales. En revanche, les concentrations de K et Ca sont sous-estimées par le modèle. Le tableau 25 montre que le pH final est de 8,7 au lieu de 7,3. Cet écart de concentration en solution est donc issu d'une mauvaise évolution du pH dont l'augmentation est trop rapide, diminuant la contribution de l'interdiffusion et donc le relâchement des modificateurs. En prime, nous pouvons suspecter une sous-estimation de la vitesse d'interdiffusion. En effet, à 35°C et pH 3 (Fig. 66a), les concentrations en solution sont sous-estimées bien que l'évolution du pH soit cette fois en bon accord entre expérimental et théorie (Tableau 25). Enfin, à pH 6, les simulations semblent montrer un biais de mesure expérimental à partir de 10 jours (Fig. 66c).

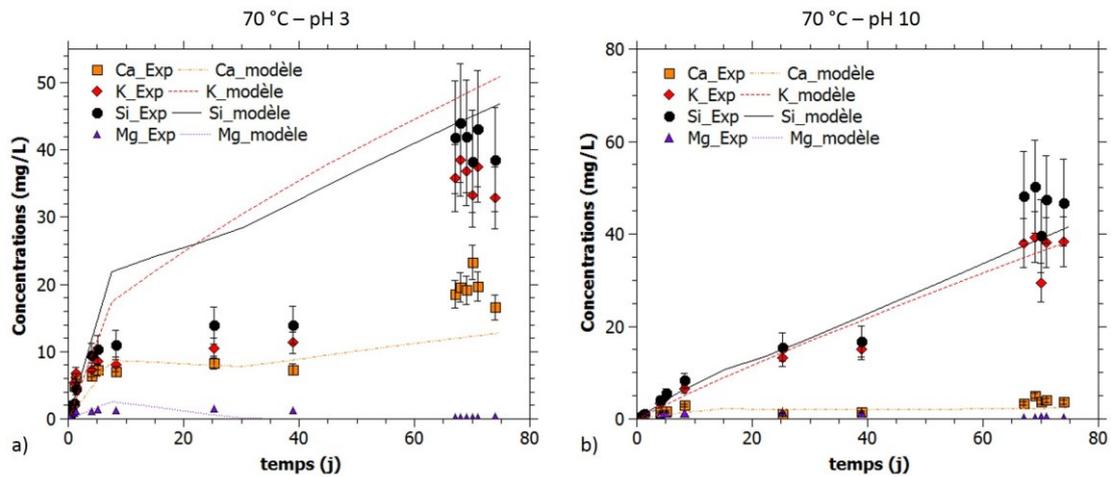


**Figure 65** | Evolution des concentrations en solution (en mg/L) en fonction du temps (en j) du modèle (lignes) et des données expérimentales (points) en conditions statiques aux pH initiaux : a) 3 b) 5 c) 6 et d) 10, le tout à 20°C.



**Figure 66** | Evolution des concentrations en solutions (en mg/L) en fonction du temps (en j) du modèle (lignes) et des données expérimentales (points) en conditions statiques aux pH initiaux de **a)** 3 et **b)** 10 à 35°C.

A 70°C, la modélisation est également cohérente avec les données expérimentales. A pH 3 (Fig. 67a), K est légèrement surestimé. Les concentrations finales de Si sont bien simulées. Avant 60 jours, les concentrations données par le modèle sont plus élevées que les valeurs expérimentales, montrant que le « retard à la dissolution », discuté dans le chapitre 3, est sans doute provoqué par un biais expérimental tel qu'un manque d'homogénéisation du réacteur. Le pH présente une évolution continue excluant un effet de ce paramètre. La tendance de Si vers 10 jours reflète les effets de la formation du silicate de magnésium autorisé à précipiter. Si expérimentalement la présence d'une phase de ce type était suspectée mais non montrée, les simulations montrent qu'un silicate de magnésium se forme bien. Si la diopside était saturée expérimentalement, la phase expérimentale demeure non identifiée pour le moment. De plus, pour cette simulation, les phases de calcite  $\text{CaCO}_3$  et d'hydroxylapatite  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}))$  ont également été autorisées à précipiter. A pH 10 (Fig. 67b), K, Ca et Si sont très bien représentés. Les pH 5 et 6 ne sont pas simulés car les bouteilles se sont fissurées sous l'effet de la température : le pH des solutions a été tamponné par  $\text{CO}_2(\text{g})$  à partir d'un temps  $t$  inconnu.



**Figure 67** | Evolution des concentrations en solutions (en mg/L) en fonction du temps (en j) du modèle (lignes) et des données expérimentales (points) en conditions statiques aux pH initiaux de a) 3 et b) 10 à 70°C.

#### D. Etude de sensibilité

L'étude de sensibilité a porté sur les paramètres  $n$  et  $Ea$  ( $\pm 20\%$ ) pour les deux mécanismes de manière indépendante ainsi que sur la phase silicatée contrôlant l'affinité chimique.

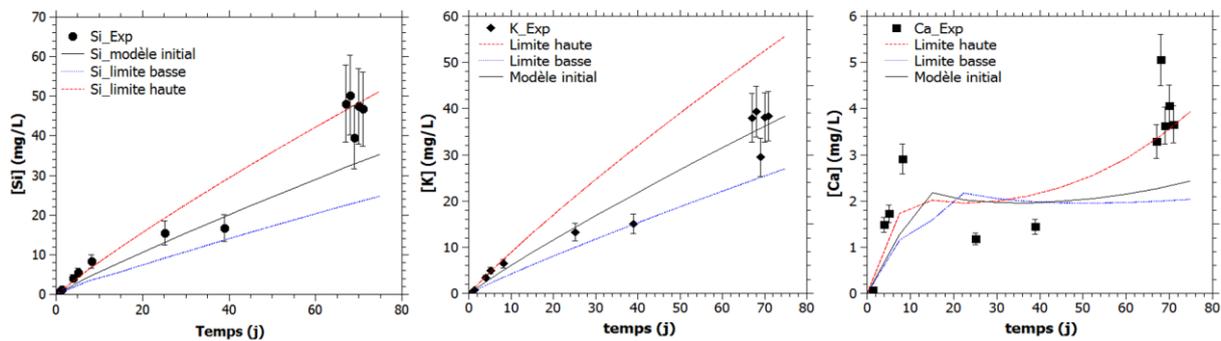
Paramètres	limite basse	modèle initial	limite haute
$Ea$ de la dissolution (kJ/mol)	31,61	39,51	47,41
$Ea$ de l'interdiffusion (kJ/mol)	28,0	35,0	42,0
$n$ de la dissolution	0,041	0,051	0,061
$n$ de l'interdiffusion	0,208	0,26	0,312

**Tableau 26** | Valeurs des paramètres  $Ea$  et  $n$  pour les deux mécanismes d'altération du modèle initial ainsi que les limites hautes et basses à  $\pm 20\%$ .

- Sensibilité de la dissolution à l'énergie d'activation

Faire varier l'énergie d'activation  $Ea$  de  $\pm 20\%$  de la dissolution du verre (simulation de 70pH10) engendre une variation très importante du relâchement de K et Si en solution avec des écarts de 30 à 45% (Tableau 27, Fig. 68). La variation est similaire pour les deux espèces puisque l'interdiffusion n'intervient pas à ce pH basique. La variation est plus limitée dans le cas de Ca : 9 à 24% (Tableau 27) car celui-ci forme rapidement des phases secondaires (hydroxylapatite et calcite). La précipitation de la calcite est observée à partir de 22 jours pour la limite basse, 15 jours pour le modèle initial, et 7 jours pour la limite haute. La vitesse de dissolution plus élevée explique la saturation plus précoce en Ca. Pour la limite haute de l'énergie d'activation, le calcium présente un accroissement des concentrations en solution à partir de 35 jours (Fig. 68), ce qui est observé dans

une moindre mesure pour le modèle initial, et pas du tout pour la limite basse. Enfin, les variations du pH sont minimales (1 %).



**Figure 68** | Etude de sensibilité de l'énergie d'activation de la dissolution pour 70CpH10. Les limites hautes et basses sont de  $\pm 20\%$  de l' $E_a$  du modèle initial.

- Sensibilité de l'interdiffusion à l'énergie d'activation

Pour observer au mieux la sensibilité de l' $E_a$  vis-à-vis du mécanisme d'interdiffusion, il est intéressant de se placer en milieu acide, zone où ce mécanisme est prépondérant. Expérimentalement, le pH n'a pas été tamponné et a varié de 3 à 7 en fin d'expérience, diminuant la contribution de l'interdiffusion. Lors des simulations, le pH a été fixé à 3 (à 70°C) et les valeurs théoriques ne sont alors pas comparées à des valeurs expérimentales. Les résultats montrent une variation équivalente de 23 à 36 % pour K et Ca et de 10 % pour Si (Tableau 27). Comme précédemment, la variation de l'énergie d'activation de  $\pm 20\%$  a un impact important sur la vitesse du mécanisme associé et donc sur le relâchement des espèces en solution.

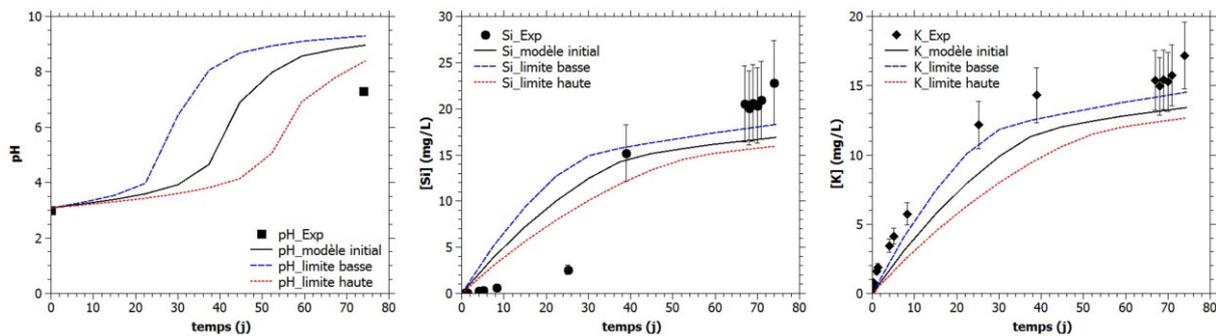
- Sensibilité de la dissolution au pH

Pour la sensibilité de la dissolution au paramètre  $n$  qui représente la dépendance au pH, les variations sont très faibles, de 3 à 5 %, que ce soit pour Si, K, Ca ou le pH, (Tableau 27). Ces résultats montrent la dépendance minimale de la dissolution au pH imposée par le coefficient  $n = 0,051$ .

- Sensibilité de l'interdiffusion au pH

Concernant la dépendance du mécanisme d'interdiffusion au pH régie par le paramètre  $n$ , les écarts entre les courbes et le modèle initial atteignent 16% pour la limite haute (Tableau 27). Pour les courbes de la limite basse, c'est-à-dire avec un  $n$  plus faible, la chute de vitesse d'interdiffusion est limitée lorsque le pH augmente en solution, ce qui maintient une vitesse d'interdiffusion relativement élevée même lorsque le pH devient basique. Les variations du pH sont très importantes, jusqu'à 3,4 unités pH d'écart entre la limite basse et le modèle initial à certains instants  $t$ , ce qui engendre des variations importantes sur le relâchement des espèces ainsi que sur les phases

qui peuvent précipiter. Par ailleurs, la vitesse élevée conduit à une augmentation brutale du pH plus précoce (dès 20 jours, Fig. 69a) par rapport aux deux autres cas (environ 30 et 45 jours). Ici, la limite basse du modèle semble mieux correspondre aux données expérimentales pour les trois éléments Si, K et Ca, malgré un pH final plus élevé de 2 unités pH par rapport au pH final expérimental mesuré.



**Figure 69** | Etude de sensibilité sur le paramètre  $n$  (dépendance au pH) du mécanisme d'interdiffusion avec l'évolution des concentrations (en mg/L) au cours du temps (en j) de : a) pH ; b) Si ; c) K. Cette simulation correspond à l'échantillon 20pH3.

	$Ea$ dissolution	$Ea$ interdiffusion	$n$ dissolution	$n$ interdiffusion
Si	29-46 %	10%	3 - 5%	14 - 16 %
K	30 - 45 %	23 - 36%	3 - 5%	14 - 16 %
Ca	9 - 24 %	23 - 32%	3 - 5%	14 - 16 %
pH	1%	pH fixe	3 - 5%	14 - 21 %

**Tableau 27** | Ecart (en %) par rapport au modèle initial des limites hautes et basses des courbes de concentration de Si, K et Ca (en mg/L) et du pH au cours du temps (en j).

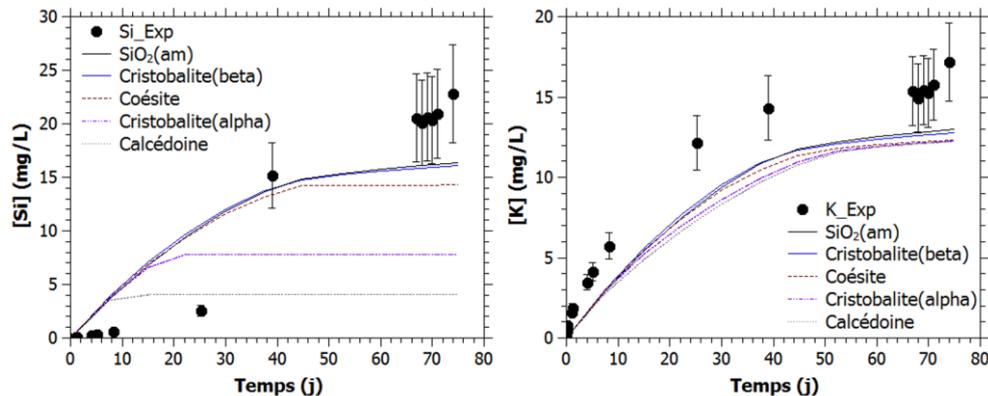
- Phase silicatée contrôlant l'affinité chimique

Y-terme	SiO <sub>2</sub> (am)	Cristobalite $\beta$	Coésite	Cristobalite $\alpha$	Calcédoine
logK (25°C)	2,7136	3,0053	3,1893	3,4488	3,7281

**Tableau 28** | LogK à 25°C des différentes phases silicatées testées pour contrôler le terme d'affinité chimique.

Le terme Y constitue le terme d'affinité chimique. Il régit le ralentissement de la vitesse de dissolution avec l'augmentation de la concentration en silicium en solution. Un test de la sensibilité de ce paramètre est effectué à partir de l'expérience 20pH3. Comme vu dans le chapitre 3, les simulations montrent que la concentration de Si ne varie pas en utilisant la cristobalite  $\beta$  ou la silice amorphe comme phase siliceuse contrôlant l'affinité chimique (Fig. 70a). En revanche, la coésite, la cristobalite  $\alpha$  et la calcédoine ne fournissent pas une bonne représentation des concentrations

expérimentales (Fig. 70a). En cause, l'atteinte de la saturation en solution trop rapide vis-à-vis de ces deux phases. Puisque l'expérience testée est 20pH3, le relargage du potassium et du calcium en solution est majoritairement provoqué par le mécanisme d'interdiffusion (le pH est inférieur à 5 jusqu'à 40 jours). Ces espèces ne sont donc pas affectées par des changements du terme Y (Fig. 70b). En milieu basique, le potassium serait principalement relâché par le mécanisme de dissolution et serait, dans ce cas, affecté par la modification du terme d'affinité chimique.



**Figure 70** | Etude de l'évolution en solution de : a) Si et b) K (en mg/L) au cours du temps en fonction de la phase silicatée contrôlant l'affinité chimique (simulation de l'expérience 20pH3).

Pour résumer :

- La dissolution du verre est peu dépendante du pH mais dépend grandement de l'énergie d'activation : une variation de 20 % de ce paramètre peut conduire à des variations des concentrations jusqu'à 45%.
- Le mécanisme d'interdiffusion est également très sensible à des variations d'énergie d'activation (jusqu'à 36% d'écart) mais aussi au paramètre  $n$  de dépendance au pH.
- Le terme d'affinité chimique a une grande importance dans la bonne représentation du ralentissement de la vitesse de dissolution mais  $\text{SiO}_2(\text{am})$  et la cristobalite  $\beta$  donnent des résultats proches.

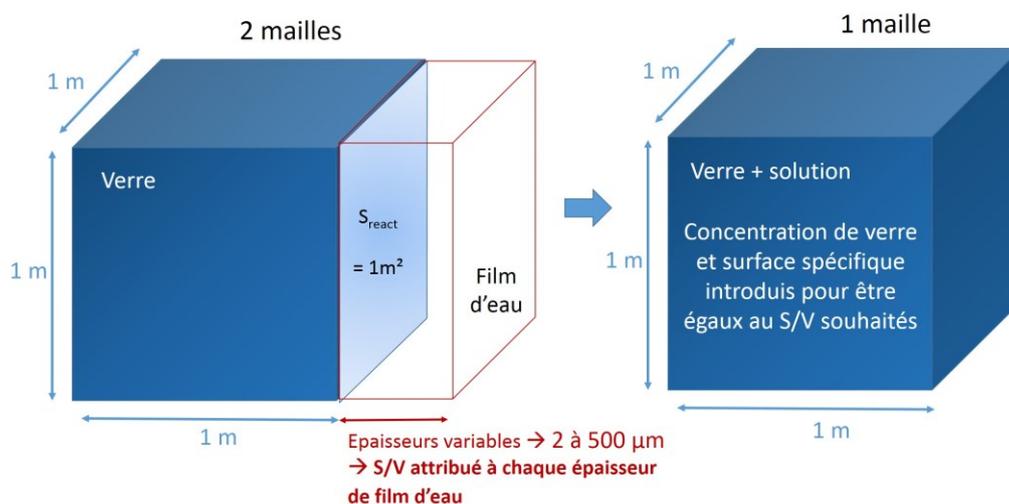
## En conclusion

L'implémentation des lois de vitesses dans le modèle HYTEC mène à des évolutions du pH et des espèces relâchées en solution en bon accord avec les données expérimentales, et tout particulièrement dans la gamme de pH de 5 à 10. Le relâchement des modificateurs à pH 3 est légèrement sous-estimé, notamment à cause d'une mauvaise évolution du pH. Cela n'impactera pas la modélisation en atmosphère puisque le pH initial des pluies se situe généralement entre 5,5 et 6,5.

### E. Simulation d'un verre de vitrail soumis aux précipitations

L'altération d'un verre en présence d'un film d'eau à sa surface a été modélisée. Celui-ci est statique au début (film d'eau résiduel), puis renouvelé (simulation d'une pluie). L'alternance de ces conditions avec des épisodes pluvieux a également été mise en place. Pour ces simulations, une maille unique « **Verre + Eau** » a été créée, dont les caractéristiques physiques sont les mêmes qu'une modélisation avec deux mailles « **Verre** » + « **Eau** » (Fig. 71).

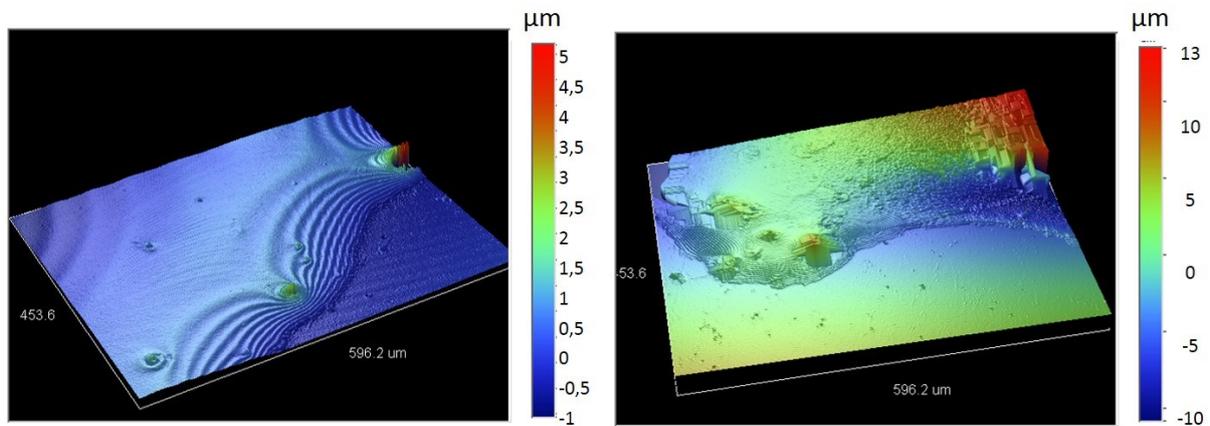
#### 1. Méthode de représentation



**Figure 71** | Représentation schématique de la correspondance entre un système à 2 mailles (représentation réaliste) et un système à 1 maille dont les caractéristiques sont identiques.

Le système réaliste est composé d'une maille **\*Verre\*** et d'une deuxième maille **\*Film d'eau\*** en contact sur l'un des côtés de la maille de verre de manière à simuler un film d'eau en surface (Fig. 71). Pour une maille de dimension 1 x 1 x 1 m<sup>3</sup>, la surface réactive réelle de verre à altérer est 1 m<sup>2</sup> (Fig. 71). Le film d'eau en surface possède une épaisseur  $\ell$  et le volume correspond donc à 1 x 1 x

$e \text{ m}^3$ . L'épaisseur du film d'eau en surface n'est pas connue précisément. Des mesures par microscopie interférométrique ont été effectuées pour mesurer l'épaisseur de l'eau en surface d'un verre non altéré et poli, en position horizontale (Fig. 72).



**Figure 72** | Mesures par microscopie interférométrique de l'épaisseur de film d'eau en surface d'un verre (position horizontale).

Les résultats sont très variables en fonction de la quantité d'eau appliquée en surface. De plus, l'agrandissement ( $\times 10$  correspondant à  $562 \times 453 \text{ }\mu\text{m}^2$ ) restreint la mesure au bord de la goutte dont l'épaisseur est plus fine que son centre à cause des effets de tension de surface. Les résultats de ces mesures montrent une épaisseur entre 2 et 20  $\mu\text{m}$  (Fig. 72). Nous pouvons imaginer que lorsque la couche altérée se forme, une porosité se développe, pouvant également contenir un certain volume d'eau libre. Suite à un épisode pluvieux, l'ensemble de la couche altérée peut être imbibée, c'est-à-dire que tous les pores peuvent être remplis d'eau, augmentant le volume d'eau disponible pour l'altération. Précisons que nous évoquons le cas d'un verre mouillé et non d'un film condensé à la surface du verre. En effet, l'adsorption des molécules d'eau sur une surface silicatée à très haute humidité relative est de 6 couches d'eau moléculaire selon l'étude d'Hagymassy et al. (1969). Cela correspond à une épaisseur très faible de 2 nm (de Boer, 1953 ; Hagymassy et al., 1969).

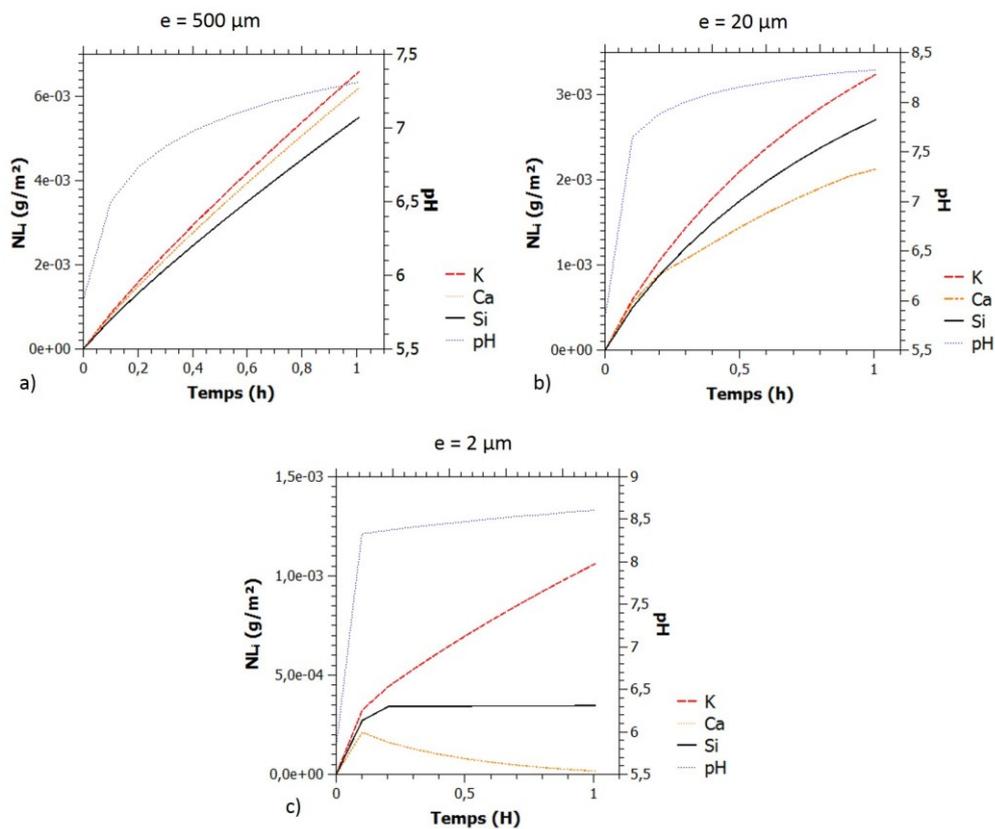
Dans les simulations, **plusieurs épaisseurs de film d'eau ont donc été choisies pour observer l'impact de ce paramètre sur le relargage des éléments en solution : 500, 100, 20 et 2  $\mu\text{m}$ .** Les rapports S/V (Surface réactive/Volume de solution) dépendent donc du volume de ce film d'eau. Ils sont de 2 000  $\text{m}^{-1}$  ( $e = 500 \text{ }\mu\text{m}$ ), 10 000  $\text{m}^{-1}$  ( $e = 100 \text{ }\mu\text{m}$ ) et 50 000  $\text{m}^{-1}$  ( $e = 20 \text{ }\mu\text{m}$ ) et 500 000  $\text{m}^{-1}$  ( $e = 2 \text{ }\mu\text{m}$ ) (Tableau 29). Dans le système à maille unique, une concentration fixe de verre (2595 g/L) a été introduite dans une maille de solution (porosité = 1). La surface spécifique ( $S_{\text{spé}}$ ) est variable pour obtenir le S/V souhaité, correspondant au S/V du système réaliste à double mailles (Tableau 29).

$S_{\text{react}}$ (m <sup>2</sup> )	$e$ film d'eau (μm)	$V$ film d'eau (m <sup>3</sup> )	$S/V$ (m <sup>-1</sup> )	Concentration de verre (g/L)	$S_{\text{spé}}$ correspondante aux $S/V$ souhaités (m <sup>2</sup> /g)
1	500	5e-4	2000	2595	7,71E-04
1	100	1e-4	10000	2595	3,85E-03
1	20	2e-5	50000	2595	1,93E-02
1	2	2e-6	500000	2595	1,93E-01

**Tableau 29** | Caractéristiques de la représentation réaliste du système à deux mailles et correspondances avec le système à maille unique.

## 2. Film d'eau statique

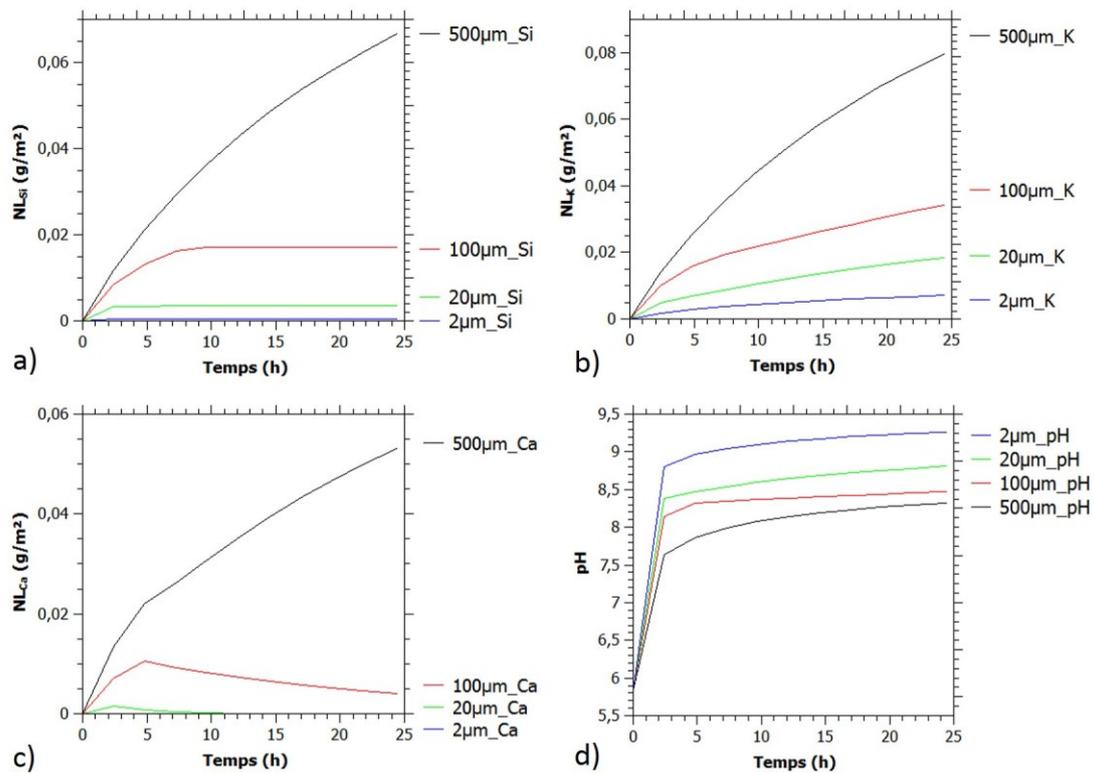
Le premier cas modélisé est celui d'un film d'eau statique en surface du verre, pouvant correspondre à l'état d'un verre avant séchage et/ou d'une couche poreuse imbibée d'eau. Le script est détaillé en Annexe 5. **Les paramètres atmosphériques appliqués sont une température de 12°C et une fugacité de CO<sub>2</sub>(g) de 4 x 10<sup>-4</sup> atm. L'eau est composée des espèces majeures présentes dans la pluie** dont les concentrations sont celles mesurées par Gentaz, 2011 (cf. script). **Son pH initial est de 5,8.** Certaines phases minérales couramment observées sur les anciens verres de vitraux sont autorisées à précipiter, notamment la calcite CaCO<sub>3</sub>, le gypse CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, la syngénite K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O et l'hydroxylapatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH). Les indices de saturation sont contrôlés pour observer quelles autres phases pourraient être amenées à précipiter.



**Figure 73** | Evolution des pertes de masse normalisées (NL en g/m<sup>2</sup>) de Si, K et Ca d'un verre de vitrail altéré pendant 1 h en contact avec des films d'eau résiduels de différentes épaisseurs : a) 500 μm, b) 20 μm et c) 2 μm.

Les simulations durant 1 h montrent que pour une épaisseur de film d'eau de 500  $\mu\text{m}$  (Fig. 73a), la dissolution du verre est légèrement non stœchiométrique avec K et Ca relargués plus rapidement que Si. Le pH évolue progressivement de 5,8 à 7,3 (Tableau 30). Ce même comportement est également observé pour l'épaisseur de film d'eau de 100  $\mu\text{m}$ , mais pour ce dernier le pH évolue plus rapidement et atteint la valeur de 7,9. Pour une épaisseur de film d'eau de 20  $\mu\text{m}$ , le pH augmente brusquement à 7,6 puis progressivement jusqu'à 8,3 (Fig. 73b, Tableau 30). Le relargage du silicium n'est pas linéaire montrant que le S/V est assez élevé pour que la vitesse de dissolution diminue par effet d'affinité chimique. La dissolution est incongruente et le calcium précipite sous forme de calcite et d'hydroxylapatite (Fig. 73b). Pour une épaisseur de film d'eau de 2  $\mu\text{m}$ , le pH atteint la valeur de 8,6 (Fig. 73c, Tableau 30). La dissolution du verre est là encore incongruente, avec Si est très rapidement saturé en solution puisque le S/V est très élevé, ce qui conduit au ralentissement de la dissolution par affinité chimique. L'interdiffusion quant à elle continue d'opérer et la concentration du potassium croît en solution (Fig. 73c). En revanche, les valeurs élevées du S/V et du pH provoquent la précipitation du calcium sous forme de calcite et d'hydroxylapatite. Aucune autre phase ne se forme.

Les indices de saturation montrent que le quartz est saturé pour tous les volumes d'eau testés. Cette phase n'est pas autorisée à précipiter. De plus, à partir de 100  $\mu\text{m}$  de film d'eau, la dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) est également saturée. Elle ne fait pas partie des phases néoformées observées sur les verres de vitraux et n'est donc pas autorisée à précipiter.



**Figure 74** | a, b) Evolution des pertes de masse normalisées de a, b, c) Si, K et Ca (NL en g/m<sup>2</sup>) d'un verre de vitrail altéré pendant 1 j en contact avec deux films d'eau résiduels de différentes épaisseurs, d) Evolution du pH des films d'eau.

Ces simulations ont été étendues durant 24 h de contact avec un film aqueux statique. Pour 500 μm d'épaisseur de film aqueux, la dissolution du verre est légèrement incongruente à partir de 2 h d'exposition. En cause, la saturation en solution vis-à-vis de l'hydroxylapatite dont la précipitation débute à partir de ce même temps d'altération. En fin de journée, le pH se stabilise autour de 8,3 (Tableau 30). Les pertes de masse de Si et K ne sont pas linéaires au cours de la journée, d'une part à cause de la concentration croissante de Si dans le film d'eau, diminuant la vitesse de dissolution (Fig. 74a) et d'autre part, à cause de l'augmentation du pH (Fig. 74b, d).

Pour 100, 20 et 2 μm d'épaisseur du film d'eau, la dissolution du verre est incongruente et la saturation du silicium en solution diminue drastiquement la dissolution du verre (Fig. 76a). Le potassium continue d'être relâché par le mécanisme d'interdiffusion (Fig. 76b), mais pour ces trois S/V élevés, le calcium précipite sous forme d'hydroxylapatite et de calcite, de plus en plus précocement avec la diminution de l'épaisseur du film d'eau. Pour les quatre épaisseurs de films d'eau (ou volume poral équivalent), les indices de saturation montrent que le quartz et la dolomite sont saturés. Ils sont là encore interdits à la précipitation.

L'épaisseur de la couche d'altération au bout d'une journée en contact continu avec un film d'eau varie de 4,8 nm (500 μm d'épaisseur) à 0,4 nm (2 μm d'épaisseur) (Tableau 30). Après 1 h

d'exposition, l'épaisseur de la couche altérée formée était de 0,4 nm (pour 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film aqueux) à 0,06 nm (pour 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) (Tableau 30).

### 3. Pluie continue

Il est possible d'inclure le renouvellement de l'eau pour simuler une pluie qui sera dans un premier temps continue. Pour y parvenir, des paramètres doivent être ajoutés au script qui est présenté en annexe 6.

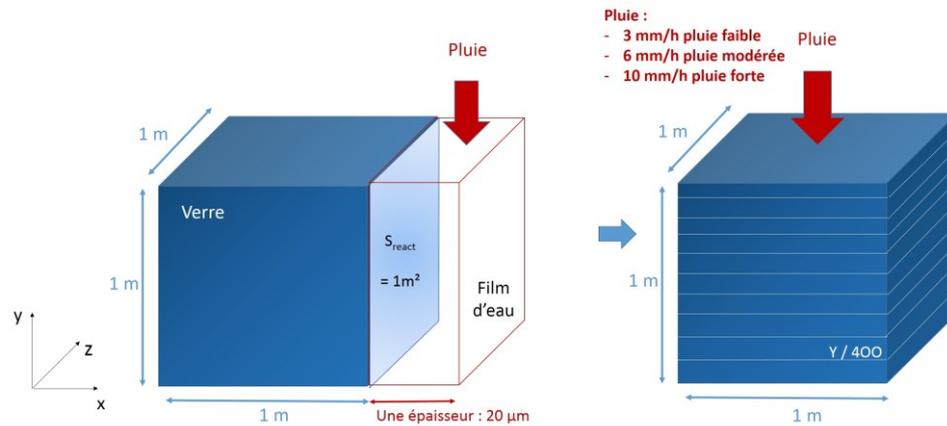


Figure 75 | Représentation schématique de la modélisation de la pluie avec le modèle HYTEC.

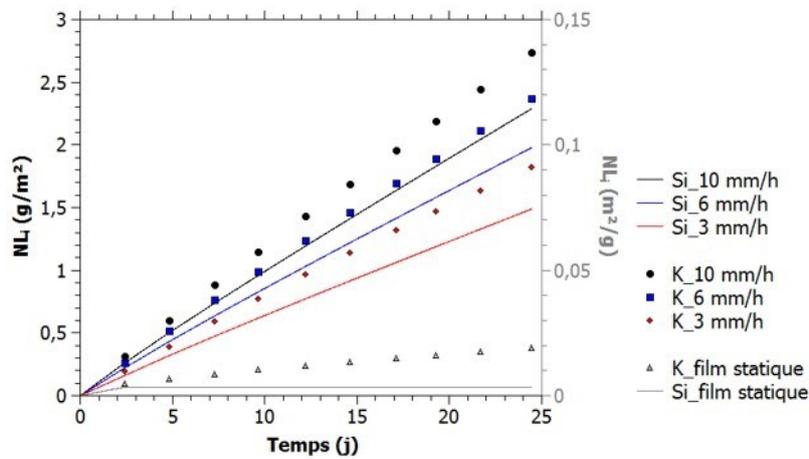
Cette fois, le débit de la pluie est le paramètre testé. **L'épaisseur du film d'eau en surface du verre est fixée à 20  $\mu\text{m}$ .** Pour simuler le renouvellement du film, une limite « Boundary Entrée » (cf. script) est ajoutée pour inclure l'injection de la pluie par le haut de la maille (Fig. 75). Cette pluie possède la même composition que le film d'eau précédemment étudié.

Pour le choix du débit, Météo France indique qu'il n'existe pas de correspondance officielle entre l'appréciation qualitative et quantitative d'une précipitation<sup>21</sup> mais précise tout de même qu'en plaine et pour la France métropolitaine, une pluie faible se situe entre 1 et 3 mm/h, une pluie modérée entre 4 et 7 mm/h et une pluie forte présente un débit supérieur à 8 mm/h. Pour les simulations, **nous avons choisi les débits 3, 6 et 10 mm/h.**

Puisque la taille de la maille est de 1 m sur l'axe  $y$  (Fig. 75), il est nécessaire de scinder celle-ci selon cet axe. En effet, pour une pluie à un débit de 10 mm/h, seulement 240 mm sur l'axe  $y$  auront été parcourus par la pluie injectée en continu durant 24 h. Ainsi, la maille principale est scindée en 400

<sup>21</sup> <http://pluiesextremes.meteo.fr/france-metropole/Intensite-de-precipitations.html>. Date de consultation : 09/2018.

sous-mailles et le relâchement des espèces est étudié uniquement dans la sous-maille supérieure atteinte par la pluie. Dans ce mode dynamique, le calcul des pertes de masse normalisées fait intervenir le débit mais aussi la surface réactive qui est donc elle-même également divisée par 400.



**Figure 76** | Pertes de masse normalisées de Si et K (NL en g/m<sup>2</sup>) pour une pluie continue à différents débits. Les pertes de masse de ces mêmes éléments dans le cas d'un film statique sont également indiquées et sont relatives à l'axe grisé de droite.

Après une journée de pluie continue, les résultats montrent que quel que soit le débit (3, 6 ou 10 mm/h), les pertes de masse sont linéaires et non stœchiométriques (Fig. 76). Les pH sont stabilisés en 1 h à des valeurs assez similaires pour les trois débits : 8,2 pour un débit de 3 mm/h, 8,0 pour 6 mm/h et 7,9 pour 10 mm/h. La pluie maintient le pH à des valeurs fixes en équilibre avec le CO<sub>2</sub>(g) mais les débits ne suffisent pas à maintenir un pH initial de 5,8. En revanche, le renouvellement de l'eau est suffisant pour limiter la saturation en solution : la calcite ne se forme pas.

Au bout d'une journée, la couche altérée formée est de 3,0 nm pour une pluie faible et continue, 4,1 nm pour une pluie modérée et 4,9 pour une forte pluie (Tableau 30).

Epaisseur film d'eau (μm)	500	100	20	2
pH Eau statique 1 h	7,3	7,9	8,3	8,6
pH Eau statique 1 j	8,3	8,5	8,8	9,3
Epaisseur CA 1 h (nm)	0,4	0,3	0,2	0,1
Epaisseur CA 1 j (nm)	4,8	2,1	1,1	0,4
débit pluie (mm/h)	3	6	10	
pH	8,2	8,1	8,0	
Epaisseur CA (nm)	3	4,1	4,8	

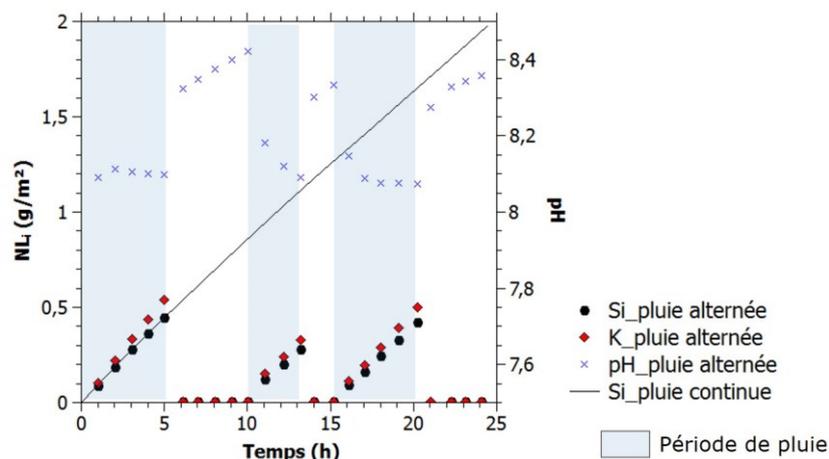
**Tableau 30** | Données de sortie du modèle. La première partie du tableau correspond aux pH de la solution et aux épaisseurs de couche d'altération après 1 h et 1 j de contact avec différents films d'eau statiques. La seconde partie du tableau correspond aux pH et l'épaisseur de couche altérée formée pour une pluie continue à différents débits durant 1 jour. « CA » correspond à Couche Altérée.

#### 4. Pluie en alternance

Le verre de vitrail précédemment exposé une journée entière à la pluie en continu n'est pas une situation des plus réalistes puisque les pluies sont épisodiques. Dans cette simulation, une alternance est mise en place entre des épisodes de pluie et des épisodes où il demeure un film aqueux en surface, simulant le verre avant séchage (eau de surface ou présente dans les pores). Dans cette situation, il est nécessaire d'apporter de nouveaux paramètres au script qui modifient le débit des pluies à certains instants  $t$  (cf. Annexe 7). C'est ajouté dans la partie « boundary entrée » où l'injection de la pluie est activée ou stoppée en jouant sur la valeur du débit.

Les paramètres sont identiques aux simulations précédentes avec **une température de 12 °C, une fugacité de  $\text{CO}_2(\text{g})$  de  $4 \times 10^{-4}$  atm, et un pH initial de la pluie de 5,8. L'épaisseur du film d'eau en surface du verre est fixée à 20  $\mu\text{m}$ . La pluie est simulée de 0 à 5 h, de 10 à 13 h et de 15 à 20 h avec un débit de 6 mm/h (pluie modérée). Entre ces heures, la pluie est stoppée par un débit imposé à  $10^{-10}$  mm/h et le verre est considéré comme non sec (film d'eau de 20  $\mu\text{m}$  en surface ou eau porale).**

Le relargage de Si et K au cours d'une journée pluvieuse de ce type est représenté sur la figure 77. Les premières heures, la pluie tombe sans interruption. En toute logique, les pertes de masse normalisées de Si sont donc identiques à la pluie continue de la partie précédente §3 (Fig. 77). Lorsque l'épisode pluvieux est interrompu à 5 h, les NL de Si, K et Ca chutent brutalement et rejoignent les valeurs très faibles du film d'eau statique de la partie §2. La reprise de la pluie provoque la reprise de l'altération. L'évolution du pH montre une alternance avec des variations assez faibles : le pH est de 8,1 lors de l'épisode de pluie et tend à se stabiliser à 8,4 lors de l'arrêt de la pluie. Le débit de 6 mm/h n'est pas suffisant pour maintenir le pH à celui de la pluie ( $\sim 5,8$ ). Le pH n'est donc pas le paramètre majoritaire influençant le relargage des espèces dans ce cas-ci. En revanche, la pluie provoque le renouvellement suffisant de l'eau pour limiter l'accroissement du Si en solution : la dissolution du verre est maintenue à une vitesse assez élevée. Ces effets de saturation sont également observables par le comportement du calcium : celui-ci précipite sous forme de calcite à chaque interruption de la pluie, mais cette phase est re-dissoute à chaque reprise de celle-ci. Soulignons la présence continue de la phase d'hydroxylapatite, lors de l'épisode de pluie ou non.



**Figure 77** | Evolution des pertes de masse normalisées (NL en  $\text{g/m}^2$ ) de Si et K au cours du temps (en j) lors de la simulation d'épisodes de pluies modérées (6 mm/h). La droite correspond au relargage de Si pour une pluie continue de même débit. L'évolution du pH est également représentée (croix bleues) et est liée à l'axe de droite. Les zones bleutées sont les périodes de pluies.

### En conclusion

Les simulations ont permis d'évaluer l'évolution du pH dans plusieurs situations. La première porte sur la présence d'un certain volume d'eau statique à sa surface qui est apparenté à un film d'eau résiduel d'une certaine épaisseur (verre humide après un épisode de pluie), et/ou à un volume équivalent d'eau porale. Dans ces conditions, à cause du rapport S/V très élevé, la solution est très rapidement saturée en silicium. En conséquence, la dissolution du verre chute drastiquement et l'interdiffusion est maintenue à une vitesse qui dépend du pH. Plus le volume d'eau est faible, plus le pH est basique. Pour un film d'eau d'épaisseur relativement réaliste<sup>22</sup> de 2 à 20  $\mu\text{m}$ , le pH se stabilise entre 8,3 (1 h) et 9,3 (1 j). De ce fait, **le mécanisme d'interdiffusion prédomine en présence d'eau résiduelle statique** bien que sa vitesse soit faible à ces pH.

Le renouvellement du film d'eau simule une pluie continue. En tout logique, le relargage des éléments est bien plus important dans le cas d'un renouvellement de solution que dans le cas d'une eau statique puisque la pluie limite l'accroissement des espèces en solution. Pourtant, pour les trois débits de pluie testés, l'interdiffusion demeure plus rapide que la dissolution du verre (dissolution non stœchiométrique). Ainsi, **l'altération du verre lors d'un épisode de pluie est là encore majoritairement régie par l'interdiffusion**. Par ailleurs, le débit de la pluie, dans la gamme testée, n'est pas suffisant pour maintenir le pH de la solution à celui la pluie (pH initial).

<sup>22</sup> L'épaisseur de 500  $\mu\text{m}$  a été testée pour observer l'effet mais ne constitue pas une épaisseur réaliste d'un film d'eau.

---

### III. Histoire de l'altération des verres de vitraux. Réflexion globale sur les mécanismes et les cinétiques

---

Pour retracer l'évolution de l'altération d'un verre de vitrail, il est nécessaire de prendre en compte la multitude de facteurs et paramètres s'appliquant au cours du temps et contrôlant l'altération. L'atmosphère est constituée de phases liquide, gazeuse et particulaire. Les verres exposés en conditions non abritées subissent une alternance entre phases saturée et insaturée. Les vitesses d'altération sont propres à chacun des milieux. De plus, de nombreuses rétroactions jouent un rôle sur ces vitesses et une évolution des processus entre court et long terme peut subvenir au cours du temps. Détaillons tout d'abord l'histoire de l'altération d'un verre de vitrail en matière de mécanismes. Ensuite, utilisons les connaissances cinétiques pour comprendre les contributions des milieux saturé et insaturé et exprimer l'évolution de l'épaisseur de la couche d'altération.

#### A. Proposition d'un scénario d'altération

##### 1. A court terme

Il y a 600 ans, une verrière de vitraux est installée sur une église. Le verre, fraîchement élaboré, est encore sain. Admettons que la face extérieure de ce dernier soit non abritée des précipitations. La majeure partie du temps, ce verre est soumis à la phase vapeur. L'hydratation et/ou l'interdiffusion est le mécanisme prépondérant intervenant dans ces conditions (Chap. 4). La vitesse d'hydratation du verre dépend de l'humidité relative puisque ce paramètre définit la quantité de molécules d'eau adsorbées et disponibles pour la diffusion. A partir de cette eau adsorbée, l'espèce hydrogénée qui diffuse au sein du verre est  $H^+$  (Chap. 4). Episodiquement, la pluie survient. Lorsqu'elle tombe sur le verre, il y a contact avec l'eau liquide et l'interdiffusion et la dissolution sont alors concomitantes. Nous avons observé que le milieu immergé induit une altération plus importante que le milieu insaturé (Chap. 3 et 4). La contribution des mécanismes dépend du pH et de la composition de la solution (Chap. 3). La modélisation montre que, lors d'un épisode pluvieux, le pH est rapidement supérieur à 8,0 et la dissolution du verre est légèrement non stœchiométrique (Chap. 6). La dissolution du verre opère donc à court terme, en même temps que l'interdiffusion qui est plus rapide que l'hydrolyse du réseau vitreux, et ce quel que soit le débit de la pluie (Chap. 6). Lorsque l'épisode pluvieux s'achève, le verre reste humide. Dans le cas d'eau résiduelle en contact avec le verre, la modélisation montre que l'interdiffusion est prépondérante sur la dissolution du verre à cause du rapport S/V élevé diminuant la dissolution (Chap. 6).

Par ailleurs, un effet mixte des expositions saturé/insaturé existe. La lixiviation du verre au contact de l'eau liquide est favorisée par une exposition préalable à l'humidité relative. Comme démontré par plusieurs auteurs (cf. Chap. 1 §V), l'impact de l'humidité relative a un caractère initiateur de l'altération en phase liquide. En effet, certains éléments sont mobiles mais non obligatoirement lixiviés lors de l'hydratation ou l'interdiffusion en phase vapeur (Chap. 4). L'altération est donc accrue par la lixiviation massive des éléments préalablement piégés dans les produits d'altération formés en phase vapeur.

En conséquence des points précédents, la couche d'altération du verre se développe suite à l'interdiffusion et aux réactions d'hydrolyse/condensation du verre hydraté (Chap. 3, 4 et 5). Cette couche d'altération est poreuse, avec un diamètre de pores de 2 nm en moyenne et une distribution s'étendant jusqu'à 20 nm (Chap. 5). Ces pores constituent des réservoirs possibles pour de l'eau libre dans le cas d'une couche d'altération imbibée comme lors d'un épisode de pluie. Par ailleurs, l'équation de Kelvin permet de calculer le rayon de pore à partir duquel la condensation intervient en fonction de l'humidité relative. La figure S3.B (Chap. 5, Supplementary Material) a montré que pour des pores de 2 nm, la condensation se produit à partir de 60 %HR. L'humidité relative moyenne de l'atmosphère parisienne est de 70 %HR. En période hivernale, l'humidité relative atteint des valeurs moyennes de 85 %HR (Gentaz, 2011). Pour cette valeur d'humidité relative, les pores d'une taille inférieure ou égale à 6 nm sont remplis d'eau (Fig. S3.B). Ainsi, en dehors des épisodes de pluie, aux valeurs d'humidité relative de l'atmosphère (en fonction des saisons), une partie des pores de la couche d'altération peut être saturée.

Des cratères d'altération sont couramment observés à la surface des verres de vitraux anciens abrités des précipitations. Bien que la subsistance de zones de verre relativement saines entre chaque cratère ne soit pas encore bien comprise, la formation du pitting en lui-même peut être expliquée. Cette morphologie particulière peut être due à des effets locaux. En effet, de la condensation sous forme de gouttes peut intervenir à haute humidité relative à la surface du verre. Cette condensation peut être renforcée mais surtout survenir à des valeurs plus faibles d'HR dans le cas de microrugosité. L'étude complémentaire dans le chapitre 3 a mis en évidence les modifications locales des conditions d'altération avec le renouvellement limité de la solution dans la microrugosité impliquant une hausse des concentrations en solution mais également une hausse du pH. Ainsi, un échantillon protégé des précipitations est altéré uniquement par la vapeur d'eau sauf au niveau des zones favorisant la condensation. A cet endroit, comme précédemment, le S/V très élevé diminue la dissolution et favorise l'action de l'interdiffusion. Cet effet peut provoquer la formation de pitting. Comme précédemment, une part de la couche poreuse peut ensuite demeurer en partie saturée en eau par condensation au sein des pores, permettant la poursuite de l'interdiffusion.

## 2. A long terme

L'altération du verre se poursuit dans les mêmes conditions d'alternance. La couche d'altération est amenée à se fissurer à cause des cycles d'humidité relative, de température, du gel, et des phases secondaires qui exercent des contraintes mécaniques. Ces fissures peuvent également être des réservoirs pour de l'eau résiduelle, ou être vectrices de la circulation de l'eau liquide. La déstructuration de la couche altérée et la présence de fissures et de pores de différentes tailles implique une altération complexe car mixte avec des conditions simultanées, entre milieux saturé et insaturé, en mode statique ou dynamique. En effet, l'eau peut être présente dans la couche d'altération sous forme liquide et vapeur en même temps en fonction des localisations : eau libre résiduelle d'une pluie ou provenant de la condensation porale, ainsi que vapeur d'eau diffusant dans les fissures et les pores de grandes tailles.

L'alternance entre conditions statique et dynamique intervient à chaque épisode de pluie où la couche altérée est ré-imbibée d'eau et renouvelle en partie l'eau porale résiduelle qui était, elle, statique. Le débit ne suffit pas à maintenir le pH initial à celui de la pluie (Chap. 6). Plus la couche altérée est épaisse, plus la diffusion des espèces en solution ainsi que le renouvellement de l'eau porale sont lents, notamment en profondeur. Cela conduit à l'élévation du pH ainsi que de la concentration en Si en solution. La vitesse de la dissolution diminue au cours du temps. Lorsque la pluie cesse, l'eau libre porale demeure dans une configuration de pH et de concentrations en solution élevés. Enfin, lorsque le verre sèche, certains des pores vidés de leur eau libre accueilleront l'eau diffusante sous forme vapeur. Puisque le réseau est mésoporeux, la diffusion est dite de « Knudsen », contrôlée par les collisions particules/parois (Chap. 5). La diffusion de la vapeur d'eau est peu ralentie par la couche d'altération (Chap. 5). De plus, les cycles entre haute/basse humidité relative accroissent la diffusion de l'espèce hydrogénée dans le cas d'échantillons exposés à des cycles étendus (Chap. 4). L'explication proposée est la désorption des molécules d'eau adsorbées dans les pores du gel, permettant alors, au cycle suivant à haute humidité relative, un renouvellement des espèces au sein du réseau poral, disponibles pour la poursuite de l'altération (Chap. 4).

En conséquence de la morphologie déstructurée de la couche altérée, l'interdiffusion causée par la phase vapeur n'est pas ralentie par la présence de la couche d'altération (Chap. 5). Ainsi, si la vitesse d'altération en phase liquide diminue au cours du temps avec le développement de la couche d'altération (renouvellement de plus en plus lent de l'eau porale), l'altération en phase vapeur se maintient à la vitesse initiale. La diminution de l'altération dans le cas de pores saturés d'eau est, ici, liée à des phénomènes de saturation en solution dans les pores. En effet, si une fermeture des pores intervient dans le cas des verres de vitraux, les fissures et les pertes de matière peuvent en limiter l'impact, voire rendre cette restructuration négligeable pour ce type de verre.

**Différents processus interviennent lors de l'altération du verre en condition atmosphérique. La complexité de ce type d'altération réside dans l'alternance des phases sèches et humides, en mode statique et dynamique, engendrant la présence simultanée d'eau liquide et gazeuse dans la couche altérée, plus ou moins renouvelée selon les épisodes de pluie et l'étendue des cycles d'humidité relative.**

## B. Bilan des cinétiques

Sterpenich et Libourel (2001) ont étudié de nombreux verres de vitraux, notamment exposés à l'atmosphère. Les échantillons de Tours (nommé To) et de Meissen (nommé Me) ont été choisis pour comparaison car ils datent tous deux du XIV<sup>ème</sup> siècle et ont été exposés 650 ans à l'atmosphère, comme OU2 et EV1 (Lombardo et al., 2010). Les extrema des épaisseurs des couches d'altération pour ces verres se situent entre 80 et 220  $\mu\text{m}$ . Les coefficients de diffusion ont pu être calculés à partir de ces épaisseurs et de la durée d'exposition (loi de Fick, Tableau 31). Les données de Gentaz (2011) ont également été intégrées au tableau 31 d'après le même calcul sur des verres modèles exposés sur des temps courts en atmosphère réelle (1 à 3,8 ans).

Auteurs	Verres (appellations)	temps d'altération	Type d'altération	NBO/T	épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	D ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
Sterpenich et Libourel, 2001	To Verre ancien	~ 670 ans	Atmosphère (n.d)	1,2 - 1,4	80 - 140	$2,4 - 7,3 \times 10^{-19}$
Sterpenich et Libourel, 2001	Me Verre ancien	~ 680 ans	Atmosphère (n.d)	1,5	150 - 220	$8,5 - 17 \times 10^{-19}$
Lombardo et al., 2010	EV1 Verre ancien	650 ans	Atmosphère (n.d)	1,3	66 - 126	$1,6 - 6,1 \times 10^{-19}$
Lombardo et al., 2010	OU2 Verre ancien	650 ans	Atmosphère (n.d)	1,1	100 - 250	$3,8 - 23 \times 10^{-19}$
Cette thèse Chapitre 5	OU2 Verre ancien	1 an	Laboratoire (insaturé)	1,3	~ 2	$3,6 \times 10^{-20}$
Gentaz, 2011	Si-K-Ca Modèle	3,0 ans	Atmosphère (abrité)	1,7	1,2	$1,2 \times 10^{-20}$
Gentaz, 2011	Si-K-Ca Modèle	3,8 ans	Atmosphère (non abrité)	1,7	17	$1,9 \times 10^{-18}$
Cette thèse Chapitre 4	SG3 Modèle	0,8 an	Laboratoire (insaturé)	1,3	2,0	$1,0 \times 10^{-20}$

**Tableau 31** | Comparaison des coefficients de diffusion (en  $\text{m}^2/\text{s}$ ) de plusieurs études. Ces coefficients ont été calculés d'après l'épaisseur et le temps d'exposition (loi de Fick) pour Sterpenich et Libourel (2001), pour Gentaz (2011) et Lombardo et al. (2010). Le coefficient du verre modèle SG3 provient de l'ajustement avec la loi de Fick du profil de D mesuré par SIMS (échantillon 20-9mC). Les appellations des verres sont celles des publications (Tableau 20). « n.d » signifie que les conditions sont non connues.

Les verres de vitraux s'altèrent selon trois situations : les pluies, l'eau résiduelle et la vapeur d'eau. L'enjeu est de comprendre l'évolution de la couche d'altération en fonction de ces trois contributions. Nous commencerons par expliquer l'épaisseur d'altération observée à la surface des verres exposés à court terme de Gentaz (2011), puis nous reconstruirons l'évolution de l'épaisseur d'altération des verres de vitraux durant plusieurs centaines d'années.

### 1. Épaisseur d'altération à court terme

D'après Gentaz (2011), l'épaisseur totale d'altération du verre modèle soumis aux précipitations est de **13,8 µm en moyenne après 3 ans** (Tableau 31).

- Impact de la vapeur d'eau

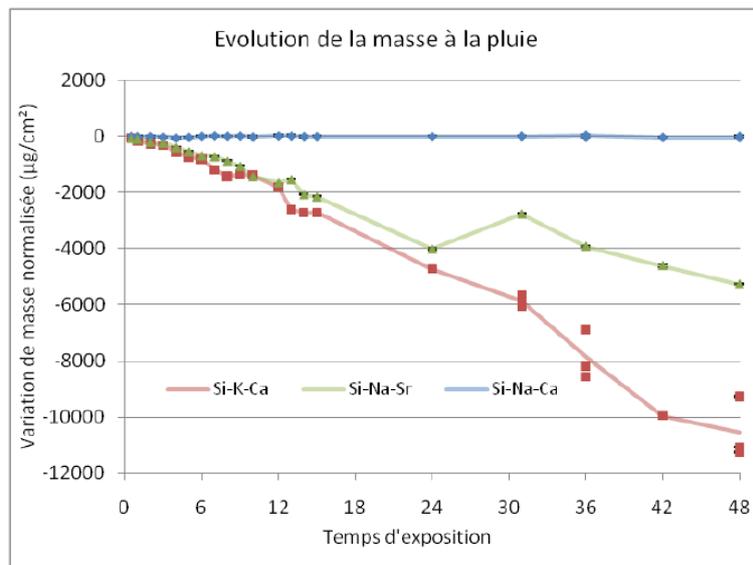
L'échantillon exposé pendant 3 ans en condition abritée des précipitations présente une épaisseur d'altération de 1,2 µm. Ainsi, **si la phase vapeur explique 1,2 µm de l'épaisseur de la couche d'altération totale, le contact avec l'eau liquide a provoqué la formation de 12,6 µm d'épaisseur.**

- Impact des pluies

D'après les simulations HYTEC pendant une journée, la dissolution est légèrement non stœchiométrique lors d'épisodes de pluie (cf. Fig. 77). Gentaz (2011) confirme la dissolution du verre avec un suivi de masse des échantillons soumis aux précipitations. La perte de masse est de 80 g/m<sup>2</sup> après 3,0 ans d'exposition (Fig. 78). En parallèle s'est formée une couche d'altération, en moyenne de 13,8 µm mais qui peut varier entre 0,6 µm et 25,7 µm. De nombreuses pertes d'écaillés altérées sont observées et sont en partie responsables de la variation élevée des épaisseurs mesurées. Ainsi, les pertes de masse au cours du temps sont causées à la fois par la dissolution du verre, par la formation d'une couche altérée en surface et par la perte d'écaillés.

Il est tout d'abord possible de calculer la perte de masse induite par la formation de la couche altérée d'une épaisseur moyenne de 13,8 µm développée à la surface  $S$  de l'échantillon (en considérant  $S = 8 \text{ cm}^2$  et  $d = 2,0 \text{ g/cm}^3$ ) ce qui correspond à 6,9 g/m<sup>2</sup>. Ensuite, la perte de masse engendrée par le chute des écaillés est de 34,5 g/m<sup>2</sup> (la surface perdue est estimée en considérant  $S = S_{\text{tot}} * e(\text{moy})/e(\text{max})$ ). Il demeure donc 38,6 g/m<sup>2</sup> de verre réellement dissout. Si l'on considère que la dissolution du verre se produit majoritairement lors des épisodes de pluie et qu'il pleut à Paris environ 6% du temps (cf. Chap. 1 §V. A), la vitesse de dissolution en temps de pluie est alors de 0,58 g/m<sup>2</sup>/j. Cette valeur est élevée. En effet, d'après les simulations de pluie à débit modéré effectuées avec le modèle HYTEC, pour un pH initial de la pluie à 5,8, le pH à la surface du verre est d'environ 8,0. A cette valeur et à 12°C, la vitesse initiale de dissolution évaluée par notre loi de vitesse est de 0,1 g/m<sup>2</sup>/j.

La différence entre cette vitesse théorique et celle calculée d'après la perte de masse dissoute de Gentaz (2011) peut s'expliquer par le fait que le verre de cette auteure a une composition simplifiée et un NBO/T élevé de 1,7 (contre 1,3 pour le verre SG3). Ce verre est donc moins durable. Il a déjà été constaté qu'il se dissout plus rapidement que le verre SG3 (écart de 65 %, cf. Chap. 3 et composition exacte en Annexe 1). La deuxième explication est le temps de contact réel avec l'eau liquide qui peut être sous-estimé. En partant de la vitesse théorique de  $0,1 \text{ g/m}^2/\text{j}$  et en admettant un écart similaire de 65 %, la vitesse de dissolution du verre de Gentaz sous l'effet de la pluie devrait être égale à  $0,28 \text{ g/m}^2/\text{j}$ . Pour expliquer la perte de masse globale mesurée à cette vitesse de dissolution, il faut un temps de contact avec la pluie de 13%.



**Figure 78** | Variation de masse des échantillons de verre modèle exposés en condition non abritée des précipitations. Les variations individuelles des échantillons sont représentées par les points et les moyennes par les lignes. Figure tirée de Gentaz (2011).

temps (mois)	24	36	48
Epaisseur min ( $\mu\text{m}$ )	1,6	0,6	0,6
Epaisseur moy ( $\mu\text{m}$ )	9,3	13,8	17
Epaisseur max ( $\mu\text{m}$ )	17,5	25,7	37

**Tableau 32** | Epaisseurs minimales (« min »), moyennes (« moy ») et maximales (« max ») des échantillons exposés 24, 36 et 48 mois en atmosphère réelle non abrités des précipitations.

En ce qui concerne la formation de la couche d'altération, durant un épisode pluvieux, l'interdiffusion opère en même temps que la dissolution du verre et les deux mécanismes doivent être pris en compte. Si un régime stationnaire s'établit entre le retrait de l'interface par dissolution et l'avancée du front d'interdiffusion, le modèle de Boksay et al. (1968) permet d'obtenir l'épaisseur de couche d'altération  $e$  (Eq. 37) et le temps d'atteinte de cet état stationnaire  $t$  (Eq. 38) :

$$e = \frac{D}{v} \quad \text{Eq. 37}$$

Avec  $D$  le coefficient de diffusion en  $\text{m}^2/\text{s}$  et  $v$  la vitesse de dissolution en  $\text{m}/\text{s}$ .

$$t \geq \frac{D\pi}{4v_0^2} \quad \text{Eq. 38}$$

A pH 8 et  $12^\circ\text{C}$ , le coefficient de diffusion est égal à  $9,3 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  (loi de vitesse en milieu saturé). Puisque le verre de Gentaz (2011) est moins durable que SG3, un écart de 65 % est également pris en compte pour l'interdiffusion.  $D$  est alors égal à  $D_{\text{corr}} = 2,7 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ . En utilisant  $v_0 = 0,28 \text{ g}/\text{m}^2/\text{j}$ , l'épaisseur d'altération à l'état stationnaire est de  $2,1 \text{ }\mu\text{m}$ . Cette épaisseur est faible et n'est pas cohérente avec le développement de la couche d'altération observée. Les épisodes de pluie étant courts, l'état stationnaire n'est pas atteint. Cela est confirmé par le calcul au moyen de l'équation 38 permettant d'établir un temps supérieur à 24 j. Il serait donc nécessaire de résoudre l'équation de Boksay qui prend en compte l'avancée du front de diffusion et de dissolution simultanément dans un cas de régime non stationnaire et de vitesse de dissolution non constante. Cependant, on peut raisonner par approximation et estimer l'épaisseur à l'état stationnaire avec des valeurs  $v_0$  plus faibles. Par exemple, une diminution d'un facteur 10 de  $v_0$  conduit à une épaisseur de couche altérée de  $\sim 30 \text{ }\mu\text{m}$  (Eq. 37) et d'un facteur 2, une épaisseur de  $4,1 \text{ }\mu\text{m}$ . Il est intéressant de noter que négliger la dissolution et ne considérer que l'interdiffusion mène à une épaisseur de couche altérée de  $4,3$  ce qui est similaire à l'épaisseur calculée à l'état stationnaire pour une vitesse de dissolution diminuée de moitié. Enfin, la chute de vitesse n'est pas observée directement sur les pertes de masse (Fig. 78) mais qu'elle pourrait être masquée par les pertes d'écailles qui s'intensifient au cours du temps (Tableau 32).

- Impact de l'eau résiduelle statique

L'eau résiduelle statique représente l'eau libre de la couche imbibée à la suite d'une pluie ainsi que la condensation porale. Nous avons précédemment vu que cette dernière intervient à partir de 60 %HR pour des pores de 2 nm. Gentaz (2011) a collecté les valeurs d'humidité relative en continu à Paris durant deux ans. D'après ces données, des fréquences peuvent être calculées et montrent que la valeur de 60 %HR est dépassée 71 % du temps (Tableau 33). Néanmoins, la couche d'altération est hétérogène avec des tailles de pore s'étendant jusqu'à 20 nm et un grand nombre de fissures. Ainsi, l'ensemble de la couche altérée ne possède pas des pores remplis d'eau. Puisqu'il n'est pas possible pour le moment de calculer le temps réel de contact avec l'eau liquide résiduelle dans les pores, le temps de contact est estimé arbitrairement à 25 %.

D'après les simulations réalisées avec le modèle HYTEC (Chap. 6 §I), le pH d'une eau résiduelle en contact avec le verre est d'environ 8,7 (moyenne des valeurs des différents volumes testés). L'interdiffusion est le mécanisme prépondérant dans ces conditions à cause du S/V très élevé.

Ainsi, la dissolution peut être négligée. Pour  $\text{pH} = 8,7$  et  $T = 12^\circ\text{C}$ ,  $D$  est de  $6,1 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  d'après notre loi de vitesse de l'interdiffusion en milieu saturé. En reportant une nouvelle fois la différence de vitesse d'altération entre le verre de Gentaz (2011) et le verre SG3, le nouveau coefficient  $D_{\text{corr}}$  est égale à  $1,7 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ . Ainsi, d'après la loi de Fick, **l'eau résiduelle présente 25 % du temps a provoqué la formation de 7,2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de couche d'altération après 3,0 ans d'exposition.**

HR(%)	fréquence
< 40	6%
40 - 50	9%
50 - 60	13%
60 - 70	18%
70 - 80	25%
> 80	28%

**Tableau 33** | Fréquence des taux d'humidité relative de l'atmosphère parisienne (données mesurées sur le toit de l'église Saint Eustache, Paris). Ces calculs ont été réalisés à partir des données de Gentaz (2011).

- Couplage multi-phasique

En tenant compte des trois contributions dans l'altération du verre modèle de Gentaz (2011) à court terme exposé aux précipitations, **la couche d'altération théorique est de 12,5  $\mu\text{m}$ , soit 9 % d'écart avec la valeur moyenne observée de 13,8  $\mu\text{m}$ .** Pour rendre compte de l'épaisseur maximale de la couche d'altération, il convient de considérer un temps d'exposition à la pluie ou à l'eau résiduelle plus long ou encore une chute de la vitesse de dissolution importante au fur et à mesure de la formation de la couche d'altération, ce qui pourrait être quantifié par une résolution plus fine du modèle de Boksay. Ne pouvant donc pas appliquer ce modèle en toute rigueur, il est plus pertinent de négliger la vitesse de dissolution à long terme pour ne considérer que l'interdiffusion.

## 2. Epaisseur d'altération à long terme

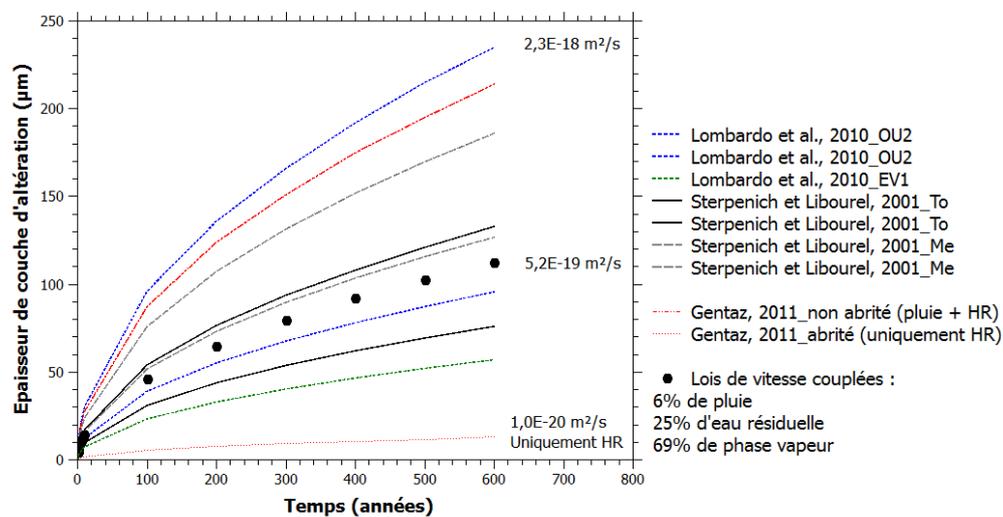
La figure 79 présente les évolutions des épaisseurs des verres de vitraux To et Me (Sterpenich et Libourel 2001), les verres OU2 et EV1 (Lombardo et al, 2010) et les verres modèles de Gentaz (2011) en conditions abritées et non abritées. D'après les résultats précédents, nous pouvons reconstruire l'évolution de l'altération d'un verre de vitrail durant plusieurs centaines d'années. Pour ces extrapolations, nous considérons 6 % de temps de pluie, 25 % d'eau résiduelle dans la couche altérée et 69 % de phase vapeur.

D'après la loi de Fick et en utilisant le coefficient de diffusion de Gentaz (2011) mesuré sur un échantillon abrité des précipitations, **l'épaisseur de couche d'altération formée sous l'effet de la vapeur d'eau après 650 ans est de 13  $\mu\text{m}$ .**

Toujours d'après la loi de Fick et en utilisant la loi de vitesse de l'interdiffusion en milieu saturé, l'épaisseur de couche d'altération formée sous l'effet de l'eau résiduelle après 650 ans est de 63  $\mu\text{m}$ .

Enfin, étant donné les incertitudes sur le modèle de Boksay, si on considère uniquement l'interdiffusion et la loi de Fick, l'épaisseur de couche d'altération formée sous l'effet de la pluie après 650 ans est de 38  $\mu\text{m}$ .

L'addition de toutes ces contributions mènent à une épaisseur totale de 114  $\mu\text{m}$ , ce qui est cohérent avec la gamme de valeurs mesurées sur les verres de vitraux anciens (50-250  $\mu\text{m}$ ) (Fig. 79).



**Figure 79** | Evolution des épaisseurs des couches d'altération (en  $\mu\text{m}$ ) au cours du temps calculées d'après la loi de Fick. Les deux courbes de Sterpenich et Libourel (2001) et d'OU2 correspondent à des extrema (cf. Tableau 31). La courbe représentée par les ronds noirs correspond à l'évolution théorique de l'épaisseur de la couche altérée calculée en couplant les trois contributions dans l'altération du verre.

---

## Conclusion et perspectives de modélisation

---

Les simulations HYTEC réalisées dans le cadre de cette thèse ont porté sur le milieu saturé en eau. Nous avons obtenu des données sur l'évolution du pH en surface du verre. Cette information est primordiale puisque la phase saturée, bien qu'épisodique, a une forte contribution dans l'altération globale. L'utilisation de ces pH dans les lois de vitesse en milieu saturé permet d'**aboutir à l'extrapolation cohérente de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'altération en prenant en compte le couplage multiphasique** : pluie (mode dynamique), eau résiduelle (mode statique) et phase vapeur.

**Dorénavant, l'enjeu est de passer de l'extrapolation à la modélisation du milieu multiphasique.** Pour cela, le script HYTEC doit être réadapté pour simuler un milieu insaturé entrecoupé de pluies. Ce mode de simulation est complexe à mettre en place. Pour instaurer une phase vapeur, il est nécessaire d'utiliser un terme « water-content » représentant la teneur en eau. Celle-ci peut varier au cours du temps pour simuler l'humidité relative. Puisque l'interdiffusion est le mécanisme majoritaire dans ce type de condition, il serait nécessaire de fixer la vitesse de la dissolution avec une valeur faible et négligeable. En parallèle, il faut fixer la valeur de la vitesse de l'interdiffusion telle que mesurée en milieu insaturé. Celle-ci dépend de l'humidité relative et de la température ; **il faut donc maintenir l'effort de recherche pour obtenir des lois de vitesse en fonction de T et HR et ainsi implémenter cette loi dans le script.**

Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour parvenir à entrecouper les phases vapeur avec l'instauration de phases liquides en mode dynamique (pluies). Pour cela, l'utilisation des paramètres de modification automatique du script à certaines échéances, semblables à ceux utilisés pour l'alternance pluie/eau résiduelle de cette thèse, est nécessaire. A chaque épisode de pluie, les lois de vitesse doivent également être modifiées pour correspondre aux lois en milieu saturé. Les recherches futures doivent donc composer avec une limite inhérente au logiciel HYTEC. En effet, il est impossible d'imposer plus d'une modification au même instant  $t$ . Ici, en plus du passage du milieu insaturé à saturé, six autres paramètres associés sont également à modifier ( $k_0$ ,  $D_0$ ,  $n$  et  $Ea$  des deux mécanismes).

Enfin, **des recherches doivent également approfondir la simulation cohérente de la précipitation des phases secondaires.**



---

## Conclusion générale et ouverture

---

Au cours des époques, les matériaux constituant le patrimoine bâti ont développé des modifications observables à l'œil nu. John Evelyn, dans un livre adressé au roi Charles II en 1661, accusait la pollution atmosphérique de provoquer, entre autres, le vieillissement des bâtiments<sup>23</sup>. Bernard Palissy proposait déjà dans la *Recepte Veritable* en 1563 que « l'humidité des pluies » engendre la dissolution du verre. Par conséquent, l'étude de l'altération des verres de vitraux soumis aux facteurs climatiques et anthropiques durant des centaines d'années est un enjeu crucial pour la sauvegarde de ce patrimoine fragile et sa transmission aux générations futures. Cependant, la complexité du milieu atmosphérique qui multiphasique, discontinu et changeant, rend cette tâche ardue.

L'objectif de la thèse est de reconstruire l'histoire de l'altération des verres de vitraux pour prédire leurs évolutions futures en fonction de l'environnement.

Du point de vue méthodologique, il a été choisi de considérer séparément l'altération en milieu saturé et insaturé. Les expériences ont été menées sur des verres modèles sains pour les études à court terme et sur des verres de vitraux anciens pour étudier l'altération se poursuivant à long terme, après développement de la couche d'altération. Les traceurs isotopiques (D, <sup>18</sup>O, <sup>29</sup>Si) ont constitué l'outil principal de la thèse. Ces éléments minoritaires dans le milieu naturel ont été ajoutés aux milieux altérants, saturé et insaturé, pour suivre les espèces dans les différents systèmes (verre sain, verre altéré, milieu) et discriminer les processus mis en jeu. Ils ont également permis la détermination des vitesses d'altération.

Du point de vue des mécanismes, si ceux-ci sont bien connus en milieu saturé, l'expérience en milieu enrichi en <sup>29</sup>Si a permis de préciser le mécanisme de formation de la couche altérée qui est basé sur l'interdiffusion et l'hydrolyse/condensation. En milieu insaturé, l'hydratation est le mécanisme prépondérant à court terme et basse température. L'interdiffusion est observée sur certains échantillons et semble dépendre des conditions d'altération (temps d'exposition,

---

<sup>23</sup> *Fumifugium, or, The Inconveniencie of the Aer and Smoak of London Dissipated.* (London: W. Godbid for Gabriel Bedel and Thomas Collins, 1661)

température) et des compositions de verre. Des études plus systématiques sont à mener. D'après les résultats couplés du milieu saturé et insaturé et en prenant en compte les rétroactions possibles, un modèle conceptuel a été proposé pour expliquer l'évolution de l'altération des verres de vitraux.

Du point de vue cinétique, dans chacune des conditions saturée et insaturée en eau, différentes expériences ont été réalisées en fonction des paramètres clés (pH, T, HR) afin de déterminer les lois de vitesse des mécanismes d'interdiffusion et de dissolution. En milieu saturé en eau, ces lois permettent désormais de calculer la vitesse de dissolution du verre ainsi que le coefficient d'interdiffusion dans une gamme de pH de 3 à 11 et de températures de 5 à 70°C. Par ailleurs, les résultats montrent de manière surprenante que la dissolution est quasiment constante sur toute la gamme de pH, ce qui diffère du comportement des autres verres mais peut s'expliquer par la composition spécifique des verres de vitraux (pauvre en Al et riche en Ca). En milieu insaturé, nous avons pu déterminer une loi de vitesse de diffusion sur une gamme d'HR restreinte de 55 à 83 % à 50°C. Cependant, des difficultés expérimentales et analytiques se sont posées étant donné les très faibles modifications chimiques mises en jeu. Il est nécessaire de poursuivre ces recherches afin de consolider les connaissances existantes. Quel que soit le milieu, ces lois peuvent être implémentées dans un modèle géochimique. Par la suite, il sera intéressant d'approfondir certains résultats, particulièrement ceux obtenus en milieu insaturé. Une piste d'étude intéressante est de vérifier l'effet des cycles étendus d'humidité relative augmentant la vitesse de l'altération. Une hypothèse a été proposée (effet de sorption/désorption et renouvellement de l'eau porale) mais il est maintenant nécessaire de la confronter avec des expériences adaptées. Par ailleurs, des expériences mettant en jeu des polluants atmosphériques permettront d'accéder à leur impact dans l'altération des verres de vitraux.

Un lien entre court et long terme a été établi à partir des expériences menées sur des verres de vitraux anciens pour évaluer le caractère protecteur de la couche altérée et son rôle sur la poursuite de l'altération. Les résultats montrent qu'en phase vapeur, la déstructuration de la couche altérée (fissures, pores) limitent très peu la diffusion de la vapeur d'eau au sein de la couche d'altération. La vitesse d'interdiffusion mesurée dans la matrice du verre est similaire à la vitesse à court terme. Il n'y a donc pas de ralentissement du mécanisme d'interdiffusion au cours du temps. Puisque la diffusion porale de la vapeur d'eau a été évaluée ici, il sera par la suite intéressant de travailler sur la diffusion aqueuse mixte au sein des réseaux de fissures et de pores.

Les données et mesures issues de nos recherches sont cohérentes avec celles publiées dans la littérature sur les verres de vitraux médiévaux. Pour approfondir, un modèle géochimique couplant chimie et transport est nécessaire pour tenir compte à la fois des milieux saturés et insaturés ainsi que la précipitation de phases secondaires. Cette thèse initie alors le développement du modèle

HYTEC pour la représentation de l'altération des verres de vitraux en atmosphère avec les premières simulations de l'impact d'une pluie menant à la mesure de l'évolution du pH. L'utilisation de ce résultat mis en commun avec les résultats expérimentaux a permis une reconstruction de l'évolution de l'épaisseur de la couche d'altération en tenant compte des différentes phases altérantes : la pluie, l'eau résiduelle porale ainsi que la vapeur d'eau. Les recherches futures seront essentiellement portées sur l'intégration de l'alternance entre phase vapeur et pluie dans le modèle HYTEC.

*« Je suis un aventurier en quête d'un trésor, pensa-t-il,*

*Avant de sombrer, épuisé, dans le sommeil »*

*L'Alchimiste, Paulo Coelho*



---

## Références

---

- Aagaard, P., Helgeson, H.C., 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations. *Am. J. Sci.* 282, 237–285.
- Abdelouas, A., Mendili, Y.E., Ait Chaou, A., Karakurt, G., Hartnack, C., Bardeau, J.-F., Saito, T., Matsuzaki, H., 2013. A Preliminary Investigation of the ISG Glass Vapor Hydration. *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4, 307–316.
- Abrajano, T.A., Bates, J.K., Mazer, J.J., 1989. Aqueous corrosion of natural and nuclear waste glasses II. Mechanisms of vapor hydration of nuclear waste glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 108, 269–288.
- Advocat, T., Crovisier, J.L., Fritz, B., Vernaz, E., 1989. Thermokinetic Model of Borosilicate Glass Dissolution: Contextual Affinity. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 176.
- Advocat, T., Crovisier, J.L., Vernaz, E., Ehret, G., Charpentier, H., 1990. Hydrolysis of R7T7 Nuclear Waste Glass in Dilute Media: Mechanisms and Rate as a function of pH. *MRS Online Proc. Libr.* 212.
- Ait Chaou, A., Abdelouas, A., Mendili, Y.E., Bouakkaz, R., Martin, C., 2014. The French SON68 Glass Vapor Hydration under Different Atmospheres. *Procedia Mater. Sci.*, 2nd International Summer School on Nuclear Glass Wasteform: Structure, Properties and Long-Term Behavior, SumGLASS 2013 7, 179–185.
- Alloteau, F., 2017. Contribution à la compréhension des mécanismes de l'altération atmosphérique des verres et étude d'un traitement de protection à base de sels de zinc. Application à la conservation des objets en verre du patrimoine culturel. (PhDthesis). Université de recherche Paris Sciences et Lettres - PSL Research University.
- Alloteau, F., Lehuédé, P., Majérus, O., Biron, I., Dervanian, A., Charpentier, T., Caurant, D., 2017. New insight into atmospheric alteration of alkali-lime silicate glasses. *Corros. Sci.* 122, 12–25.
- Anaf, W., 2010. Study on the formation of heterogeneous structures in leached layers during the corrosion process of glass. *CeROArt Conserv. Expo. Restaur. D'Objets D'Art. EGG* 1.
- Anovitz, L.M., Elam, J.M., Riciputi, L.R., Cole, D.R., 1999. The Failure of Obsidian Hydration Dating: Sources, Implications, and New Directions. *J. Archaeol. Sci.* 26, 735–752.
- Anovitz, L.M., Cole, D.R., Fayek, M., 2008. Mechanisms of rhyolitic glass hydration below the glass transition. *Am. Mineral.* 93, 1166–1178.
- Anovitz, L.M., Cole, D.R., Riciputi, L.R., 2009. Low-temperature isotopic exchange in obsidian: Implications for diffusive mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3795–3806.
- Arab, M., Cailleateau, C., Angeli, F., Devreux, F., Girard, L., Spalla, O., 2008. Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses: Experimental approach and Monte Carlo modeling. *J. Non-Cryst. Solids* 354, 155–161.

- Aréna, H., Rébiscoul, D., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J.-P., Godon, N., 2018. Impact of Fe, Mg and Ca elements on glass alteration: Interconnected processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 239, 420–445.
- Asay, D.B., Kim, S.H., 2005. Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature. *J. Phys. Chem. B* 109, 16760–16763.
- Bates, J.K., Seitz, M.G., Steindler, M.J., 1984. The relevance of vapor phase hydration aging to nuclear waste isolation. *Nucl. Chem. Waste Manag.* 5, 63–73.
- Baucke, F.G.K., 1974. Investigation of surface layers, formed on glass electrode membranes in aqueous solutions, by means of an ion sputtering method. *J. Non-Cryst. Solids* 14, 13–31.
- Bernardi, A., Becherini, F., Bassato, G., Bellio, M., 2006. Condensation on ancient stained glass windows and efficiency of protective glazing systems: two French case studies, Sainte-Chapelle (Paris) and Saint-Urbain Basilica (Troyes). *J. Cult. Herit.* 7, 71–78.
- Bernardi, A., Becherini, F., Verità, M., Ausset, P., Bellio, M., Brinkmann, U., Cachier, H., Chabas, A., Deutsch, F., Etcheverry, M.-P., Geotti Bianchini, F., Godoi, R.H.M., Kontozova-Deutsch, V., Lefèvre, R., Lombardo, T., Mottner, P., Nicola, C., Pallot-Frossard, I., Rölleke, S., Römich, H., Sommariva, G., Vallotto, M., Van Grieken, R., 2013. Conservation of stained glass windows with protective glazing: Main results from the European VIDRIO research programme. *J. Cult. Herit.* 14, 527–536.
- Boksay, Z., Bouquet, G., Dobos, S., 1968. The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces. *Phys. Chem. Glas.* 9, 69–71.
- Bouakkaz, R., 2014a. Altération aqueuse et hydratation en phase vapeur du verre SON68 à basse température (35-90°C) (phdthesis). Ecole des Mines de Nantes.
- Bouakkaz, R., Abdelouas, A., Mendili, Y.E., Grambow, B., Gin, S., 2016. SON68 glass alteration under Si-rich solutions at low temperature (35–90 °C): kinetics, secondary phases and isotopic exchange studies. *RSC Adv.* 6, 72616–72633.
- Bouakkaz, R., Abdelouas, A., Grambow, B., 2018. Kinetic study and structural evolution of SON68 nuclear waste glass altered from 35 to 125 °C under unsaturated H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O<sub>18</sub> vapour conditions. *Corros. Sci.* 134, 1–16.
- Bouchard, M., 2001. Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation Minéralogique et physicochimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments. (phdthesis). Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Bunker, B.C., 1994. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids, Proceedings of the First PAC RIM Meeting on Glass and Optical Materials* 179, 300–308.

- Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, P., Spalla, O., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nat. Mater.* 7, 978–983.
- Carmona, N., Villegas, M.A., Navarro, J.M.F., 2006. Characterisation of an intermediate decay phenomenon of historical glasses. *J. Mater. Sci.* 41, 2339–2346.
- Casey, W.H., Sposito, G., 1992. On the temperature dependence of mineral dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3825–3830.
- Chave, T., Frugier, P., Ayrat, A., Gin, S., 2007. Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution. *J. Nucl. Mater.* 362, 466–473.
- Chave, T., Frugier, P., Gin, S., Ayrat, A., 2011. Glass–water interphase reactivity with calcium rich solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 4125–4139.
- Chou, L., Wollast, R., 1984. Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2205–2217.
- Collectif, 2016. Dossier d'options de sûreté, partie après fermeture (DOS-EXPL) (Technique). ANDRA Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs.
- Collin, M., 2018. Géochimie en milieu nanoporeux : application aux verres nucléaires. (PhDthesis) Université de Montpellier.
- Collin, M., Fournier, M., Frugier, P., Charpentier, T., Moskura, M., Deng, L., Ren, M., Du, J., Gin, S., 2018. Structure of International Simple Glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions. *Npj Mater. Degrad.* 2, 4.
- Colomban, P., Etcheverry, M.-P., Asquier, M., Bounichou, M., Tournié, A., 2006. Raman identification of ancient stained glasses and their degree of deterioration. *J. Raman Spectrosc.* 37, 614–626.
- Colomban, P., Tournié, A., 2007. On-site Raman identification and dating of ancient/modern stained glasses at the Sainte-Chapelle, Paris. *J. Cult. Herit.* 8, 242–256.
- Cooper, G.I., Cox, G.A., 1993. A Comparative Study of the Natural and Experimental Corrosion of Poorly Durable Potash-Lime-Silica Glasses. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 333.
- Cormack, A.N., Du, J., Zeitler, T.R., 2002. Alkali ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 3193–3197.
- Crank, J., 1975. *The mathematics of diffusion* / by J. Crank, Oxford science publications. Clarendon Press, Oxford [England].
- Crovisier, J.-L., Honnorez, J., Fritz, B., Petit, J.-C., 1992. Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland: laboratory study and modelling. *Appl. Geochem., Geochemistry of Radioactive Waste Disposal: a French Contribution* 7, 55–81.

- Cummings, K., Lanford, W.A., Feldmann, M., 1998. Weathering of glass in moist and polluted air. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., Ion Beam Analysis* 136–138, 858–862.
- Dal Bianco B., Bertoncetto R., Milanese L., Barison S., 2005. Glass corrosion across the alps: a surface study of chemical corrosion of glasses found in marine and ground environments. *Archaeometry* 47, 351–360.
- Davies, C.W., 1962. *Ion Association*. Butterworths, London.
- de Boer, J.H., 1953. *The dynamical character of adsorption*. Oxford university Press, Oxford.
- De Ferri, L., Lottici, P.P., Vezzalini, G., 2014. Characterization of alteration phases on Potash–Lime–Silica glass. *Corros. Sci.* 80, 434–441.
- Dohmen, L., Lenting, C., Fonseca, R.O.C., Nagel, T., Heuser, A., Geisler, T., Denkler, R., 2013. Pattern Formation in Silicate Glass Corrosion Zones. *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4, 357–370.
- Doremus, R.H., 1975. Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *J. Non-Cryst. Solids* 19, 137–144.
- Dran, J.-C., Petit, J.-C., Trotignon, L., Paccagnella, A., Mea, G.D., 1988. Hydration Mechanisms of Silicate Glasses: Discussion of the Respective Role of ion Exchange and Water Permeation. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 127.
- Ducasse, T., Gourgiotis, A., Pringle, E., Moynier, F., Frugier, P., Jollivet, P., Gin, S., 2018. Alteration of synthetic basaltic glass in silica saturated conditions: Analogy with nuclear glass. *Appl. Geochem.* 97, 19–31.
- Fearn, S., McPhail, D.S., Morris, R.J.H., Dowsett, M.G., 2006. Sodium and hydrogen analysis of room temperature glass corrosion using low energy Cs SIMS. *Appl. Surf. Sci.* 252, 7070–7073.
- Ferrand, K., Abdelouas, A., Grambow, B., 2006. Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modeling. *J. Nucl. Mater.* 355, 54–67.
- Fleer, V.N., 1982. The dissolution kinetics of anortite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) and synthetic strontium feldspar ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) in aqueous solutions at temperatures below 100°C: With application to the geological disposal of radioactive nuclear wastes. Pa. State Univ., University Park.
- Fournier, M., Gin, S., Frugier, P., 2014. Resumption of nuclear glass alteration: State of the art. *J. Nucl. Mater.* 448, 348–363.
- Fournier, M., 2015. *Etude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération. Modélisation et évaluation de l'impact sur les verres de confinement* (phdthesis). Univ. Montpellier.
- Fournier, M., Gin, S., Frugier, P., Mercado-Depierre, S., 2017. Contribution of zeolite-seeded experiments to the understanding of resumption of glass alteration. *Npj Mater. Degrad.* 1, 17.

- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.-E., Jollivet, P., Ayrat, A., De Windt, L., Santarini, G., 2008a. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *J. Nucl. Mater.* 380, 8–21.
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.-E., Jollivet, P., Ayrat, A., De Windt, L., Santarini, G., 2008b. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *J. Nucl. Mater.* 380, 8–21.
- Frugier, P., Chave, T., Gin, S., Lartigue, J.-E., 2009. Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water. *J. Nucl. Mater.* 392, 552–567.
- Garcia Vallès, M., Vendrell Saz, M., 2002. The glasses of the transept's rosette of the Cathedral of Tarragona: characterization, classification and decay. *Boletín Soc. Espanola Ceram. Vidr.* 41, 217–224.
- Garcia-Vallès, M., Gimeno-Torrente, D., Martínez-Manent, S., Fernández-Turiel, J.L., 2003. Medieval stained glass in a Mediterranean climate: Typology, weathering and glass decay, and associated biomineralization processes and products. *Am. Mineral.* 88, 1996–2006.
- Geisler, T., Janssen, A., Scheiter, D., Stephan, T., Berndt, J., Putnis, A., 2010. Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: A new corrosion mechanism. *J. Non-Cryst. Solids* 356, 1458–1465.
- Geisler, T., Nagel, T., Kilburn, M.R., Janssen, A., Icenhower, J.P., Fonseca, R.O.C., Grange, M., Nemchin, A.A., 2015. The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* 158, 112–129.
- Gentaz, L., 2011. Simulation et modélisation de l'altération des verres de composition médiévale dans l'atmosphère urbaine (phdthesis). Univ. Paris-Est Créteil, France.
- Gentaz, L., Lombardo, T., Chabas, A., Loisel, C., Neff, D., Verney-Carron, A., 2016. Role of secondary phases in the scaling of stained glass windows exposed to rain. *Corros. Sci.* 109, 206–216.
- Gin, S., Beaudoux, X., Angéli, F., Jégou, C., Godon, N., 2012. Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides. *J. Non-Cryst. Solids* 358, 2559–2570.
- Gin, S., Abdelouas, A., Criscenti, L.J., Ebert, W.L., Ferrand, K., Geisler, T., Harrison, M.T., Inagaki, Y., Mitsui, S., Mueller, K.T., Marra, J.C., Pantano, C.G., Pierce, E.M., Ryan, J.V., Schofield, J.M., Steefel, C.I., Vienna, J.D., 2013a. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Mater. Today* 16, 243–248.
- Gin, S., Ryan, J.V., Schreiber, D.K., Neeway, J., Cabié, M., 2013b. Contribution of atom-probe tomography to a better understanding of glass alteration mechanisms: Application to a nuclear glass specimen altered 25years in a granitic environment. *Chem. Geol.* 349–350, 99–109.
- Gin, Stephane, Frugier, P., Jollivet, P., Bruguier, F., Curti, E., 2013c. New Insight into the Residual Rate of Borosilicate Glasses: Effect of S/V and Glass Composition. *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4, 371–382.

- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Berthon, C., Wang, Z., Mitroshkov, A., Zhu, Z., Ryan, J.V., 2015a. The fate of silicon during glass corrosion under alkaline conditions: A mechanistic and kinetic study with the International Simple Glass. *Geochim. Cosmochim. Acta* 151, 68–85.
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P., Charpentier, T., 2015b. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nat. Commun.* 6, 6360.
- Gin, S., Neill, L., Fournier, M., Frugier, P., Ducasse, T., Tribet, M., Abdelouas, A., Parruzot, B., Neeway, J., Wall, N., 2016. The controversial role of inter-diffusion in glass alteration. *Chem. Geol.* 440, 115–123.
- Gin, S., Jollivet, P., Barba Rossa, G., Tribet, M., Mougnaud, S., Collin, M., Fournier, M., Cadel, E., Cabie, M., Dupuy, L., 2017. Atom-Probe Tomography, TEM and ToF-SIMS study of borosilicate glass alteration rim: A multiscale approach to investigating rate-limiting mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 202, 57–76.
- Gin, S., Collin, M., Jollivet, P., Fournier, M., Minet, Y., Dupuy, L., Mahadevan, T., Kerisit, S., Du, J., 2018. Dynamics of self-reorganization explains passivation of silicate glasses. *Nat. Commun.* 9, 2169.
- Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2003. Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3817–3832.
- Godoi, R.H.M., Kontozova, V., Van Grieken, R., 2006. The shielding effect of the protective glazing of historical stained glass windows from an atmospheric chemistry perspective: Case study Sainte Chapelle, Paris. *Atmos. Environ.* 40, 1255–1265.
- Gong, W.L., Wang, L.M., Ewing, R.C., Vernaz, E., Bates, J.K., Ebert, W.L., 1998. Analytical electron microscopy study of surface layers formed on the French SON68 nuclear waste glass during vapor hydration at 200°C. *J. Nucl. Mater.* 254, 249–265.
- Gordon, R., Losic, D., Tiffany, M.A., Nagy, S.S., Sterrenburg, F.A.S., 2009. The Glass Menagerie: diatoms for novel applications in nanotechnology. *Trends Biotechnol.* 27, 116–127.
- Greaves, G.N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., Gurman, S.J., 1981. Local structure of silicate glasses. *Nature* 293, 611.
- Greaves, G.N., 1985. EXAFS and the structure of glass. *J. Non-Cryst. Solids, Effects of Modes of Formation on the Structure of Glass* 71, 203–217.
- Greaves, G.N., 1989. EXAFS, glass structure and diffusion. *Philos. Mag. B* 60, 793–800.
- Greaves, G.N., Smith, W., Giulotto, E., Pantos, E., 1997. Local structure, microstructure and glass properties. *J. Non-Cryst. Solids, Practical Implications of Glass Structure* 222, 13–24.
- Greaves, G.N., Sen, S., 2007. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. *Adv. Phys.* 56, 1–166.

- Guillot, M., 1934. Sur l'irisation du verre antique. Formation de strates de Liesegang dans le verre, au contact des solutions de bicarbonate, par précipitation rythmique de carbonate de calcium. (Comptes rendus des séances de l'académie des sciences N°. 198).
- Guy, C., Schott, J., 1989. Kinetic Geochemistry Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chem. Geol.* 78, 181–204.
- Hagymassy, J., Brunauer, S., Mikhail, R.S., 1969. Pore structure analysis by water vapor adsorption: I. t-Curves for water vapor. *J. Colloid Interface Sci.* 29, 485–491.
- Hay, R.L., Iijima, A., 1968. Petrology of palagonite tuffs of Koko Craters, Oahu, Hawaii. *Contrib. Mineral. Petrol.* 17, 141–154.
- Helgeson, H.C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 267, 729–804.
- Helgeson, H.C., Murphy, W.M., Aagaard, P., 1984. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2405–2432.
- Hellmann, R., 1994. The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200 and 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 595–611.
- Hellmann, R., 1997. The albite-water system: Part IV. Diffusion modeling of leached and hydrogen-enriched layers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1595–1611.
- Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J., Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B., Hervig, R., 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chem. Geol.* 294–295, 203–216.
- Hellmann, R., Cotte, S., Cadet, E., Malladi, S., Karlsson, L.S., Lozano-Perez, S., Cabié, M., Seyeux, A., 2015. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nat. Mater.* 14, 307–311.
- Houser, C. A., Herman, J.S., Tsong, I.S.T., White, W.B., Lanford, W.A., 1980. Sodium-hydrogen interdiffusion in sodium silicate glasses. *J. Non-Crystalline Solids* 41, 89–98.
- Huang, P.Y., Kurasch, S., Srivastava, A., Skakalova, V., Kotakoski, J., Krasheninnikov, A.V., Hovden, R., Mao, Q., Meyer, J.C., Smet, J., Muller, D.A., Kaiser, U., 2012. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. *Nano Lett.* 12, 1081–1086.
- Inagaki, Y., Kikunaga, T., Idemitsu, K., Arima, T., 2013. Initial Dissolution Rate of the International Simple Glass as a Function of pH and Temperature Measured Using Microchannel Flow-Through Test Method. *Int. J. Appl. Glass Sci.* 4, 317–327.
- Jantzen, C.M., Plodinec, M.J., 1984. Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability. *J. Non-Cryst. Solids, Proceedings of the International Conference on Glass in Planetary and Geological Phenomena* 67, 207–223.

- Jégou, C., Gin, S., Larché, F., 2000. Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate. *J. Nucl. Mater.* 280, 216–229.
- Jercinovic, M.J., Ewing, R.C., 1987. Basaltic glasses from Iceland and the deep sea : natural analogues to borosilicate nuclear waste-form glass. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. A CRIEPI, NAGRA, SKB collaboration.
- Jercinovic, M.J., Keil, K., Smith, M.R., Schmitt, R.A., 1990. Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2679–2696.
- Jiříčka, A., Vienna, J.D., Hrma, P., Strachan, D.M., 2001. The effect of experimental conditions and evaluation techniques on the alteration of low activity glasses by vapor hydration. *J. Non-Cryst. Solids* 292, 25–43.
- Jollivet, P., Angeli, F., Cailleteau, C., Devreux, F., Frugier, P., Gin, S., 2008. Investigation of gel porosity clogging during glass leaching. *J. Non-Cryst. Solids* 354, 4952–4958.
- Kagan, M., Lockwood, G.K., Garofalini, S.H., 2014. Reactive simulations of the activation barrier to dissolution of amorphous silica in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* PCCP 16, 9294–9301.
- Kargl, F., Meyer, A., 2008. Na-relaxation and intermediate range structure in sodium-potassium-silicate melts. *Chem. Geol.* 256, 278–285.
- Knudsen, M., 1909. Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. *Ann. Phys.* 333, 75–130.
- Kontozova-Deutsch, V., Deutsch, F., Godoi, R., Van Grieken, R., De Wael, K., 2011. Urban air pollutants and their micro effects on medieval stained glass windows. *Microchem. J.* 99, 508–513.
- Krumbein, W.E., Urzì, C.E., Gehrman, C., 1991. Biocorrosion and biodeterioration of antique and medieval glass. *Geomicrobiol. J.* 9, 139–160.
- Kudriavtsev, Y., Asomoza-Palacio, R., Manzanilla-Naim, L., 2017a. New insight into water-obsidian interaction. *Rev. Mex. Física* 63, 19–25.
- Kudriavtsev, Yu, Asomoza-Palacio, R., Manzanilla-Naim, L., 2017b. Interaction of water vapor with silicate glass surfaces: Mass-spectrometric investigations. *Tech. Phys. Lett.* 43, 447–449.
- Kudriavtsev, Y., Avendano, M., Ramirez, G., Asomoza-Palacio, R., Manzanilla-Naim, L., 2018. Water vapor interaction with borosilicate glass. *Solid State Ion.* 321, 122–125.
- Lagneau, V., 2003. R2D2 - Reactive transport and waterflow on an odd dimension 2 grid (Rapport Technique LHM/RD/03/05). Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau (France).
- Lanford, W.A., 1978. <sup>15</sup>N hydrogen profiling: Scientific applications. *Nucl. Instrum. Methods* 149, 1–8.
- Lanford, W.A., Davis, K., Lamarche, P., Laursen, T., Groleau, R., Doremus, R.H., 1979. Hydration of soda-lime glass. *J. Non-Cryst. Solids* 33, 249–266.

- Lasaga, A., 1981. Rate laws of chemical reactions in *Kinetics of Geochemical Processes*, Mineralogical Society of America. ed. A. C. Lasaga and R. J. Kirkpatrick, Washington D. C.
- Le Losq, C., Neuville, D.R., Chen, W., Florian, P., Massiot, D., Zhou, Z., Greaves, G.N., 2017. Percolation channels: a universal idea to describe the atomic structure and dynamics of glasses and melts. *Sci. Rep.* 7, 16490.
- Ledieu, A., Devreux, F., Barboux, P., Minet, Y., 2006. Contribution of Monte Carlo Modeling to Understanding the Alteration of Nuclear Glasses by Water. *Nucl. Sci. Eng.* 153, 285–300.
- Lee, R.R., Leich, D.A., Tombrello, T.A., Ericson, J.E., Friedman, I., 1974. Obsidian hydration profile measurements using a nuclear reaction technique. *Nature* 250, 44–47.
- Lombardo, T., Loisel, C., Gentaz, L., Chabas, A., Verita, M., Pallot-Frossard, I., 2010. Long term assessment of atmospheric decay of stained glass windows. *Corros. Eng. Sci. Technol.* 45, 420–424.
- Lombardo, T., Gentaz, L., Verney-Carron, A., Chabas, A., Loisel, C., Neff, D., Leroy, E., 2013. Characterisation of complex alteration layers in medieval glasses. *Corros. Sci.* 72, 10–19.
- Macquet, C., Thomassin, J.H., 1992. Archaeological glasses as modelling of the behavior of buried nuclear waste glass. *Appl. Clay Sci., Clays and Hydrosilicate Gels in Nuclear Fields* 7, 17–31.
- Mamontov, E., Cole, D., Dai, S., Pawel, M.D., Liang, C.D., Jenkins, T., Gasparovic, G., Kintzel, E., 2008. Dynamics of water in LiCl and CaCl<sub>2</sub> aqueous solutions confined in silica matrices: A backscattering neutron spectroscopy study. *Chem. Phys.* 352, 117–124.
- Mascaraque, N., Bauchy, M., Smedskjaer, M.M., 2017. Correlating the Network Topology of Oxide Glasses with their Chemical Durability. *J. Phys. Chem. B* 121, 1139–1147.
- Matson, D.W., Sharma, S.K., Philpotts, J.A., 1983. The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *J. Non-Cryst. Solids* 58, 323–352.
- Mazer, J.J., Stevenson, C.M., Ebert, W.L., Bates, J.K., 1991. The Experimental Hydration of Obsidian as a Function of Relative Humidity and Temperature. *Am. Antiq.* 56, 504–513.
- Melcher, M., Schreiner, M., 2005. Evaluation procedure for leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses with medieval composition by scanning electron microscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 351, 1210–1225.
- Melcher, M., Schreiner, M., 2006. Leaching studies on naturally weathered potash-lime–silica glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 352, 368–379.
- Menz, F.C., Seip, H.M., 2004. Acid rain in Europe and the United States: an update. *Environ. Sci. Policy* 7, 253–265.
- Meyer, A., Horbach, J., Kob, W., Kargl, F., Schober, H., 2004. Channel Formation and Intermediate Range Order in Sodium Silicate Melts and Glasses. *Phys. Rev. Lett.* 93, 027801.

- Moriya, Y., Nogami, M., 1980. Hydration of silicate glass in steam atmosphere. *J. Non-Cryst. Solids*, International Congress on Glass 38–39, 667–672.
- Munier, I., Lefèvre, R.-A., F, G.-B., M, V., 2002a. Influence of polluted urban atmosphere on the weathering of low durability glasses. *Glass Technol.* 43, 225–237.
- Munier, I., Lefèvre, R.-A., Losno, R., 2002b. Atmospheric factors influencing the formation of neocrystallisations on low durability glass exposed to urban atmosphere. *Glass Technol.* 43, 114–124.
- Neeway, J.J., 2011. The alteration of the SON68 reference waste glass in silica saturated conditions and in the presence of water vapor. Nantes.
- Neeway, J., Abdelouas, A., Grambow, B., Schumacher, S., Martin, C., Kogawa, M., Utsunomiya, S., Gin, S., Frugier, P., 2012. Vapor hydration of SON68 glass from 90°C to 200°C: A kinetic study and corrosion products investigation. *J. Non-Cryst. Solids* 358, 2894–2905.
- Ojovan, M., Pankov, Alexey, Lee, William E., 2006. The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses. *J. Nucl. Mater.* 358, 57–68.
- Pallot-Frossart, I., 2006. Manuel de conservation, restauration et création de vitraux. Paris : Ministère de la culture et de la communication, Direction de l'architecture et du patrimoine, Mission ingénierie et références techniques, Paris.
- Parruzot, B., Jollivet, P., Rébiscoul, D., Gin, S., 2015. Long-term alteration of basaltic glass: Mechanisms and rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 154, 28–48.
- Peltenburg, E., 1971. Some Early Developments of Vitreous Materials. *World Archaeol.* 3, 6–12.
- Perez, A., Rossano, S., Trcera, N., Huguenot, D., Fourdrin, C., Verney-Carron, A., Van Hullebusch, E., Guyot, F., 2016. Bioalteration of synthetic Fe(III)-, Fe(II)-bearing basaltic glasses and Fe-free glass in the presence of heterotrophic bacteria strain *Pseudomonas aeruginosa*: impact of siderophores 188.
- Perez y Jorba, M., Dallas, J.P., Bauer, C., Bahezre, C., Martin, J.C., 1980. Deterioration of stained glass by atmospheric corrosion and micro-organisms. *J. Mater. Sci.* 15, 1640–1647.
- Phillips, J.C., 1979. Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys. *J. Non-Cryst. Solids* 34, 153–181.
- Phillips, J.C., Thorpe, M.F., 1985. Constraint theory, vector percolation and glass formation. *Solid State Commun.* 53, 699–702.
- Pignatelli, I., Kumar, A., Bauchy, M., Sant, G., 2016. Topological Control on Silicates' Dissolution Kinetics. *Langmuir* 32, 4434–4439.
- Piñar, G., Garcia-Valles, M., Gimeno-Torrente, D., Fernandez-Turiel, J.L., Ettenauer, J., Sterflinger, K., 2013. Microscopic, chemical, and molecular-biological investigation of the decayed medieval stained window glasses of two Catalonian churches. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 84, 388–400.

- Raman, C.V., Rajagopalan, V.S., 1939. The structure and optical characters of iridescent glass. *Proc Indian Acad Sci A9*, 371–381.
- Rebiscoul, D., Van der Lee, A., Rieutord, F., Né, F., Spalla, O., El-Mansouri, A., Frugier, P., Ayrat, A., Gin, S., 2004. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier. *J. Nucl. Mater.* 326, 9–18.
- Rebiscoul, D., Frugier, P., Gin, S., Ayrat, A., 2005. Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration. *J. Nucl. Mater.* 342, 26–34.
- Rébiscoul, D., Rieutord, F., Né, F., Frugier, P., Cubitt, R., Gin, S., 2007. Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectometry. *J. Non-Cryst. Solids* 353, 2221–2230.
- Rébiscoul, D., Bruguier, F., Magnin, V., Gin, S., 2012. Impact of soda-lime borosilicate glass composition on water penetration and water structure at the first time of alteration. *J. Non-Cryst. Solids* 358, 2951–2960.
- Rébiscoul, D., Cambedouzou, J., Matar Briman, I., Cabié, M., Brau, H.-P., Diat, O., 2015. Water Dynamics in Nanoporous Alteration Layer Coming from Glass Alteration: An Experimental Approach. *J. Phys. Chem. C* 119, 15982–15993. h
- Ribet, S., Gin, S., 2004. Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *J. Nucl. Mater.* 324, 152–164.
- Richet, P., 2009. Les verres naturels. *Verre* 15, 14–19.
- Rimstidt, J.D., Barnes, H.L., 1980. The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1683–1699.
- Robinet, L., Coupry, C., Eremin, K., Hall, C., 2006. The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses. *J. Raman Spectrosc.* 37, 789–797.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.M., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K., 2009. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 66, 1739–1758.
- Sangely, L., Boyer, B., Chambost, E. de, Valle, N., Audinot, J.-N., Ireland, T., Wiedenbeck, M., Aléon, J., Jungnickel, H., Barnes, J.-P., Bienvenu, P., Breuer, U., 2014. CHAPTER 15: Secondary Ion Mass Spectrometry, in: *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis*. pp. 439–
- Schalm, O., Janssens, K., Caen, J., 2003. Characterization of the main causes of deterioration of grisaille paint layers in 19th century stained-glass windows by J.-B. Capronnier. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, 16th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis 58, 589–607.
- Schalm, O., Janssens, K., Wouters, H., Caluwé, D., 2007. Composition of 12–18th century window glass in Belgium: Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, A Collection of Papers Presented at the 18th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (ICXOM 2005) 62, 663–668.

- Schalm, O., Anaf, W., 2016. Laminated altered layers in historical glass: Density variations of silica nanoparticle random packings as explanation for the observed lamellae. *J. Non-Cryst. Solids* 442, 1–16.
- Siver, P.A., 2005. Diatoms: Life in Glass Houses. *J. Phycol.* 41, 720–720. Snape, J.F., Nemchin, A.A., Bellucci, J.J., Whitehouse, M.J., Tartèse, R., Barnes, J.J., Anand, M., Crawford, I.A., Joy, K.H., 2016. Lunar basalt chronology, mantle differentiation and implications for determining the age of the Moon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 451, 149–158.
- Staudigel, H., Hart, S.R., 1983. Alteration of basaltic glass: Mechanisms and significance for the oceanic crust-seawater budget. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 337–350.
- Sterpenich, J., Libourel, G., 1997. Les vitraux médiévaux: caractérisation physico-chimique de l'altération.
- Sterpenich, J., 1998. Altération des vitraux médiévaux : contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement. Univ. Nancy 1.
- Sterpenich, J., Libourel, G., 2001. Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices. *Chem. Geol.*, 6th International Silicate Melt Workshop 174, 181–193.
- Sterpenich, J., 2002. Cristallochimie des produits d'altération des vitraux médiévaux: application au vieillissement des déchets vitrifiés. *Bull. Eng. Geol. Environ.* 61, 179–193.
- Sterpenich, J., Libourel, G., 2006. Water diffusion in silicate glasses under natural weathering conditions: evidence from buried medieval stained glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 352, 5446–5451.
- Thien, B.M.J., Godon, N., Ballesterro, A., Gin, S., Ayrat, A., 2012. The dual effect of Mg on the long-term alteration rate of AVM nuclear waste glasses. *J. Nucl. Mater.* 427, 297–310.
- Thorseth, I.H., Furnes, H., Heldal, M., 1992. The importance of microbiological activity in the alteration of natural basaltic glass. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 845–850.
- Valle, N., Verney-Carron, A., Sterpenich, J., Libourel, G., Deloule, E., Jollivet, P., 2010. Elemental and isotopic ( $^{29}\text{Si}$  and  $^{18}\text{O}$ ) tracing of glass alteration mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3412–3431.
- van der Lee, J., De Windt, L., 2001. Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems. *J. Contam. Hydrol.*, International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour 47, 265–282.
- van der Lee, J., De Windt, L., 2002. CHESST tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, France.
- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2002. Presentation and application of the reactive transport code HYTEC, in: Hassanizadeh, S.M., Schotting, R.J., Gray, W.G., Pinder, G.F. (Eds.), *Developments in Water Science, Computational Methods in Water Resources*. Elsevier, pp. 599–606.

- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Comput. Geosci., Reactive Transport Modeling in the Geosciences* 29, 265–275.
- van der Lee, J., Lagneau, V., 2004. Rigorous methods for reactive transport in unsaturated porous medium coupled with chemistry and variable porosity, in: Miller, C.T., Farthing, M.W., Gray, W.G., Pinder, G.F. (Eds.), *Developments in Water Science, Computational Methods in Water Resources: Volume 1*. Elsevier, pp. 861–868.
- Verney-Carron, A., 2008. Étude d’analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Verney-Carron, A., Gin, S., Libourel, G., 2008. A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 5372–5385.
- Verney-Carron, A., Saheb, M., Loisel, C., Duhamel, R., Remusat, L., 2015. Use of Hydrogen Isotopes to Understand Stained Glass Weathering. *Procedia Earth Planet. Sci.*, 11th Applied Isotope Geochemistry Conference AIG-11 13, 64–67.
- Vessal, B., Greaves, G.N., Marten, P.T., Chadwick, A.V., Mole, R., Houde-Walter, S., 1992. Cation microsegregation and ionic mobility in mixed alkali glasses. *Nature* 356, 504.
- Wang-hong, A.Y., James Kirkpatrick, R., 1989. Hydrothermal reaction of albite and a sodium aluminosilicate glass: A solid-state NMR study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 805–819.
- Warren B. E., Krutter H., Morningstar O., 1936. Fourier analysis of X-Ray patterns of vitreous SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* 19, 202–206.
- Woisetschläger, G., Dutz, M., Paul, S., Schreiner, M., 2000. Weathering phenomena on naturally weathered potash-lime-silica-glass with medieval composition studied by secondary electron microscopy and energy dispersive microanalysis. *Microchim. Acta* 135, 121–130.
- Zachariasen, W.H., 1932. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841–3851.
- Zarzycki, J., 1982. *Les verres et l’état vitreux*. Masson.
- Zhuravlev, L.T., 2000. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 173, 1–38.

# ANNEXES

## ANNEXE 1 : Compositions des verres médiévaux utilisés pour la conception du verre SG3

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
Digne	DV	52,4	1,7	16,5	15,5	5,1	0,7	1,1	0,7	4,1	0,2
	DB	50	2,6	17,8	15,6	5,3	0,9	0,9	0,98	4,2	0,2
Rouen	RVF	58,5	2,2	12,9	12,9	5	0,8	1,4	0,8	2,9	0,4
	Ou2b	57,76	0,98	12,7	13,79	6,81	0,7	2,53	0,6	3,6	-
	Ou4b	54,64	1,33	17,05	12,34	6,8	1,09	1,89	-	4,52	-
	Ou5a	53,61	1,3	16,73	11,73	7,03	1,02	2,59	0,76	4,5	-
Evreux	Ev1b	52,98	0,73	16,93	13,4	7,33	1,33	2,49	0,31	4,15	-
Leon	1	45,8	1,4	23,7	24,9	1,9	1	0,4	0	0,9	-
	2	54,4	1,7	16,8	14,8	2,6	1,6	1,4	1,2	5,5	-
	9	50,3	1,6	18,8	14,3	4,2	2,1	0,8	1,4	6,5	-
	10	53,5	1,4	17,7	15,7	4,3	1,1	1	0,9	4,2	-
	11	49,9	1,3	19,8	15,6	4,1	2,5	0,9	1	4,9	-
	12	45,4	1,4	23,3	21	1,6	0,9	0,5	0,7	1,7	-
	16	45,1	1,3	24,5	22,9	1,8	0,7	-	1,8	1,2	-
	17	44	1,5	23,7	22,7	1,9	1,2	0,8	2,3	1,5	-
	18	45	1,9	22,7	21,2	2	0,4	0,7	2,3	3,1	-
	19	51,6	1,6	18,4	16,4	3,2	1,4	1	1,1	4,6	-
22	44,3	2,1	23	22,7	2,5	1,1	0,8	1	2,5	-	
Tours	To2	53,6	1,5	17,8	12,7	6,9	1,2	2,2	1	3,8	0,2
Evreux	Ev	54,7	0,7	15,3	17,3	3,2	1,5	0,7	-	5,9	-
St Opportune-du-Bosc	Op1	46,9	3,5	11,2	17,3	3,2	1,5	0,7	1,3	2,2	0,2
Meissen	Me	48,1	1	22,4	19,4	3,2	0,6	0,2	1,3	1,7	-
Oppenheim	SVJ	48,5	2,9	15,1	16	6	0,6	0,7	1,2	4,1	0,2
Moyenne	μ (%)	<b>50,5</b>	<b>1,6</b>	<b>18,5</b>	<b>17,0</b>	<b>4,2</b>	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>	<b>1,1</b>	<b>3,6</b>	<b>0,2</b>

Composition chimique moyenne en % de poids d'oxydes des verres archéologiques étudiés dans les publications de Sterpenich et Libourel, 2001, 2006 (DV, DB, RVF, To2, Ev, Op1, Me et SVJ), de Lombardo et al., 2010 (Ou2b, Ou4b, Ou5a, Ev1b), et Carmona et al., 2006 (verres 1 à 22). Les incertitudes n'étant précisées que pour 7 des 23 vitraux, elles ne sont pas explicitées dans ce tableau.

Gentaz (2011)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
wt.%	50	2	25	18	3	-	-	-	2

Composition chimique moyenne en % de poids d'oxydes du verre modèle à composition médiévale de Gentaz (2011).

---

## **ANNEXE 2 : Article “Understanding the mechanisms of Si-K-Ca glass alteration using silicon isotopes”**

---

Cet article intitulé :

**“Understanding the mechanisms of Si-K-Ca glass alteration using silicon isotopes”**

**Aurélie Verney-Carron, Loryelle Sessegolo, Mandana Saheb, Nathalie Valle, Patrick Ausset,  
Rémi Losno, Denis Mangin, Tiziana Lombardo, Anne Chabas et Claudine Loisel**

**Est paru chez Geochimica et Cosmochimica Acta 203 (2017) ; doi : 10.1016/j.gca.2017.01.030**



## Understanding the mechanisms of Si–K–Ca glass alteration using silicon isotopes

Aurélie Verney-Carron<sup>a,\*</sup>, Loryelle Sessegolo<sup>a</sup>, Mandana Saheb<sup>a</sup>, Nathalie Valle<sup>b</sup>,  
Patrick Ausset<sup>a</sup>, Rémi Losno<sup>c</sup>, Denis Mangin<sup>d</sup>, Tiziana Lombardo<sup>a</sup>, Anne Chabas<sup>a</sup>,  
Claudine Loisel<sup>e,f</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR 7583, CNRS, Université Paris-Est Créteil (UPEC), Université Paris Diderot (UPD), 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil, France

<sup>b</sup> Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST), 41 rue du Brill, L-4422 Belvaux, Luxembourg

<sup>c</sup> Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), 1 rue Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>d</sup> Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine, Parc de Saurupt, CS 50840, 54011 Nancy, France

<sup>e</sup> Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), Ministère de la Culture et de la Communication, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne, France

<sup>f</sup> Sorbonne Universités, Centre de Recherche sur la Conservation (CRC), USR 3224, CNRS, Muséum National d'Histoire naturelle, Ministère de la Culture et de la Communication, CP21, 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris, France

Received 5 April 2016; accepted in revised form 13 January 2017; available online 30 January 2017

### Abstract

It is important to understand glass alteration mechanisms and to determine their associated kinetics in order to develop models able to predict the alteration of nuclear, basaltic or archaeological glasses. Recent studies revealed that the respective contributions of diffusion, dissolution, condensation and precipitation processes in alteration are still a matter for debate. In this work, the alteration of a medieval-type glass (Si–K–Ca) was investigated as it presents a specific composition (without B and with low Al). Experiments were performed using a dynamic device, at 30 °C, at pH 8 and 9 and during 1 month in order to simulate alteration in contact with water (rainfall or condensation). The solution was doped in <sup>29</sup>Si to discriminate between the silicon from glass (mainly <sup>28</sup>Si) and from solution. The results showed that the external region of the alteration layer is devoid of modifier cations (K, Ca) and presents a <sup>29</sup>Si/<sup>28</sup>Si ratio close to the solution one. This excludes that the alteration layer is a glass skeleton and highlights a progressive hydrolysis/condensation process, even if non-hydrolyzed silica tetrahedra could remain when the Si isotopic equilibrium is not reached. The internal zone appears to be gradually depleted in modifier cations and partly enriched in <sup>29</sup>Si, but the thickness of this zone is overestimated using SEM-EDS and SIMS techniques. Even if in these experiments the dissolution mechanism is favored, the contribution of interdiffusion cannot be neglected to explain the weathering of ancient stained glassed windows in the atmosphere. The respective contribution of diffusion and dissolution are also discussed as a function of glass composition and surface texture, as well as of experimental conditions (alkaline pH, renewal of the solution).

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. INTRODUCTION

The understanding and the quantification of silicate glass alteration are crucial in various contexts. For example, high-level radioactive wastes are vitrified and destined

\* Corresponding author.

E-mail address: [aurelie.verney@lisa.u-pec.fr](mailto:aurelie.verney@lisa.u-pec.fr) (A. Verney-Carron).

to be stored in deep geological formation. Thus, the assessment of radionuclide release is required to guarantee the safety of the storage (Poinssot and Gin, 2012). In the geological field, basaltic glasses have a strong impact on the chemistry of rivers and oceans and on the carbon cycle (Dessert et al., 2003). The intensity of alteration is linked to the temperature and can be a sink for CO<sub>2</sub> (Bernier et al., 1983). In a prospect of cultural heritage conservation, archaeological artefacts and stained glass windows also need to be preserved. The understanding of alteration processes can help developing suitable strategies for their conservation and restoration (Fernández Navarro, 1996).

Traditionally, two mechanisms of aqueous alteration have been identified: (1) interdiffusion that involves glass hydration and ion exchange between modifier ions (mainly alkalis) and hydrogenated species (H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>) in solution (Boksay et al., 1967; Boksay et al., 1968; Doremus, 1975; Smit and Stein, 1979; Doremus, 1983; Smets and Lommen, 1983) and (2) dissolution by hydrolysis of the silicate network ionic-covalent bonds (Si–O–Si or Si–O–Al) (e.g. Bunker, 1994). Dissolution corresponds to the global process by which the glass becomes solutes or dissolved components and hydrolysis to the breaking of bonds by addition of water. It should be noted that interdiffusion is equivalent to the breaking of alkali-oxygen bonds replaced by proton-oxygen bonds. The total dissolution implies the breaking of all metal–oxygen bonds until the structure is completely destroyed, with first the lowest valence metals (univalent) and then higher valences (Oelkers, 2001; Oelkers and Gislason, 2001).

There is a consensus on the formation of crystallized ‘secondary phases’ (e.g. clay minerals, salts, etc.) that result from the precipitation of elements released from the glass and possibly environmental species. However, several mechanisms or combination of mechanisms were put forward to explain the formation of amorphous alteration layers (on different kinds of glass): (1) only interdiffusion, (2) interdiffusion combined with hydrolysis/condensation reactions, (3) dissolution and precipitation.

The first possible mechanism consists of interdiffusion only leading to a ‘hydrated glass’, ‘leached glass’ or ‘leached layer’ according to the authors. For example, hydrated and dealkalinized glass without significant change of texture (porosity) has been observed within the cracks (confined medium) of Roman archaeological glass blocks altered in seawater (Verney-Carron et al., 2008).

However, in many cases, especially for nuclear glass, interdiffusion is combined with hydrolysis and condensation reactions forming a ‘leached layer’ or a ‘gel layer’ (Cailleteau et al., 2008; Conradt, 2008; Valle et al., 2010; Gin et al., 2011; Gin et al., 2015a). The condensation occurs either by hydrolysis of siloxane bonds (Si–O–Si) and subsequent condensation reactions of initially formed silanol groups (Si–OH) or by the polymerization processes of silicic acid in solution (from monomer to small particles) into amorphous silica, whereas precipitation strictly concerns the formation of a solid from a supersaturated solution (by combination of cations and anions). However, both terms are often indistinctly used in the literature. Condensation generally implies a local equilibrium and the formation

of a phase that inherits the structure of the leached glass and precipitation a global thermodynamic equilibrium with the solution and the formation of a more structured phase. For the borosilicate nuclear glass SON68 (French inactive glass of R7T7-type) altered in dynamic conditions with a solution enriched in <sup>29</sup>Si and <sup>18</sup>O, Valle et al. (2010) measured an increase of the <sup>29</sup>Si/<sup>28</sup>Si and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios in the internal altered layer and concluded that the altered layer is formed by interdiffusion and reactions of hydrolysis/condensation. The presence of fourfold coordinated boron atoms (B<sup>IV</sup>) corresponds to the formation of boron tetrahedra in which an alkaline cation counterbalances the charge of the boron oxide tetrahedron. Geneste et al. (2006) have shown that during the alteration, the substitution of Na<sup>+</sup> by H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> leads to the breaking of the B<sup>IV</sup>–O–Si bonds, which favors hydrolysis and condensation reactions. The phyllosilicates formed at the external surface have a <sup>29</sup>Si/<sup>28</sup>Si ratio equal to the solution, which highlights a Si isotopic equilibrium and a dissolution/precipitation process. Instead, in a similar experiment but in close-to-equilibrium conditions (Gin et al., 2015a), only the external area of the layer is slightly enriched in <sup>29</sup>Si (not the central area), underlining that saturation conditions have been quickly achieved and further hydrolysis reactions are limited whereas in situ repolymerization reactions occur in this dealkalinized layer.

The third process consists of dissolution and precipitation of a ‘surface-altered layer’ or ‘amorphous silica’ and has been especially allocated to basaltic glass. Indeed, several authors have assumed that palagonite – the amorphous layer present on this kind of glass – has been formed by dissolution and precipitation reactions (Hay and Iijima, 1968; Zhou and Fyfe, 1989; Jercinovic et al., 1990; Le Gal et al., 1999; Stroncik and Schmincke, 2002; Crovisier et al., 2003). This assumption is based on the presence of poorly crystallized smectite, on the observation of a sharp interface between pristine and altered glass (Zhou and Fyfe, 1989; Jercinovic et al., 1990), on oxygen isotope measurements revealing that the O isotopic signatures are similar for gel and smectites and different from the fresh glass (Le Gal et al., 1999), and a change of oxidation state of iron. Following recent researches on minerals, an interfacial dissolution-precipitation process was proposed to explain the gel formation on nuclear glass (Geisler et al., 2010; Geisler et al., 2015; Hellmann et al., 2015) and patterned alteration zone (e.g. lamellar structure) (Dohmen et al., 2013). Many mineral studies assumed that the whole altered layers result from an interface-coupled process of stoichiometric dissolution and subsequent precipitation of a secondary phase (most likely amorphous silica) from a supersaturated boundary layer of fluid in contact with the mineral surface (Putnis, 2002; Hellmann et al., 2003; Hellmann et al., 2012; Ruiz-Agudo et al., 2012; Ruiz-Agudo et al., 2014). The non-stoichiometric behavior of elements in solution would result from the stoichiometric dissolution of the mineral coupled to the precipitation of a new phase. Hellmann et al. (2012, 2015) based their conclusions (for both labradorite and nuclear glass) on the observation of a sharp interface between altered and pristine material using high spatial resolution techniques, in

Table 1

Composition of the pristine glasses (PG) SG2 and SG1, of the altered glass (AG) and of the corrected altered glass (AG<sup>\*</sup>) (assuming that Al is constant) for the samples from the three experiments after one month of alteration. The compositions were determined using SEM-EDS analyses (in weight% oxides). *n* = number of analyses.

Exp.	S1-SG2					S1-SG1			S2-SG1	
	PG	AG-1	AG-2	AG <sup>*</sup> -1	AG <sup>*</sup> -2	PG	AG	AG <sup>*</sup>	AG	AG <sup>*</sup>
<i>n</i>	3	7	5	7	5	11	3	3	44	44
SiO <sub>2</sub>	54.7 ± 0.1	77.2 ± 0.7	84.0 ± 0.6	20.0 ± 0.2	17.1 ± 0.1	52.0 ± 0.9	73.7 ± 4.5	22.1 ± 1.4	70.5 ± 3.5	13.9 ± 0.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2 ± 0.0	8.5 ± 0.4	10.8 ± 0.1	2.2 ± 0.1	2.2 ± 0.0	2.4 ± 0.5	8.0 ± 0.6	2.4 ± 0.2	12.2 ± 2.0	2.4 ± 0.4
K <sub>2</sub> O	20.6 ± 0.3	5.8 ± 0.8	1.4 ± 0.3	1.5 ± 0.2	0.3 ± 0.1	22.6 ± 0.8	6.6 ± 2.7	2.0 ± 0.8	5.6 ± 3.6	1.1 ± 0.7
CaO	15.6 ± 0.1	4.3 ± 0.6	0.9 ± 0.2	1.1 ± 0.2	0.2 ± 0.0	17.7 ± 0.4	5.4 ± 2.2	1.6 ± 0.7	7.3 ± 2.2	1.4 ± 0.4
MgO	3.5 ± 0.1	1.5 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.4 ± 0.0	0.2 ± 0.0	3.3 ± 0.2	2.2 ± 1.2	0.7 ± 0.4	3.3 ± 1.7	0.6 ± 0.3
Na <sub>2</sub> O	3.4 ± 0.1	2.7 ± 0.3	2.1 ± 0.5	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	2.7 ± 1.3	0.8 ± 0.4	0.8 ± 0.5	0.2 ± 0.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	–	–	–	1.6 ± 0.4	1.4 ± 0.4	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.5	0.1 ± 0.1

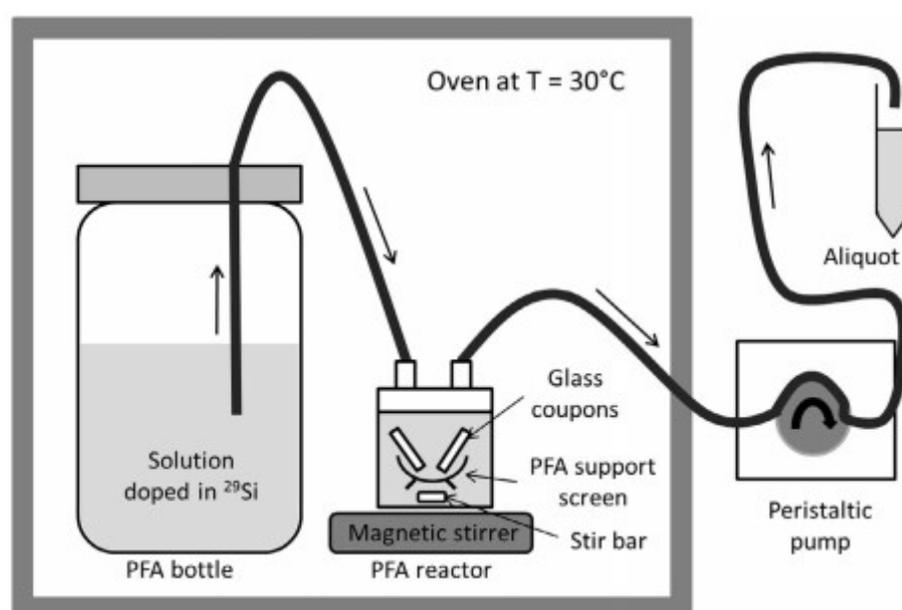


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental device used to alter glass samples in dynamic conditions.

area of 26.7 cm<sup>2</sup>. In the second one (S1-SG2), the total reactive surface area of both SG2 glass coupons is 30.0 cm<sup>2</sup>. In Series 2, four SG1 glass samples (2 coupons cut into 2 pieces with a total reactive surface area of 33.3 cm<sup>2</sup>) were used. After 10.8 days, 2 out of 4 samples were removed, dividing the surface area by 2 (Table 2). After withdrawal, one glass sample of each experiment was dedicated to Scanning Electron Microscopy (SEM) observations and the second one to Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) depth profiles.

### 2.3. Solution analyses

Elemental concentrations were determined by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) with a Spectro/AMETEK ARCOS instrument, equipped with an autosampler placed under a vertical flow hood (ISO-2) and installed in an ISO-5 clean room. Analyses were performed using a cross-flow pneumatic nebulizer

mounted in combination with a Scott spray chamber. The solutions were diluted with 1% v/v HNO<sub>3</sub> in ultrapure water (by a factor of 40) to prevent matrix effects of high Na concentration. The uncertainties ranged from 3% to 5% for major elements (Si, Al, Ca, Mg, K, P). The detection limits (calculated from 12 analyzed blanks per session) are lower than 30 ppb for Si, 20 ppb for K and Ca, 10 ppb for P and Al and 0.5 ppb for Mg.

As the flowrate is equal between the inlet and the outlet of the reactor, the concentration of element *i* released by glass  $C_{i,g}$  (in g·L<sup>-1</sup>) is equal to:

$$C_{i,g} = C_i - C_{i,sol} \quad (1)$$

With  $C_i$  the analyzed concentration corresponding to the concentration at the outlet (in g·L<sup>-1</sup>) and  $C_{i,sol}$  the concentration of the initial solution (at the inlet) (in g·L<sup>-1</sup>).

In the experiment S2-SG1, 2 samples were removed after 10.8 days. During the 5 following days necessary to completely renew the reactor,  $C_{i,g}$  was calculated using:

**Table 2**  
 Experimental conditions, elemental concentrations released by glass in solution, Si isotopic ratios and saturation indices for the three experiments: Series 1 (at pH 9) – SG2 and SG1 glasses and Series 2 (at pH 8) – SG1 glass. The concentrations were analyzed by ICP-AES for all elements and by HR-ICP-MS for Si isotopes in Series 1. For ICP-AES analyses, the Si released from the glass ( $C_{Si}$ ) was calculated using Eqs. (1) and (2). The concentrations of each isotope were deduced from Eq. (5) using the respective isotope fractions of the initial solution ( $S_i$ ) measured by ICP-MS ( $^{28}\text{Si} = 0.0086$ ,  $^{29}\text{Si} = 0.9844$  and  $^{30}\text{Si} = 0.0070$ ). The calculated  $^{30}\text{Si}$  is not given but it is equal to the difference between  $S_{\text{tot}}$  and the sum of  $^{28}\text{Si}$  and  $^{29}\text{Si}$ . Sol. 1 corresponds to the initial solution doped in  $^{29}\text{Si}$  for the first two experiments until 25.1 days, Sol. 2 to the new solution used until the end of both experiments and Sol. 3 to the solution used in the third experiment. The number of analyses  $n$ , the time of alteration  $t$ , the flowrate  $Q$ , the pH and the reactive surface area  $S_{\text{react}}$  are given. 'LQ' means limit of quantification and 'na' non-analyzed. The saturation indices were calculated using CHESSE speciation code relative to calcite (calc.), cristobalite  $\beta$  (Crist.) and amorphous silica ( $\text{SiO}_2$ ).

Solution	$t$ (d)	$Q$ ( $\text{mL}\cdot\text{d}^{-1}$ )	pH	$S_{\text{react}}$ ( $\text{cm}^2$ )	Concentrations ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )											Saturation indices				
					ICP-AES					HR-ICP-MS						Calc.	Crist.	$\text{SiO}_2$		
Input	Output	$S_{\text{tot}}$	Si <sub>g</sub>	Al	K	Ca	Mg	P	$^{28}\text{Si}$	$^{29}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}$	$^{29}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}$	$^{29}\text{Si}$	$^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$	Calc.	Crist.	$\text{SiO}_2$
Sol. 1 ( $n = 3$ )	S1-SG2-1	0.0	-	-	10.6	<LQ	<LQ	1.9	1.0	<LQ	<LQ	0.1	10.4	114	-	-	114	0.23	-0.09	-0.37
	S1-SG2-2	3.0	11.8	9.1	30.0	34.3	23.7	<LQ	30.1	1.0	2.5	<LQ	21.9	11.5	0.53	na	na	na	na	na
	S1-SG2-3	8.2	11.8	9.3	30.0	38.0	27.4	<LQ	30.0	1.7	2.3	<LQ	25.4	11.7	0.46	27.5	11.5	0.42	na	na
	S1-SG2-4	10.2	11.8	8.6	30.0	37.5	26.9	<LQ	25.4	1.9	2.1	<LQ	24.9	11.7	0.47	27.0	12.0	0.44	na	na
	S1-SG2-5	16.1	11.8	9.0	30.0	29.7	19.1	<LQ	16.9	1.3	1.4	<LQ	17.7	11.3	0.64	30.9	13.1	0.42	na	na
Sol. 2 ( $n = 1$ )	S1-SG2-6	22.3	11.8	9.0	30.0	30.4	19.8	<LQ	19.0	1.1	1.6	<LQ	18.3	11.4	0.62	19.0	12.7	0.67	na	na
	S1-SG2-6	25.1	-	-	19.9	-	<LQ	3.6	1.8	<LQ	<LQ	0.2	19.6	114	na	na	na	0.31	-0.05	-0.33
Sol. 1 ( $n = 3$ )	S1-SG1-1	0.0	-	-	10.6	-	<LQ	1.9	1.0	<LQ	<LQ	0.1	10.4	114	-	-	114	1.02	0.01	-0.27
	S1-SG1-2	3.0	9.0	9.0	26.7	42.4	31.8	<LQ	42.2	6.5	2.9	1.2	29.4	11.9	0.41	na	na	na	na	na
	S1-SG1-3	8.2	8.0	9.0	26.7	46.6	36.0	<LQ	53.9	4.4	3.1	1.6	33.3	12.1	0.36	36.3	11.6	0.32	na	na
	S1-SG1-4	16.1	10.7	9.1	26.7	36.1	25.5	<LQ	39.3	2.6	2.0	1.2	23.6	11.6	0.49	24.2	12.0	0.50	na	na
	S1-SG1-4	22.3	10.7	9.3	26.7	34.0	23.4	<LQ	29.2	2.9	1.7	0.7	21.7	11.5	0.53	20.3	12.0	0.59	na	na
Sol. 2 ( $n = 1$ )	S1-SG1-5	25.1	-	-	19.9	-	<LQ	3.6	1.8	<LQ	<LQ	0.2	19.6	114	na	na	na	0.66	-0.10	-0.37
	S1-SG1-5	32.0	10.7	9.0	26.7	33.8	13.9	<LQ	21.2	2.7	1.2	0.7	13.0	20.2	1.56	15.8	18.7	1.18	na	na
Sol. 3 ( $n = 3$ )	S2-SG1-1	0.0	-	-	23.6	-	0.00	1.5	2.6	0.2	0.0	0.2	23.2	114	na	na	na	na	na	na
	S2-SG1-2	3.8	11.0	-	33.3	57.4	33.8	0.07	33.6	23.4	2.8	1.3	31.4	24.8	0.79	na	na	na	na	na
	S2-SG1-3	4.8	11.0	-	33.3	74.4	50.8	0.12	51.1	44.8	4.2	1.9	47.0	25.6	0.54	na	na	na	na	na
	S2-SG1-4	5.8	11.0	-	33.3	69.8	46.2	0.17	49.6	33.5	4.0	1.7	42.8	25.4	0.59	na	na	na	na	na
	S2-SG1-5	6.8	11.0	8.2	33.3	78.8	55.2	0.12	57.6	38.9	4.5	1.9	51.1	25.8	0.51	na	na	na	na	na
	S2-SG1-6	7.8	10.0	-	33.3	69.4	45.8	0.03	49.8	33.6	3.9	1.7	42.4	25.4	0.60	na	na	na	na	na
	S2-SG1-7	8.0	10.0	-	33.3	68.7	45.0	0.09	51.9	35.3	4.1	1.8	41.7	25.3	0.61	na	na	na	na	na
	S2-SG1-8	10.8	10.0	8.3	33.3	74.7	51.1	0.03	55.7	37.9	4.4	2.0	47.3	25.6	0.54	na	na	na	na	na
	S2-SG1-9	12.8	10.0	-	16.7	64.4	40.7	0.10	45.5	33.2	3.6	1.6	37.7	25.1	0.67	na	na	na	na	na
	S2-SG1-10	13.8	10.0	-	16.7	59.8	36.2	0.18	42.6	30.0	3.4	1.3	33.6	24.9	0.74	na	na	na	na	na
	S2-SG1-11	14.8	10.0	-	16.7	54.5	30.9	0.07	37.3	27.1	2.9	1.3	28.7	24.7	0.86	na	na	na	na	na
	S2-SG1-12	17.8	10.0	-	16.7	53.3	29.7	0.06	33.6	23.6	2.5	1.1	27.6	24.6	0.89	na	na	na	na	na
	S2-SG1-13	19.0	10.0	-	16.7	51.4	27.8	0.08	30.4	21.4	2.3	1.0	25.8	24.5	0.95	na	na	na	na	na
	S2-SG1-14	20.0	10.0	7.7	16.7	49.9	26.2	0.21	27.7	20.0	2.1	0.9	24.4	24.5	1.00	na	na	na	na	na
	S2-SG1-15	24.8	10.0	-	16.7	52.7	29.1	0.07	29.2	21.4	2.4	1.0	27.0	24.6	0.91	na	na	na	na	na
	S2-SG1-16	25.8	10.0	7.6	16.7	48.8	25.1	0.09	25.3	18.8	2.0	0.7	23.3	24.4	1.05	na	na	na	na	na
	S2-SG1-17	27.0	10.0	-	16.7	49.7	26.1	0.07	26.4	19.4	2.0	0.8	24.3	24.5	1.01	na	na	na	na	na
	S2-SG1-18	28.0	10.0	-	16.7	51.3	27.7	0.04	27.6	20.6	2.3	<LD	25.7	24.5	0.95	na	na	na	na	na
S2-SG1-18	32.8	9.0	-	16.7	56.2	32.5	0.06	40.3	26.6	nd	<LD	30.2	24.8	0.82	na	na	na	0.19	-0.09	-0.09

$$C_{i,g} = \frac{C_{i,t} - C_{i,t-10.8} \cdot (1 - \tau)}{\tau} = C_{i,tot} \quad (2)$$

With  $t$  the time of alteration and  $\tau$  the renewal rate ( $0 < \tau \leq 1$ ) being equal to:

$$\tau = \frac{Q \cdot (t - 10.8)}{V} \quad (3)$$

With  $V$  the volume of the reactor ( $V = 50$  mL).

The concentrations  $C_{i,g}$  were used to calculate the alteration rate ( $r_i$  in  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ):

$$r_i = \frac{C_{i,g} \times Q}{S_{\text{react}} \times x_i} \quad (4)$$

With  $Q$  the flowrate (in  $\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$ ),  $S_{\text{react}}$  the reactive surface area (in  $\text{m}^2$ ) and  $x_i$  the mass fraction of element  $i$  in the glass (in  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

The  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio was either measured using High Resolution-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (HR-ICP-MS) or calculated from the ICP-AES results. Direct measurements by HR-ICP-MS were performed by a ThermoFischer Scientific Element 2 instrument, using a concentric nebulizer and a cyclonic chamber, also installed in a clean room (ISO 5). The medium resolution mode was used ( $m/\Delta m = 4500$  with  $\Delta m = 0.0062$  u.m.a. and  $m = 28$ ) for complete removal of isobaric spectral interferences such as nitrogen based major molecular species on  $^{28}\text{Si}$  and  $^{29}\text{Si}$ . The autosampler (ISI) is equipped with an ultra-clean protection box (ISO-1). The samples previously analyzed using ICP-AES were diluted in 1% v/v  $\text{HNO}_3$  to obtain a Si concentration of 5 ppb. Five replicates of 100 measurements of 250 ms for each isotope were performed. The relative uncertainties corresponding to the repeatability ( $1\sigma$ ) on each isotope concentration and on the ratio are lower than 3%. Si standards diluted to 10 ppb ( $n = 3$ ) were analyzed and the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio is  $0.0520 \pm 0.0013$ , in agreement with the natural ratio.

In the second method, the total Si concentration ( $Si_{\text{tot}}$ ) determined using ICP-AES can be considered as equal to the sum of Si initially in solution ( $Si_s$ ) and Si coming from the glass ( $Si_g$ ):

$$Si_{\text{tot}} = Si_s + Si_g = {}^{28}Si_s + {}^{29}Si_s + {}^{30}Si_s + {}^{28}Si_g + {}^{29}Si_g + {}^{30}Si_g \quad (5)$$

With  ${}^{28}Si_s$ ,  ${}^{29}Si_s$  and  ${}^{30}Si_s$  equal to the percentage of  $Si_i$  for each isotope measured using HR-ICP-MS and  ${}^{28}Si_g$ ,  ${}^{29}Si_g$  and  ${}^{30}Si_g$  equal to 92.2%, 4.7% and 3.1% of  $Si_g$ , respectively (natural abundances).

The speciation code CHESS (van der Lee et al., 2003) was used to calculate the elemental speciation and the saturation indices with respect to mineral phases. Saturation index (SI) corresponds to the log of the ratio between the ion activity product and the equilibrium constant of the considered phase. The combined thermodynamic database is that of CHESS (based on the EQ3/6 database). Input data are the concentrations of elements initially present in the solution and released from the glass and calculations are given for a temperature of 30 °C. For S1 experiments, the initial concentrations of  $\text{NaOH}(\text{aq})$ ,  $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$  and  $\text{HNO}_3(\text{aq})$  are 12, 20 and 10 mM, respectively. For S2 experiment,  $\text{NaOH}(\text{aq})$  is 12 mM, whereas  $\text{HNO}_3$  concentration was fixed to obtain the measured pH.

## 2.4. Solid characterization

At the end of the experiment, one glass sample of each experiment was embedded in epoxy resin to prepare cross-sections, polished using SiC abrasive grinding papers (grade  $\leq 1200$ ) and diamond polishing suspensions (9–3–1  $\mu\text{m}$ ) and coated with a thin film of gold by vacuum evaporation (Jeol JFC-1100E). Samples were observed and analyzed by Scanning Electron Microscopy using a SEM Jeol 6301F fitted with an X-ray Energy Dispersive Spectrometer (EDS Silicon Drift X-Max 80  $\text{mm}^2$  detector and Aztec Advanced-INCA350 analyzer, Oxford Instruments) with an acceleration voltage of 20 kV. Concentrations in the alteration layer are expressed in oxides (oxygen is stoichiometrically calculated) and are normalized by considering that the sum of all analyzed oxides is 100%. Light elements such as H (coming from water) and C (from the resin) are not quantified. Some observations were also performed using a Tabletop LV-SEM TM3030 Hitachi that is a low-vacuum SEM equipped with energy dispersive spectrometer Quantax 70 EDS Bruker. For these images, an accelerating voltage of 15 kV in charge-up reduction mode was used.

A second glass sample of each experiment was dedicated to the SIMS analyses without any preparation. Polished faces were systematically chosen. Si isotopic ratio ( $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ ) and  $^{39}\text{K}$  elemental depth profiles in the altered and pristine glass were obtained using a CAMECA IMS-7f instrument. The measurements were done with a focused  $\text{O}^+$  primary beam (13 kV, 75 nA). Secondary positive ions (with an accelerating voltage of 5 kV) were collected from an area of 50  $\mu\text{m}$  in diameter centered on the rastered area. The mass spectrometer operated at high mass resolution ( $m/\Delta m = 4000$  for Si isotopic measurements) to eliminate isobaric interferences ( $^{28}\text{SiH}$  at mass 29). The counting times were 2 s for  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{39}\text{K}$ . Glass samples were gold coated before analyses. After analyses the crater depth caused by sputtering was determined with a Somicronic SurfaceScan 3S profilometer in order to convert sputtering time into depth. The analyzed thickness of pristine glass was limited (except for S2-SG1) to minimize the error on depth caused by different sputtering rates in the crossed layers. The charge induced by the ionic bombardment was corrected by applying a constant offset on the sample voltage. The intensities of K were normalized to their intensities in the pristine glass in order to obtain  $C/C_0$  and then used to determine the thickness of the interface between altered and pristine glass corresponding to half of the amplitude between minimum and maximum  $C/C_0$ .

## 3. RESULTS

### 3.1. Elemental release and glass alteration rate

The concentrations of elements in solutions released from the glass and total Si concentrations (considering the initial content in solution) are presented in Table 2 (except Na whose concentration is out of calibration range due to the preparation protocol of initial solutions) and in Fig. 2. In the Series 1, the concentrations of released glass

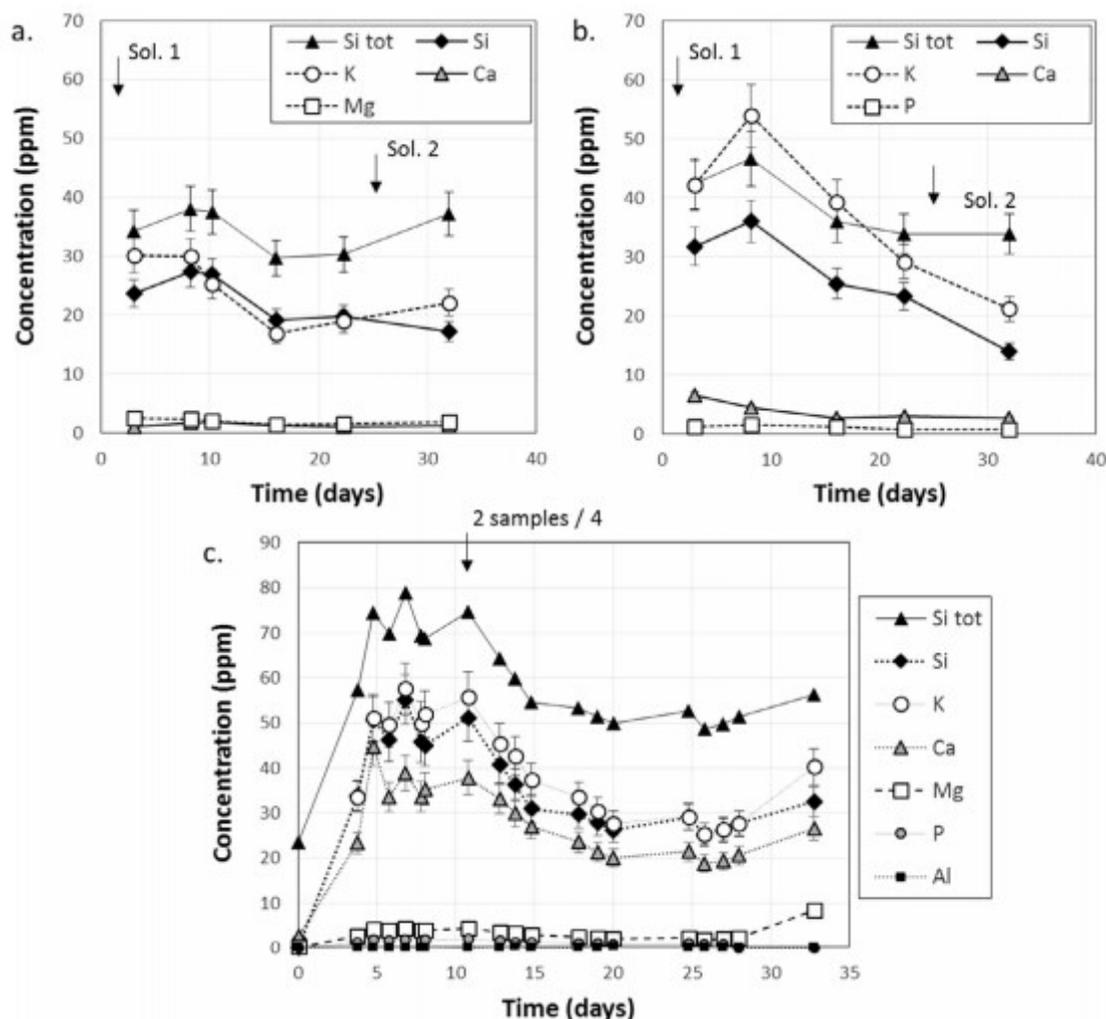


Fig. 2. Concentrations of elements released from the glass (in ppm) as a function of time for the three experiments: S1-SG2 (a), S1-SG1 (b) and S2-SG1 (c). Si tot corresponds to the sum of Si from the glass and Si in the initial solution. The change of solutions (Sol. 1 and Sol. 2) and the removal of 2 samples out of 4 are indicated using arrows.

elements tend to decrease with time, partly due to the change of initial solution after 25 days (from Sol. 1 whose Si concentration is 10.6 ppm to Sol. 2 whose Si concentration is 19.9 ppm). For S1-SG2 experiment, the concentration of Si coming from glass is 27.4 ppm after 8 days and 17.3 ppm at the end of the experiment (after the solution change) and the total Si concentration in solution (i.e. the sum of Si in the initial solution and Si in the solution sample) varies between 30 and 38 ppm (Fig. 2a). For the experiment S1-SG1, the concentration of Si coming from the glass is 36.0 ppm after 8 days, 23.4 ppm after 22 days and 13.9 ppm after 32 days (after the solution change). The total Si concentration in solution evolves from 42 to 34 ppm (Fig. 2b). The Si concentration also evolves in the S2-SG1 experiment (at pH 8) due to the removal of 2 out of the 4 samples after 10.8 days, which changes the reactive surface area of the glass. In this experiment, the Si concentration is around 45–55 ppm for Si coming from glass and 70–80 ppm in total in the first ten days and around 25–30 ppm for glass and 50–55 ppm in total at the end of experiment (Fig. 2c).

Concentrations in solution were used to calculate the alteration rate for each element present in the glass by using Eq. (4) (Fig. 3). In theory, the combination of a constant flowrate of the circulating solution and a constant alteration rate as the solution is continuously renewed would lead to a stationary state on the long-term. For S1-SG2 (at pH 9), the apparent Si alteration rate is  $0.36 \pm 0.06 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  on average during 25 days and  $0.27 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  at the end of experiment after the change of the initial solution richer in silicon (Fig. 3a). However, the rate begins to drop after 10 days, suggesting that the stationary state has not been achieved. For S1-SG1, the apparent Si alteration rate is  $0.42 \pm 0.03 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  for 22 days and decreases to  $0.23 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  after the change of the initial solution (Fig. 3b). For S2-SG1 (at pH 8), the average Si alteration rate is  $0.64 \pm 0.07 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  and is relatively constant during the experiment (Fig. 3c).

Fig. 3a, b reveal that the dissolution is not congruent. For Series 1 and both glasses, the K release rate is higher than for the other elements (almost by a factor 2). The rates

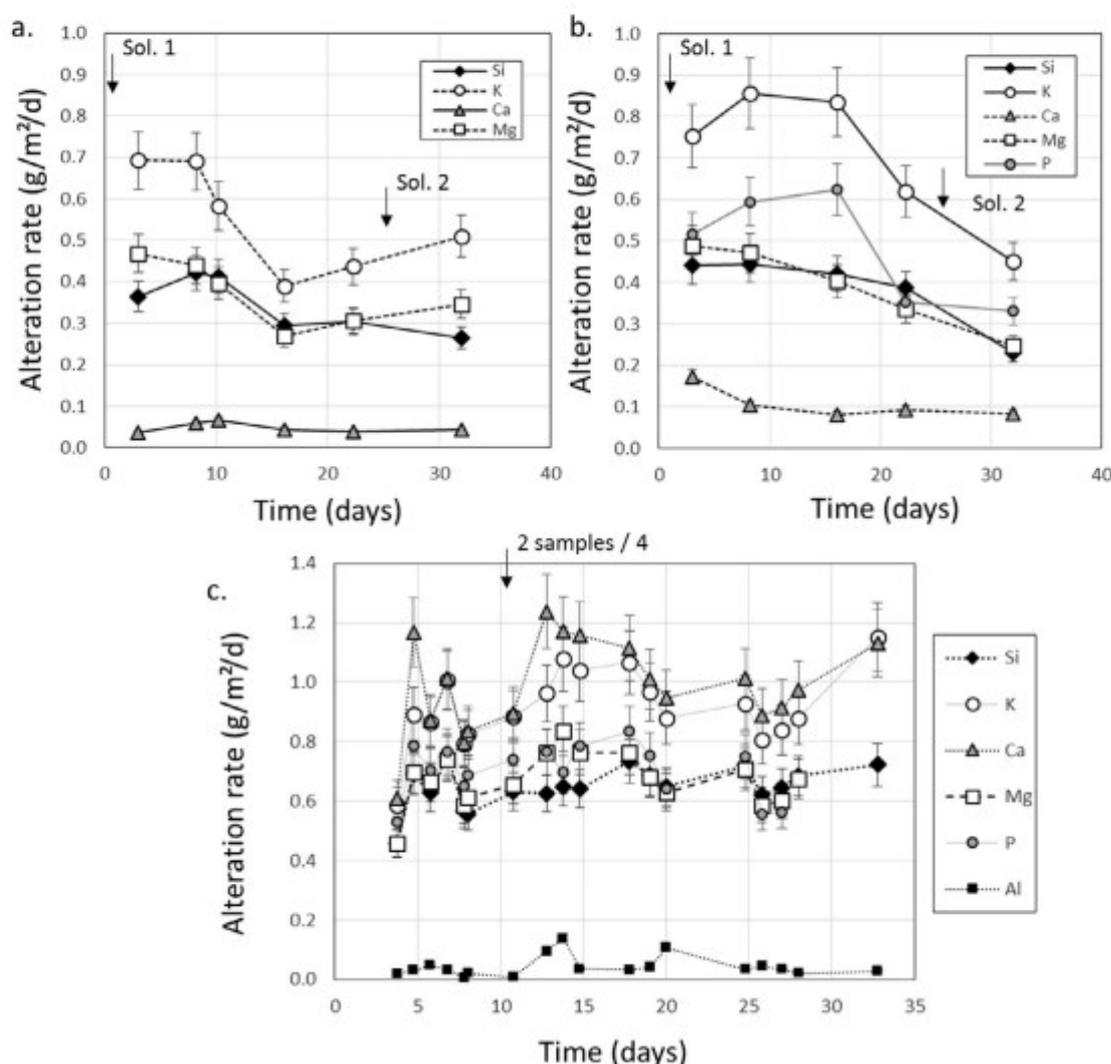


Fig. 3. Alteration rate (in  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ) as a function of time for the three experiments: S1-SG2 (a), S1-SG1 (b) and S2-SG1 (c). The change of solutions (Sol. 1 and Sol. 2) and the removal of 2 samples out of 4 are indicated using arrows.

are similar for Si, Mg (and P for S1-SG1), whereas it is largely lower for Ca. The speciation calculations using CHESSE show that the solutions are supersaturated with respect to calcite in S1 experiments (Table 2) due to the addition of carbonates in the initial solution (see 2.2.), which is confirmed by the SEM-EDS analyses (see 3.2.). Fig. 3c displays that the release rates for K and Ca are similar and higher than Si, Mg and P in the S2 experiment. In this series carbonate ions were not added in the initial solution (see 2.2.).

Alteration rates cannot be compared to each other (especially to assess the influence of pH or glass composition) as they are not initial dissolution rates (i.e. maximal rate that only depends on the glass composition without retroactions of the changing solution). The results highlight the influence of the solution chemistry. The addition of Si in solution inevitably leads to be closer to the equilibrium with a silica phase (e.g. quartz, cristobalite, amorphous silica...). The increase of silicon in the initial solution (in S1 experiments) after 25 days leads to a decrease of the Si released

from glass and thus the apparent dissolution rate. Moreover, speciation calculations using CHESSE show that the solution is very close to the equilibrium with a silica phase whose solubility is comprised between cristobalite  $\beta$  and amorphous silica (Table 2). This equilibrium seems to control the dissolution rate. Either the release of Si is limited by the saturation in solution, whereas the release of K (and Ca in absence of carbonate ions in the initial solution involving precipitation of calcite) by interdiffusion continues or these elements are not incorporated in the altered layer contrary to Si and Al.

### 3.2. Morphology and composition of the alteration layer

At the end of the experiments, the surface of altered samples and cross-sections were observed using SEM-EDS. Before alteration, the surface appears smooth, even and without defects. After alteration, the surface of all samples is fractured due to the drying (see an example for SG2

on Fig. 4). In some zones, the altered layer has come away (Fig. 4a) and the surface that appears under the alteration layer is rough and uneven (Fig. 4b). Cross-sections have allowed the alteration thicknesses corresponding to each face or to edges to be measured (Table 3). S1-SG2 sample has two polished faces (Fig. 5a, b) and displays an alteration layer of 5  $\mu\text{m}$  thick in average ( $S_{\text{reac}} = 30 \text{ cm}^2$ ), composed of 2 laminations of altered glass, an internal one called AG1 (around 3  $\mu\text{m}$  thick) and an external one called AG2 (around 2  $\mu\text{m}$ ) that tends to flake off. The presence of big precipitates of Ca-carbonates seems to limit this flaking effect (Fig. 5b). SG1 samples have a polished face and a non-polished face. For S1-SG1, the alteration layer on the polished face ( $S_{\text{reac}} = 8 \text{ cm}^2$ ) is 2.5  $\mu\text{m}$  thick and homogeneous (Fig. 5c), whereas on the non-polished face ( $S_{\text{reac}} = 10.4 \text{ cm}^2$ ), the thickness varies between 1 and 25  $\mu\text{m}$ , with an average value of 8  $\mu\text{m}$  (determined by optical microscopy observations and image processing) (Fig. 5d). The alteration thickness is 15  $\mu\text{m}$  on average on the non-polished edges ( $S_{\text{reac}} = 8.32 \text{ cm}^2$ ). For S2-SG1, 2 samples out of 4 have been altered for 33 days. They have an alteration layer on the polished face ( $S_{\text{reac}} = 4.4 \text{ cm}^2$ ) of 4  $\mu\text{m}$  thick with a granular aspect (Fig. 5e). Their non-polished face ( $S_{\text{reac}} = 5.56 \text{ cm}^2$ ) displays pits and a very variable alteration thickness, ranging from 3 to 20  $\mu\text{m}$ , with an average value of 9  $\mu\text{m}$  (Fig. 5f). The alteration thickness is 22  $\mu\text{m}$  in average on the edges ( $S_{\text{reac}} = 6.67 \text{ cm}^2$ ). The two other samples were removed earlier and altered for 10.8 days. Their reactive surface is equal but their altered thickness is divided by 3 (by assuming a linear growth of the alteration thickness as the measured alteration rate is quite constant, Fig. 3c).

The alteration layer chemical composition was determined using SEM-EDS (Table 1). All the alteration layers are strongly depleted in K and Ca, and slightly or almost not depleted in Mg (in low initial concentration). Na is depleted in S1-SG2 and slightly enriched in S1-SG1 and S2-SG1, probably because of a contamination by the solution, initially rich in this element. Comparing the global composition of both laminations (AG1 and AG2 on

Table 3

Reactive surface and alteration thickness for each experiment and zone of glass samples. The reactive surface ( $S_{\text{reac}}$ ) corresponds to the geometric surface adjusted for a roughness factor determined by optical microscopy observations. The alteration thickness (th) was measured using SEM observations (Fig. 5) and from SIMS profiles (Fig. 8). It is to note that the thickness deduced from SIMS results are underestimated (see 3.4).

		$S_{\text{reac}}$ (cm <sup>2</sup> )	th ( $\mu\text{m}$ )	
			OM	SEM
S1-SG2	Polished face 1	12.5	5	4.0
	Polished face 2	12.5	5	–
	Edges	5	5	–
S1-SG1	Polished face	8	2.5	2.2
	Non-polished face	10.4	8	–
	Edges	8.3	15	–
S2-SG1	Polished face	4.4	4	2.1
	Non-polished face	5.6	9	–
	Edges	6.7	22	–

S1-SG2 glass), the depletion in K, Ca, Mg, and Na is still more pronounced on AG2 with a quasi-absence of modifier ions, all being lower than 2.1% and K and Ca being lost at more than 90%. All alteration layers are thus relatively enriched in SiO<sub>2</sub> (between 70.5 and 84.0 wt.%) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (between 8.0 and 12.2 wt.%) due to this loss of modifier cations, to the replacement by water (H being not analyzed by EDS and O being calculated), to the presence of organic resin (rich in C), and to the calculation processing of concentrations (the sum of all analyzed elements is equal to 100%). Elemental profiles of the normalized number of counts (relative to the value in the glass) were also acquired (see an example for SG2 on Fig. 6). The profiles for K and Ca are similar, which shows that their release is more controlled by their elemental solubility in water (Conradt, 2008) than their charge. The signal progressively decreases from the pristine glass to the altered layer. Si follows the same evolution but the beginning of the decrease is slightly shifted in the altered glass compared to previous elements, whereas the signal of Al increases.

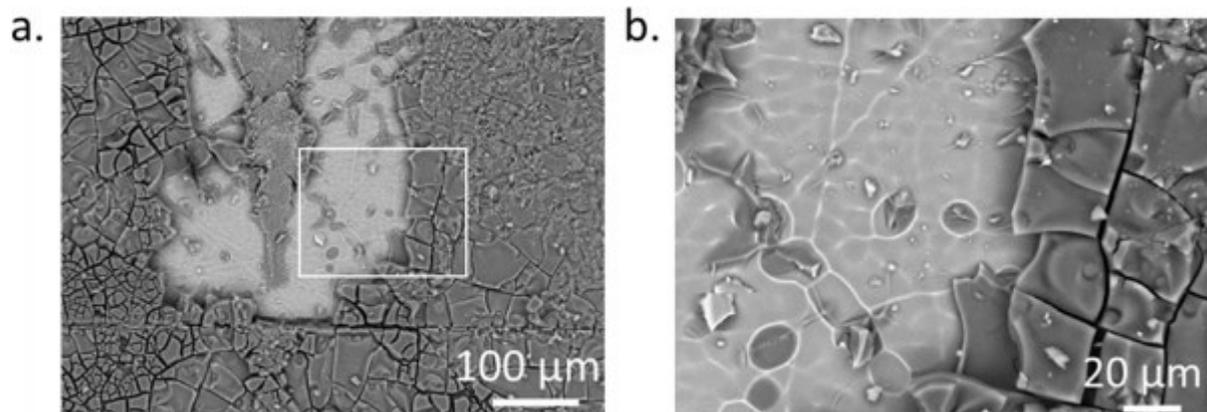


Fig. 4. Tabletop SEM microphotographs (in back-scattered electrons mode) of the surface of S1-SG2 sample after 1 month of alteration at different magnifications. Image (b) corresponds to the white rectangle of image (a).

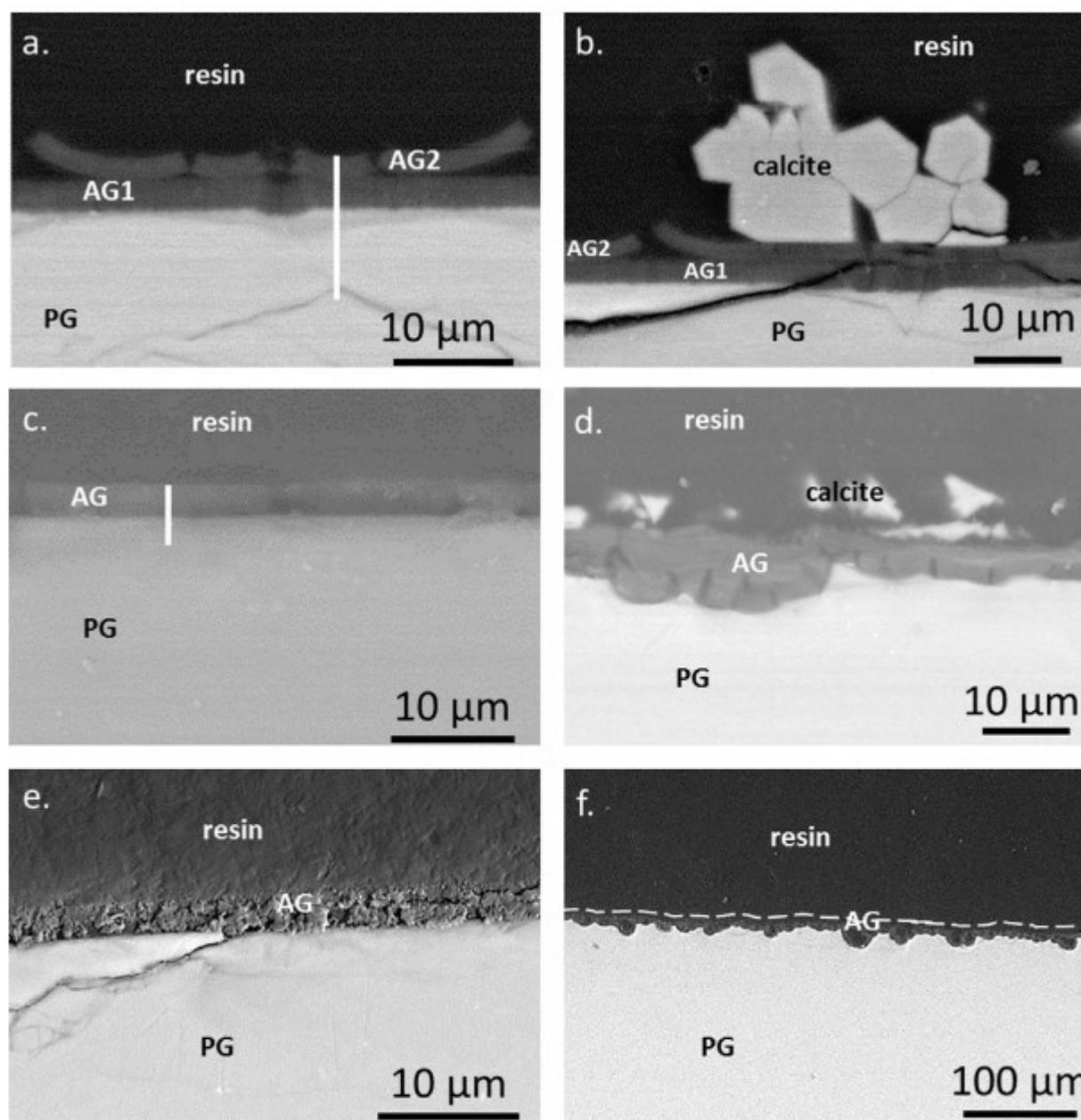


Fig. 5. SEM microphotographs (in back-scattered electrons mode) of glass cross-sections after 1 month of alteration: S1-SG2 polished face 1 (a) and polished face 2 (b) where two laminations can be distinguished, called AG1 for the internal layer and AG2 for the external layer; S1-SG1 polished face (c) and non-polished face (d); S2-SG1 polished face (e) and non-polished face (f). (c) and (f) are Tabletop SEM photographs. On all pictures, the lighter zone at the bottom corresponds to the pristine glass (PG), the darker zone at the top to the resin and the zone in between to the altered glass (AG). White areas on top of AG on (b) and (d) are identified as calcite neocrystallizations. The dashed line on (f) helps discriminating the altered glass from the resin since the contrast is low. White lines on (a) and (c) correspond to the elemental profiles analyzed using SEM-EDS (Fig. 8a, b).

### 3.3. Si isotopes in solution

The Si isotope concentrations and the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio were measured by HR-ICP-MS for the S1 experiments (Table 2). The percentages of the initial solution (Sol. 1,  $n = 3$ ) are 0.86%, 98.44% and 0.70% for  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$ , respectively. This corresponds to a  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio of 114. The measured percentage of  $^{29}\text{Si}$  is slightly lower than

the Eurisotop<sup>®</sup> specification (99.2%) probably due to the dissolution protocol (Table 2).

In parallel, the Si isotope concentrations were calculated from the Si concentrations analyzed by ICP-AES in the initial and alteration solutions by using Eq. (5). This method is based on a mass balance that does not consider processes such as dissolution and condensation reactions or isotopic exchange between the altered glass and the solution. These

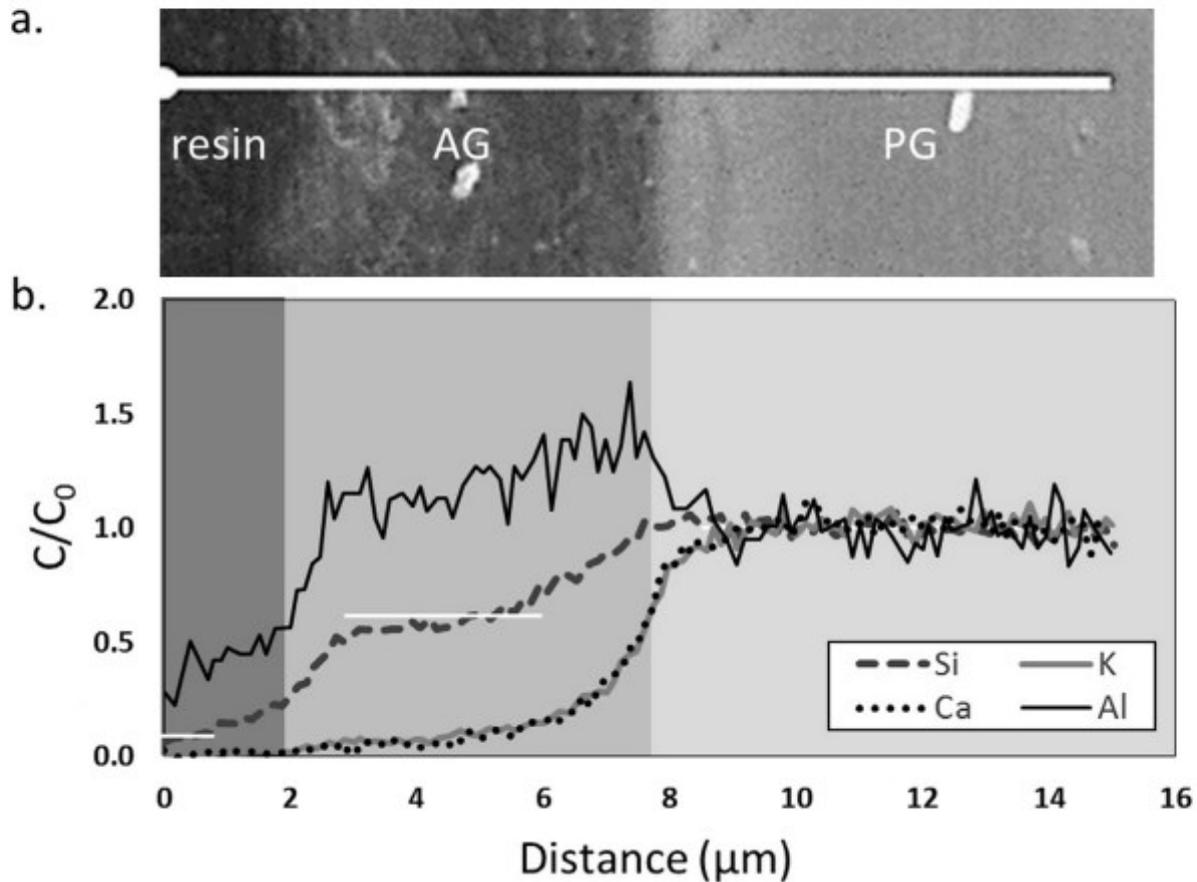


Fig. 6. (a) SEM microphotograph of SG2 cross-section after 1 month of alteration and (b) corresponding EDS elemental profiles as a function of the distance. The white lines corresponds to zones where the Si concentration is constant and which can be assumed to be homogeneous. The spaces between them can be considered as mixing zones due to the size of the beam.

processes are difficult to assess in a dynamic system where Si isotopic ratio of the altered glass continuously evolves, compared to a static one with only one phase (e.g. Si-Fe gel in Zheng et al., 2016). However, given the low Si isotope fractionation factor during the dissolution of silica in solution (Geilert et al., 2014), the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio of Si coming from the dissolution of the glass and the altered glass can be considered to be similar. Also, due to the renewal of the initial solution, the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio of the initial solution is assumed to remain constant.

For these reasons, even if the first method is obviously more accurate and precise, the results obtained by ICP-AES are relatively close to the results given by HR-ICP-MS. The difference concerning  $^{28}\text{Si}$  and  $^{29}\text{Si}$  concentrations is lower than 10%, except for the sample S1-SG2 at 16 days (probably due to an analytical bias) and the last sample of each S1 experiment. In this case, this can be explained by the change of solution and the long time required to completely renew the reactor (5 days). The solution remains a mixing of Solutions 1 and 2 even after 5 days as the  $^{29}\text{Si}$  concentration is 18.7 ppm for S1-SG1 and 19.5 ppm for S1-SG2, whereas the expected value used in ICP-AES method was 19.9 ppm. Concerning the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratios, they differ from 1% to 15%, by excluding the 3 mentioned out-

liers (around 30%). The results are therefore in agreement and only analyses using ICP-AES were performed for S2 experiment.

Fig. 7 displays the evolution of  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio for the three experiments. The ratio is around 0.48 for both S1 experiments until 22 days and 0.9 and 1.2 for S1-SG2 and S1-SG1, respectively, at the end of the experiment after the change of initial solution at 25 days. For S2 experiment, the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio evolves from 0.55 to 1.02.

### 3.4. Si isotope ratio in the solid samples

The Si isotopic signature and the K content of solid samples as a function of depth were determined using SIMS (Fig. 8). The K profile is compared to the one acquired using SEM-EDS (Fig. 8a, b). All K profiles display a high and constant concentration in the pristine glass and a progressive decrease in the altered zone. This decrease is slightly sharper for the EDS profile on Fig. 8a but both curves are sigmoidal. A small enrichment at the interface between altered and pristine glass only appears on the SIMS K profile on Fig. 8b.

K profiles were used to locate the depth of the interface between altered layer and pristine glass. It was considered

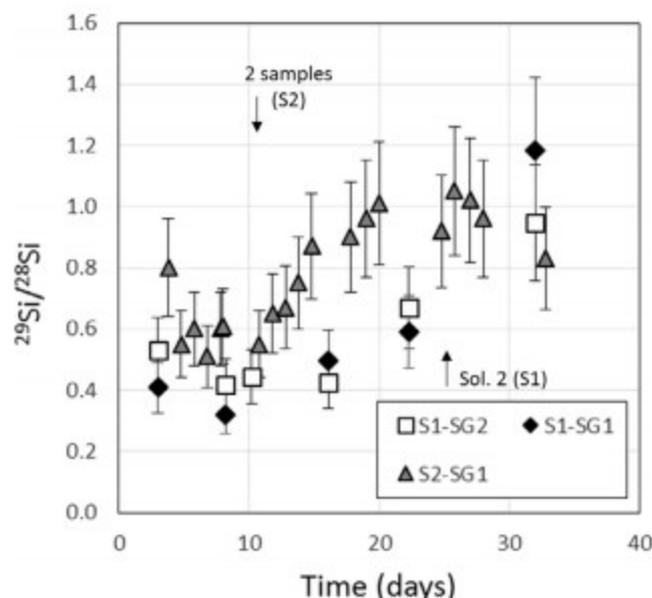


Fig. 7.  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio in solution as a function of time for the three experiments: S1-SG2, S1-SG1 and S2-SG1. The ratios correspond in priority to direct HR-ICP-MS data and to ICP-AES data when the first ones are not available (see Table 2). The change of solutions (Sol. 1 to Sol. 2) for the S1 experiments and the removal of 2 samples out of 4 in the S2 experiment are indicated using arrows.

to correspond to half of the amplitude of the normalized K content ( $C/C_0$ ). The alteration thicknesses determined using SIMS profiles on the polished face can be compared to the ones observed using SEM (3.2) (Table 3). The values are 4.0  $\mu\text{m}$  for S1-SG2, 2.2  $\mu\text{m}$  for S1-SG1, and 2.1  $\mu\text{m}$  for S2-SG1. The thicknesses determined by SIMS are lower than by SEM. This underestimation of the thickness results from a differential sputtering rate between fresh and altered glass (with a faster sputtering rate in the altered layer) which was not taken into account. The SIMS analysis was not stopped exactly at the interface between fresh and altered glass, especially for S2-SG1. Therefore, the thickness of the altered zone is underestimated.

The pristine glass is characterized by a  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio of 0.05, equal to the natural ratio, and a maximum content in K ( $C/C_0 \approx 1$ ). In the altered glass, the K content comes down to very low values. The  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio increases until a maximum, that is lower than the minimum  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio (at the beginning of the experiment) measured in solution for S1-SG1 and S2-SG1 (Fig. 8a, b) and in the range of variation of the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio of the solution for S1-SG2 (Fig. 8c).

The SIMS profiles therefore show the presence of different zones: (1) the glass with a natural  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio, (2) an internal zone with a  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio intermediate between glass and solution and (3) an external zone with a high  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio, either slightly lower than the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio of the solution or in the range of variation. Both altered zones on the S1-SG2 sample correspond to flakes observed by SEM (Fig. 5a, b), whereas they cannot be distinguished on S1-SG1 and S2-SG1 samples using BSE contrast (Fig. 5c–f).

## 4. DISCUSSION

### 4.1. Mass balance of glass alteration

As SEM-EDS analyses are normalized to 100% without considering light elements that have replaced some elements in the glass, concentrations need to be corrected. By assuming that the content in Al remains constant in the alteration layer, as this element is highly insoluble and its concentration is very low in solution, it was possible to calculate the corrected composition of the altered glass ( $AG^*$ ). The fraction of altered glass  $x_{AG}$  in the analyzed zone and of water or resin  $x_{H_2O/C}$  was determined:

$$x_{AG} + x_{H_2O/C} = 1 \quad (6)$$

And:

$$x_{AG} = \frac{[Al]_{PG}}{[Al]_{AG}} \quad (7)$$

With  $[Al]$  the concentration in pristine glass ( $PG$ ) and in altered glass ( $AG$ ), respectively (in  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

The concentration of other elements  $i$  was corrected ( $[i]_{AG^*}$ ) using:

$$[i]_{AG^*} = [i]_{AG} \cdot x_{AG} \quad (8)$$

With  $[i]_{AG}$  the concentration determined by SEM.

The corrected composition of the alteration layer is depleted in all elements (except Al that is constant, by definition) (Table 1).

By knowing the corrected composition of the alteration layer (as well as its thickness and the covered surface) and of the solution, it is possible to establish a mass balance. The mass of each element lost during the replacement of

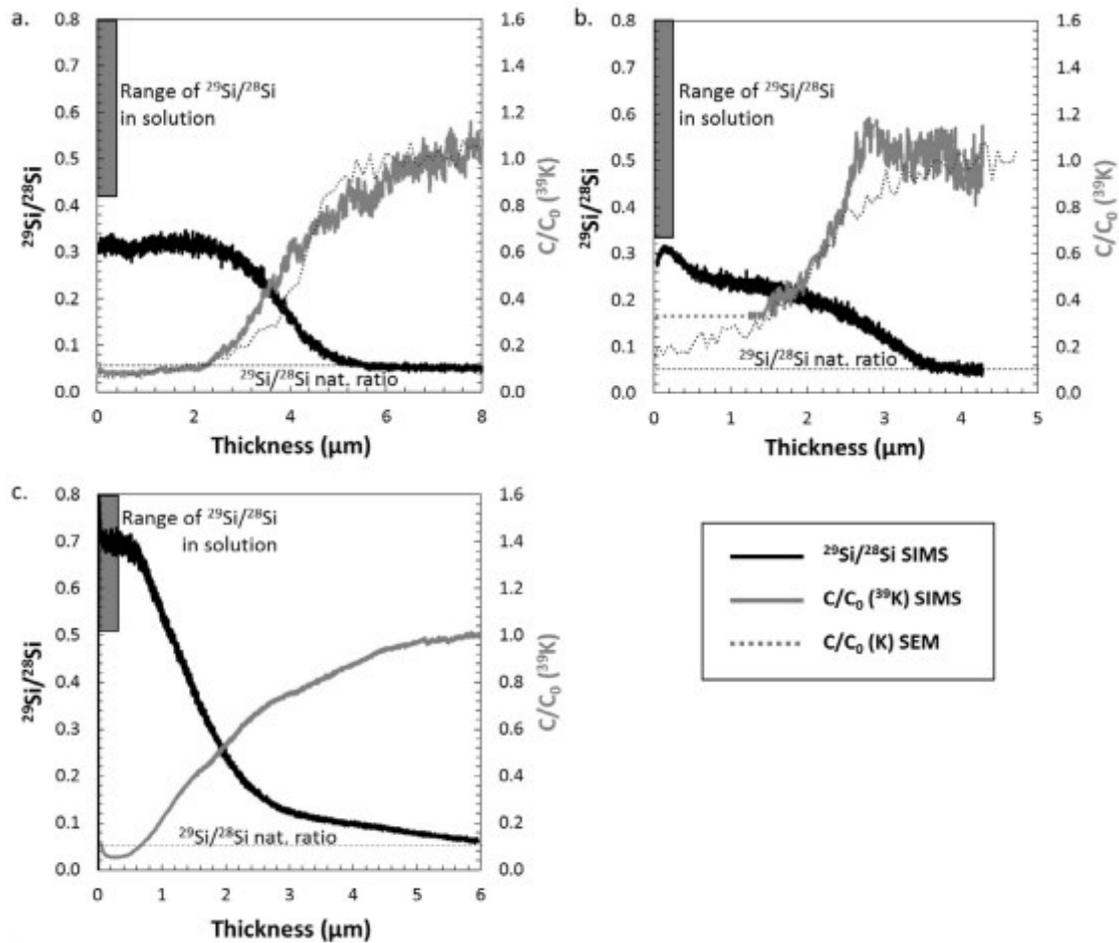


Fig. 8.  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  and  $^{39}\text{K}$  ( $C/C_0$ ) profiles using SIMS performed on glasses from experiment S1-SG2 (a), S1-SG1 (b) and S2-SG1 (c) after one month of alteration. The K profile analyzed using SEM-EDS was added for (a) and (b). The SIMS K profile on (a) was arbitrary drawn (dashed line) due to a contamination at the surface. The first nanometers of the profile correspond to the Au coating. The horizontal thin black dashed line corresponds to the natural Si isotopic ratio ( $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  nat. ratio). The gray rectangle indicates the range of variation of the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio in solution.

pristine glass by altered glass can be deduced from the altered layer characterization ( $m_{i,\text{solid}}$  in g):

$$m_{i,\text{solid}} = S_{\text{react}} \times th \times \rho \times (x_{i,\text{PG}} - x_{i,\text{AG}}) \quad (9)$$

With  $S_{\text{react}}$  the reactive surface area (in  $\text{m}^2$ ),  $th$  the average alteration thickness (in m) (see Table 3),  $\rho$  the density of glass ( $\rho = 2.5 \cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $x_{i,\text{PG}}$  the concentration of element  $i$  in the pristine glass (in  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) and  $x_{i,\text{AG}}$  the corrected concentration of  $i$  in the altered glass (in  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Results of Eq. (9) are given in Table 4. The mass of each element lost during the replacement of pristine glass by altered glass can also be deduced from the analyses of elemental concentration in solution ( $m_{i,\text{sol}}$ ):

$$m_{i,\text{sol}} = C_i \times Q \times t \quad (10)$$

With  $C_i$  the concentration analyzed in solution ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $Q$  the flowrate ( $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$ ) and  $t$  the time of alteration (d).

Table 4

Mass of released elements (in mg) calculated from SEM characterization by using Eq. (9) and from ICP-AES analyses by using Eq. (10).

Exp.	$m_{i,\text{solid}}$ (in mg) by SEM			$m_{i,\text{sol}}$ (in mg) by ICP-AES		
	S1-SG2	S1-SG1	S2-SG1	S1-SG2	S1-SG1	S2-SG1
Si	5.1	8.0	12.7	6.5	7.5	11.7
Al	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K	5.0	9.8	12.7	7.2	10.8	13.2
Ca	3.3	6.6	8.3	0.4	1.1	9.7
Mg	0.6	0.9	1.1	0.6	0.6	1.0
P	0.0	0.3	0.5	0.0	0.3	0.4

The mass values of released elements calculated either from solid characterization or from solution analyses are very consistent (Table 4) except for Ca which has precipitated as carbonates and is not present in solution for S1 experiments. This gives confidence in the determined composition of the alteration layer and to their direct comparison with the composition of pristine glass.

#### 4.2. Mechanisms of glass alteration

The comparison of the corrected altered glass and pristine glass composition shows that the altered glass is almost completely devoid of modifier ions (K, Ca, Mg) and mainly composed of Si and Al. However, Si has also been released in the whole alteration layer, which highlights that this latter is not a glass skeleton which would have only lost its modifier ions by ion exchange. Al remains in the alteration layer. Moreover, the SIMS profiles show the presence of  $^{29}\text{Si}$  in the altered layer (Fig. 8). This shows that interdiffusion is not the only involved process (see hypothesis 1, 1.) and that other processes may occur. This is confirmed by the morphology of the alteration layer which tends to flake off for SG2 (Fig. 5a, b) and seems to be granular for S2-SG1 (Fig. 5e).

In the altered zone, the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio mirrors the K profile and both display a sigmoidal shape. This shape is classical for alkalis profiles measured by SIMS (e.g. Anovitz et al., 1999 and references therein for obsidian and Roman glass; Bertonecello et al., 2002; Dowsett and Adriaens, 2004; Sterpenich and Libourel, 2006; Robinet et al., 2009 for historic glass; Valle et al., 2010 for nuclear glass). The size of the alkali concentration gradient is overestimated here. Indeed, although the depth resolution of SIMS can be lower than 10 nm (with optimized analytical conditions and flat sample), it is drastically decreased in our study because of the high impact energy used (18 keV), the rough surface of altered glass and the subsequent roughness induced by a long ionic bombardment. As a consequence, interfaces between layers or regions where gradients of concentration are present are artificially widened. This artefact was confirmed on nuclear glass samples by recent investigations using techniques with higher spatial resolution such as SIMS nano-analysis, Transmission Electron Microscopy or Atom Probe Tomography (Gin et al., 2011, 2013; Hellmann et al., 2015). In this study, the SIMS K profile is relatively similar to the SEM-EDS one (Fig. 8a, b). However, the SEM-EDS profile reveals mixing effects especially at the interface between resin and altered glass which is expected to be sharp. The width of the mixing is around 2  $\mu\text{m}$  (Fig. 6b). Thus, the same mixing effect is expected at the interface between altered and pristine glass. Moreover, the surface beyond the alteration layer appears to be uneven and relatively rough (Fig. 4), which could also widen the interface of SIMS profiles. Thus, the interfaces must be sharper than they appear using both techniques. It is thus impossible to exactly assess the thickness of an interdiffusion zone.

Nevertheless, to acknowledge or not the sigmoidal shape of K and  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio profiles is not sufficient to discriminate between the different alteration models. First, a sig-

moidal profile can be classically interpreted as a zone of diffusion. The pristine glass is progressively leached by interdiffusion due to the difference of bonding between the different cations and oxygen (Oelkers, 2001). Then, due to the high depolymerization of the glass used in this study, the K and Ca release leads to concomitant dissolution reactions of the glass network. As the solution is close to saturation, the alteration layer will be modified by the in situ condensation of released Si and Al (not strictly amorphous silica) (hypothesis 2). Second, in the case of an interface-coupled glass dissolution – silica precipitation model (hypothesis 3), the diffusion-like alkali profiles are assumed to correspond to a variation of the alkali fraction that is trapped in the alteration layer due to the change of porosity (Geisler et al., 2015). All things considered, precipitation of amorphous silica consists in condensation reactions by polymerization of silicic acid, nucleation and growth. Thus, the main difference between both models rather lies in the role given to the interdiffusion as a rate limiting process or not, as well as in the magnitude of the structural and textural reorganization of the alteration layer. The interdiffusion and hydrolysis/condensation model involves an inheritance of the hydrated glass whereas the coupled dissolution/precipitation model a deeper restructuring of the alteration layer. In static and close-to-equilibrium conditions, dense alteration layers have been shown to be almost not enriched in the Si isotope used for the tracing of the solution ( $^{29}\text{Si}$  for Gin et al., 2015a; and  $^{28}\text{Si}$  for Geisler et al., 2015). According to Gin et al. (2015a), the equilibrium between the surface layer and the solution is quickly achieved as the solution is initially saturated with amorphous silica. Thus, except in the first nanometers of the alteration layer, almost none of the silica tetrahedron is fully hydrolyzed. For Geisler et al. (2015), the absence of  $^{28}\text{Si}$  (coming from the solution) in dense rims is assigned to steric hindrance and hydrodynamic interactions. However, in dynamic conditions, the solution is not initially or quickly saturated, which sustains intensive hydrolysis. If the alteration layer is formed by a complete dissolution of the glass and precipitation, a Si isotopic equilibrium is expected. In this study, in the external zone, the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio of S1-SG1 and S1-SG2 is around 0.3 or 0.35 in the solid samples close to, but lower, than the solution during the first 15 days of the experiment (Fig. 7 and 8). The ratio in solution has increased in the second half of the experiment, partly due to the change of the initial solution richer in Si and to the decrease of the glass dissolution, but no similar values are measured in the solid samples. This shows that even in the external zone there is no isotopic equilibrium between the solution and the altered glass. This can be explained by two hypotheses. First, the extreme external surface could have flaked off. However, the SIMS and SEM thicknesses are relatively consistent, as well as the mass balance (4.1). Second, some residual hydrated glass with non-hydrolyzed silica tetrahedra could remain. By contrast, in the S2-SG1 experiment, the external zone has a  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio in the range of variation of the ratio of the solution, especially during the first 15 days. The external layer would have been precipitated since the first days of the experiment. However, it is surprising that

the  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  ratio does not significantly change further as the solution does, even at the interface with the solution. Thus there is no clear isotopic equilibrium of the external zone with the solution. Moreover, in this study, the observation of alteration layer shows that experimental conditions have favored the dissolution of the glass. Indeed, the alteration thickness increases with the roughness of the surface (especially on the edges). This amplification of initial surface irregularities suggests that in the pits the chemistry and the pH of the solution locally changed and increased the further dissolution of the glass. Therefore, considering the morphology of the layer (flakes, change of BSE contrast, amplification of surface irregularities), we can conclude that the alteration is formed by dissolution and condensation reactions, without excluding the inheritance of the initial glass structure to explain the incomplete Si isotopic exchange at the surface in direct contact with the solution.

The second divergence point between both models concerns the interdiffusion role as a rate limiting process. Even if, in this study, it is difficult to determine the thickness of the interdiffusion zone using SEM and SIMS techniques due to limited spatial resolution, it seems important to discuss this point. Leaching and reconstruction reactions have been identified for various glasses and minerals (e.g. Casey et al., 1993; Oelkers, 2001; Conradt, 2008; Valle et al., 2010; Schott et al., 2012; Gin et al., 2015a). However, the interdiffusion is favored or inhibited according to the glass composition and to the experimental conditions. Especially, a highly depolymerized glass, as well as high pH and far-from-equilibrium conditions will enhance dissolution and limit the role of interdiffusion.

First, the role of pH is crucial as it increases the dissolution of aluminosilicate minerals and glass at acidic and basic pH (Brantley, 2008; Schott et al., 2009 and references therein; Inagaki et al., 2013) and promotes the interdiffusion at acidic pH (Chave et al., 2007; Verney-Carron et al., 2010; Parruzot et al., 2015). It can thus change the respective contribution of both mechanisms. Strong alkaline conditions rapidly prevailed in Dohmen et al. (2013) and Geisler et al. (2015) experiments, which favor strong dissolution and reduce interdiffusion. The pH will also affect the dissolution rate and the solubility of amorphous silica. This latter strongly increases at pH 10 (at 20 °C). For experiments at lower pH and when the saturation is reached, the rate of the dissolution drops. At that time, interdiffusion (and possibly hydrolysis/condensation reactions) becomes predominant. This is observed for example for the Roman archaeological glass altered in seawater (Verney-Carron et al., 2008; Verney-Carron et al., 2010), for the U-bearing soda-lime silicate glass used in Dohmen et al. (2013) (corresponding to the plain zone) or for nuclear glass (e.g. Gin et al., 2015a). In these cases, the alkalis profiles are decoupled from the Si profile.

The composition of the glass also influences the interdiffusion and dissolution contribution. The kinetics of alkalis released in solution (diffusion coefficient) correlate roughly (given the large range of glass composition) with the degree of depolymerization (defined as the non-bridging oxygen per tetrahedrally-coordinated cation – NBO) of the glass

(Verney-Carron et al., 2010). NBO for medieval potash glass is very high due to the high content in alkalis creating non-bridging oxygens, whereas NBO is low for borosilicate glass as alkalis compensate the charge of boron in tetrahedral coordination. This difference of NBO and diffusion coefficient leads to large variations of the width of the alkalis concentration gradient in the glass. For nuclear glass, the gradient can be very thin as diffusion coefficients are low (Gin et al., 2013; Geisler et al., 2015; Hellmann et al., 2015), contrary to medieval glass where this gradient zone is thick (Sterpenich and Libourel, 2001).

Concerning hydrolysis reactions, generally, two categories can be distinguished. In the first case, for minerals such as anorthite or forsterite, the leaching of cations (Ca, Al or Mg) leaves Si tetrahedra that do not contain bridging oxygens, which causes their complete dissolution without requiring the hydrolysis of Si-O bonds (Oelkers, 2001; Brantley, 2008). Instead, in the second case (e.g. feldspars, pyroxenes or amphiboles), the leaching process keeps Si tetrahedra connected to the lattice by bridging oxygens. Hydrolysis of Si-O bonds is thus necessary to completely destroy these minerals. Basaltic glass dissolution corresponds to the second category (Oelkers and Gislason, 2001; Gislason and Oelkers, 2003). It begins with the exchange of alkalis and alkaline-earth elements with hydrogenated species, which leads to the formation of a leached layer enriched in glass-forming elements, Si, Al, and Fe (III). This layer is then destroyed by a two-step process: partial removal of aluminum atoms by exchange reactions and release of partially detached silica tetrahedra. Due to its complex composition, nuclear glass (type SON68) also belongs to the second category (Daux et al., 1997), even if the existence of a leached layer is still discussed. On the contrary, the highly depolymerized medieval-type glass rather corresponds to the first case: the release of K, Ca and Mg leads to hydrolysis of Si-O bonds and to the partial or total detachment of isolated silica tetrahedra. SG1 is composed of 20.1 mol% of Si, 1.1% of Al, 7.3% of Ca, 11.0% of K, 1.9% of Mg, so that in average one silica tetrahedron is linked to one atom of K or Ca or, to a lesser extent, Mg. When silica tetrahedra are detached from the glass network and polymerize, exchange between  $^{28}\text{Si}$  and  $^{29}\text{Si}$  can occur toward an equilibrium between the altered layer and the solution. For ternary Si-Na-B glass (Geisler et al., 2015), the departure of Na also leads to the concomitant release of B and of silanol groups, suggesting that the composition also limits the role of interdiffusion.

Lastly, the characterization of ancient stained glass windows shows the presence of secondary phases such as salts (mainly gypsum and syngenite, calcite or oxalates) that are formed by the precipitation of released cations and dissolved gaseous pollutants (Sterpenich and Libourel, 2001; Garcia-Valles et al., 2003; Carmona et al., 2006b; Vilarigues et al., 2011) and of an amorphous layer, hydrated, deficient in Na, K, and Mg, and rich in Si, Al and Fe (Gillies and Cox, 1988; Schreiner, 1988a,b; Bräutigam et al., 1995; Orlando et al., 1996; Sterpenich and Libourel, 2001; Garcia-Valles and Vendrell-Saz, 2002; Garcia-Valles et al., 2003; Carmona et al., 2006b; Fernandes et al., 2008; Lombardo et al., 2010; Vilarigues

et al., 2011; Lombardo et al., 2013). The amorphous layer is generally fractured with precipitated salts in the cracks and often laminated at the micrometric and/or nanometric layers (Lombardo et al., 2013). This specific morphology highlights that the alteration layer is not only a hydrated and dealkalinized glass. However, in the atmospheric medium, unsaturated conditions are expected, which would favor a low degree of alteration. Interdiffusion has been shown to occur at relative humidity lower than 100% (Cummings et al., 1998 for modern glass). Dissolution is only predominant during rainfall events and is more limited as material loss is low on ancient samples. The range of alteration thickness for stained glass windows dating from the 12th to the 14th centuries is 0 to 300  $\mu\text{m}$  (Schreiner, 1988a; Sterpenich and Libourel, 2001; Carmona et al., 2006b; Lombardo et al., 2010) and for those dating from the end of 15th century is 0–100  $\mu\text{m}$  (Carmona et al., 2006a), whereas for buried stained glass windows alteration thickness can reach 1.3 mm (Sterpenich and Libourel, 2001), which shows that the atmospheric medium is less aggressive as the contact with water is not continuous. In these specific conditions, interdiffusion will occur first. However, as the alteration layers on weathered stained glasses display complex and lamellar patterns, they have also undergone dissolution and precipitation processes. This suggests that interdiffusion of K and Ca induces concomitant hydrolysis reactions for these highly depolymerized glasses. This coupling between interdiffusion and dissolution-precipitation can explain that in atmospheric medium that favors weak alteration and rather interdiffusion, alteration layers have a morphology that involves local reorganization reactions. Moreover, in the atmospheric medium, alkalis and alkaline-earth elements will also react with the dissolved gaseous pollutants to form salts at the surface and within the alteration layer, promoting the reorganization of the layer and the appearance of lamellar patterns.

## 5. CONCLUSIONS

By using  $^{29}\text{Si}$  tracing and combined analyses of altered glass and solution, it was possible to determine the alteration mechanisms of medieval-type Si–K–Ca glasses. In laboratory experiments at pH 8 or 9, dissolution/condensation or precipitation reactions lead to the formation of a Si and Al rich amorphous altered layer with a specific morphology (granular aspect, flaking). In the external part of the layer, the silicon isotopic ratio is lower or in the range of variation compared to the ratio in solution and further exchanges are limited when the alteration progresses. In these conditions of pH and renewal of the solution and for this glass composition, the dissolution is favored. However, interdiffusion cannot be neglected as a preliminary step as shown by the inheritance of non-hydrolyzed silica tetrahedra that could explain the incomplete Si isotopic equilibrium in the SI experiments. By contrast, in atmospheric medium (occasional rainfall events, unsaturated conditions) where the environmental conditions are less aggressive compared to a permanently renewed aqueous medium, the interdiffusion is predominant but the release of alkalis and alkaline-earth elements can induce dissolu-

tion and precipitation. The respective contribution of interdiffusion and dissolution can therefore vary as a function of the kind of glass (Roman, basaltic or nuclear glasses) and the degree of depolymerization, as well as of the experimental conditions (e.g. pH, renewal of the solution and silica saturation in solution). It would now be relevant to determine the kinetics associated with these mechanisms.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Sophie Schüller for SG1 and SG2 glasses elaboration and Marco Verità for SG1 glass. They also thank Elisabeth Bon Nguyen for ICP-AES technical support and Karine Desboeufs for her help. They acknowledge the French Ministry of Culture and Communication (PNRCC program) and the French National Research Agency (ANR) for their financial support. They also thank the Editor Lawrence M. Anovitz, Anthony Pollington, Ilya Bindeman and two anonymous reviewers for their helpful and constructive comments.

## REFERENCES

- Anovitz L. M., Cole D. R. and Riciputi L. R. (2009) Low-temperature isotopic exchange in obsidian: Implications for diffusive mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3795–3806.
- Anovitz L. M., Elam J. M., Riciputi L. R. and Cole D. R. (1999) The failure of obsidian hydration dating: sources, implications, and new directions. *J. Archaeol. Sci.* 26, 735–752.
- Baer D. R., Pederson L. R. and McVay G. L. (1984) Glass reactivity in aqueous solutions. *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, 738–743.
- Berner R. A., Lasaga A. C. and Garrels R. M. (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci.* 283, 641–683.
- Bertoncello R., Milanese L., Russo U., Pedron D., Guerriero P. and Barison S. (2002) Chemistry of cultural glasses: the early medieval glasses of Monselice's hill (Padova, Italy). *J. Non-Cryst. Solids* 306, 249–262.
- Boksay Z., Bouquet G. and Dobos S. (1967) Diffusion processes in surface layers of glass. *Phys. Chem. Glas.* 8, 140–144.
- Boksay Z., Bouquet G. and Dobos S. (1968) Kinetics of formation of leached layers on glass surfaces. *Phys. Chem. Glas.* 9, 69–71.
- Brantley S. L. (2008) Kinetics of mineral dissolution. In *Kinetics of Water-Rock Interaction* (eds. S. L. Brantley, J. D. Kubicki and A. F. White). Springer, New York, pp. 151–210.
- Bräutigam U., Bürger H. and Völksch G. (1995) Investigations into structure and composition of gel layers on medieval window glasses of the Katharinenkirche, Oppenheim (Germany), and the Cathedral St. Gatien, Tours (France). *Glass Sci. Technol.*, 29–33.
- Bunker B. C. (1994) Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 179, 300–308.
- Cailleteau C., Angeli F., Devreux F., Gin S., Jestin J., Jollivet P. and Spalla O. (2008) Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nat. Mater.* 7, 978–983.
- Carmona N., Laiz L., Gonzalez J. M., Garcia-Heras M., Villegas M. A. and Saiz-Jimenez C. (2006a) Biodeterioration of historic stained glasses from the Cartuja de Miraflores (Spain). *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 58, 155–161.
- Carmona N., Villegas M. A. and Navarro J. M. F. (2006b) Characterisation of an intermediate decay phenomenon of historical glasses. *J. Mater. Sci.* 41, 2339–2346.

- Casey W., Westrich H., Banfield J., Ferruzzi G. and Arnold G. (1993) Leaching and reconstruction at the surfaces of dissolving chain-silicate minerals. *Nature* **366**, 253–256.
- Chave T., Frugier P., Ayrat A. and Gin S. (2007) Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution. *J. Nucl. Mater.* **362**, 466–473.
- Conradt R. (2008) Chemical durability of oxide glasses in aqueous solutions: a review. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 728–735.
- Crovisier J.-L., Advocat T. and Dussosoy J.-L. (2003) Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *J. Nucl. Mater.* **321**, 91–109.
- Cummings K., Lanford W. A. and Feldmann M. (1998) Weathering of glass in moist and polluted air. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **136–138**, 858–862.
- Daux V., Guy C., Advocat T., Crovisier J.-L. and Stille P. (1997) Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chem. Geol.* **142**, 109–126.
- Dessert C., Dupré B., Gaillardet J., François L. M. and Allègre C. J. (2003) Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chem. Geol.* **202**, 257–273.
- Dohmen L., Lenting C., Fonseca R. O. C., Nagel T., Heuser A., Geisler T. and Denkler R. (2013) Pattern formation in silicate glass corrosion zones. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **4**, 357–370.
- Doremus R. H. (1975) Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *J. Non-Cryst. Solids* **19**, 137–144.
- Doremus R. H. (1983) Diffusion-controlled reaction of water with glass. *J. Non-Cryst. Solids* **55**, 143–147.
- Doremus R. H. (2004) Transport of oxygen in silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **349**, 242–247.
- Dowsett M. and Adriaens A. (2004) The role of SIMS in cultural heritage studies. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **226**, 38–52.
- Fernandes P., Vilarigues M., Alves L. C. and da Silva R. C. (2008) Stained glasses from Monastery of Batalha: non-destructive characterisation of glasses and glass paintings. *J. Cult. Herit.* **9**, 5–9.
- Fernández Navarro J. M. (1996) Alteration processes of medieval stained glass windows. Study and protection treatments. *Mater. Constr.* **46**, 5–25.
- García-Valles M. and Vendrell-Saz M. (2002) The glasses of the transept's rosette of the Cathedral of Tarragona: characterization, classification and decay. *Boletín Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **41**, 217–224.
- García-Valles M., Gimeno-Torrente D., Martínez-Manent S. and Fernández-Turiel J. L. (2003) Medieval stained glass in a Mediterranean climate: typology, weathering and glass decay, and associated biomineralization processes and products. *Am. Mineral.* **88**, 1996–2006.
- Geilert S., Vroon P. Z., Roerdink D. L., Van Cappellen P. and van Bergen M. J. (2014) Silicon isotope fractionation during abiotic silica precipitation at low temperatures: Inferences from flow-through experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **142**, 95–114.
- Geisler T., Janssen A., Scheiter D., Stephan T., Berndt J. and Putnis A. (2010) Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: a new corrosion mechanism. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 1458–1465.
- Geisler T., Nagel T., Kilburn M. R., Janssen A., Icenhower J. P., Fonseca R. O. C., Grange M. and Nemchin A. A. (2015) The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* **158**, 112–129.
- Geneste G., Bouyer F. and Gin S. (2006) Hydrogen–sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3147–3152.
- Gentaz L., Lombardo T., Chabas A., Loisel C. and Verney-Carron A. (2012) Impact of neocrystallisations on the SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–CaO glass degradation due to atmospheric dry depositions. *Atmos. Environ.* **55**, 459–466.
- Geotti-Bianchini F., Nicola C., Preo M., Vallotto M. and Verita M. (2005) MicroIRRS and EPMA study of the weathering of potash-lime-silicate glasses. *Riv. Della Stazione Sper. Vetro* **35**, 49–61.
- Gillies K. J. S. and Cox A. (1988) Decay of medieval stained glass at York, Canterbury and Carlisle. I: Composition of the glass and its weathering products. *Glastech. Berichte* **61**, 75–84.
- Gin S., Guittonneau C., Godon N., Neff D., Rebecoul D., Cabié M. and Mostefaoui S. (2011) Nuclear glass durability: new insight into alteration layer properties. *J. Phys. Chem. C* **115**, 18696–18706.
- Gin S., Jollivet P., Fournier M., Angeli F., Frugier P. and Charpentier T. (2015a) Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nat. Commun.* **6**, 6360.
- Gin S., Jollivet P., Fournier M., Berthon C., Wang Z., Mitroshkov A., Zhu Z. and Ryan J. V. (2015b) The fate of silicon during glass corrosion under alkaline conditions: a mechanistic and kinetic study with the International Simple Glass. *Geochim. Cosmochim. Acta* **151**, 68–85.
- Gin S., Ryan J. V., Schreiber D. K., Neeway J. and Cabié M. (2013) Contribution of atom-probe tomography to a better understanding of glass alteration mechanisms: application to a nuclear glass specimen altered 25 years in a granitic environment. *Chem. Geol.* **349**, 99–109.
- Gislason S. R. and Oelkers E. H. (2003) Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3817–3832.
- Hay R. L. and Iijima A. (1968) Nature and origin of palagonite tuffs of the Honolulu Group on Oahu, Hawaii. *Geol. Soc. Am. Mem.* **116**, 331–376.
- Hellmann R., Penisson J.-M., Hervig R. L., Thomassin J.-H. and Abrioux M.-F. (2003) An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-precipitation. *Phys. Chem. Miner.* **30**, 192–197.
- Hellmann R., Wirth R., Daval D., Barnes J.-P., Penisson J.-M., Tisserand D., Epicier T., Florin B. and Hervig R. L. (2012) Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution-precipitation: a study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chem. Geol.* **294–295**, 203–216.
- Hellmann R., Cotte S., Cadel E., Malladi S., Karlsson L. S., Lozano-Perez S., Cabié M. and Seyeux A. (2015) Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution-precipitation control of silicate glass corrosion. *Nat. Mater.* **14**, 307–311.
- Helmich M. and Rauch F. (1993) On the mechanism of diffusion of water in silica glass. *Glastech. Berichte* **66**, 195–200.
- Inagaki Y., Kikunaga T., Idemitsu K. and Arima T. (2013) Initial dissolution rate of the international simple glass as a function of pH and temperature measured using microchannel flow-through test method. *Int. J. Appl. Glass Sci.* **4**, 317–327.
- Jercinovic M. J., Keil K., Smith M. R. and Schmitt R. A. (1990) Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2679–2696.
- Jollivet P., Angeli F., Cailleteau C., Devreux F., Frugier P. and Gin S. (2008) Investigation of gel porosity clogging during glass leaching. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 4952–4958.
- Le Gal X., Crovisier J.-L., Gauthier-Lafaye F., Honnorez J. and Grambow B. (1999) Altération météorique de verres volcaniques d'Islande: changement du mécanisme à long terme.

---

## **ANNEXE 3 : Article “Effect of surface roughness on medieval-type glass alteration in aqueous medium”**

---

Cet article intitulé :

**“Effect of surface roughness on medieval-type glass alteration in aqueous medium”**

**Loryelle Sessegolo, Aurélie Verney-Carron, Patrick Ausset, Mandana Saheb, Anne Chabas**

**Est paru chez Journal of Non-crystalline Solides (2019) ; doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.051**

Effect of surface roughness on medieval-type glass alteration in aqueous medium

Loryelle Sessegolo, Aurélie Verney-Carron, Patrick Ausset, Mandana Saheb, Anne Chabas

LISA, UMR 7583 CNRS / Université Paris Est Créteil / Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace,  
61, av du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

\* Corresponding author at: Laboratoire Interuniversitaire des systèmes atmosphériques, Université Paris-Est Créteil, 61 avenue du Général de Gaulle, 94000 Créteil, France.

E-mail address: loryelle.sessegolo@lisa.u-pec.fr

### ***Abstract***

Determination of the glass alteration rate requires the knowledge of the reactive surface area that is a key parameter. Many studies have evaluated this parameter for glass monoliths or powders by using either geometrical or BET surface area, but few have focused on the impact of glass roughness on the reactive surface area and on the global alteration. The roughness can be expected to proportionally increase the reactive surface area and to modify local conditions of alteration. Therefore, the aim of this study is to evaluate the impact of surface roughness and asperities on the alteration of a model medieval-type glass. Experiments were performed in aqueous medium on samples with different initial surface roughness level. The results show that, for an initially smooth surface, the altered layer is continuous and tends to scale, whereas for an initially rough surface, the alteration is heterogeneous in morphology and composition and asperities are highly hollowed. Surprisingly, despite these differences, the quantity of altered glass is relatively similar, which shows that the roughness does not significantly increase the reactive surface area. This is explained by fast solution saturation in asperities that minimizes their contribution to the global alteration.

Keywords: Medieval Glass; Alteration; Roughness; Reactive Surface Area

**Highlights:**

- Smooth initial surface altered in aqueous medium evolves as a continuous alteration layer.
- Rough initial surface evolves as a heterogeneous altered layer in morphology and composition.
- The roughness does not significantly affect the quantity of altered glass due to rapid solution saturation inside asperities.

**1) Introduction**

The literature dealing with the glass alteration in aqueous media is abundant and covers different fields, such as the safety of the nuclear vitrified wastes, the biogeochemistry (cycles of element), the archeology or the cultural heritage [1–5]. In each case, it is important to understand the alteration processes and to quantify the release of glass elements in the surrounding environment.

Two alteration mechanisms occur in saturated (immersed) conditions: interdiffusion and dissolution. Their rates depend on the glass composition as well as alteration conditions, mainly pH and composition of the altering solution. Interdiffusion consists in an ion exchange between the glass modifier cations (alkalis and/or alkaline-earth elements) and hydrogenated species ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_2O$ ). It leads to the formation of a hydrated layer at the pristine glass interface which is depleted in glass modifiers [6–12]. In parallel, the water can induce the hydrolysis of Si-O-Si covalent bonds leading to the dissolution of the glass matrix [13–16]. An altered layer, corresponding mainly to an amorphous silica phase (containing also insoluble elements such as Al, Zr,...), can be formed either by local hydrolysis / condensation reactions of the hydrated layer [4,17–19] or by interfacial dissolution / precipitation [16,20–23]. Moreover, secondary phase precipitation can occur between released glass species and exogenous elements [24–27].

Solution concentrations of elements released by the alteration allow calculating the mass losses over time and the alteration rate. These calculations involve the reactive surface area of the glass as a key parameter. This surface area is defined as the totality of the surface in contact with the altering medium (solution or gas) and is influenced by the material porosity, roughness and geometry. For weathering experiments, when the glass used is on the monolith form, samples are generally finely polished to remove asperities and scratches. Therefore, the reactive surface area is considered to be the geometric surface area of the sample. Nevertheless, many authors commonly use glass powders. To evaluate the reactive surface area

in this case, it is possible to use geometric considerations where powder grains are considered to be ideal non-porous spheres. Another method is to use adsorption of gaseous molecules and apply BET equations (see details in [28]). The obtained reactive surface area is generally larger than the geometric surface area by a factor between 2 and 3, which is due to non-spherical grains and surface irregularities (e.g. [28-30]). This fact shows that the micro-roughness formed during grinding does not contribute significantly to the reactive surface area. Moreover, micro-roughness could be rapidly dissolved from the early stages of alteration, giving a smooth surface, or small features could be negligible compared to water ingress in the glass [28]. Some other defects can also occur at the surface of the glass, such as scratches or cracks. Their contribution to the global alteration varies as the function of the alteration conditions. Cracks can significantly increase the total reactive surface area, but they are less altered than the external surfaces due to the fast saturation of the local solution [3,31]. It is therefore important to consider an adequate reactive surface area to quantify the glass alteration.

This question applies to the alteration of stained glass windows. Indeed, these ancient glasses, largely present in the great cathedrals of Europe, were essentially made out of sand and terrestrial plant ash (potash) at the Gothic age in Northern Europe and present mainly a Si-K-Ca composition [32–36]. Due to this composition (high modifier ions content), stained glass windows present a low durability and have been easily weathered by climatic and environmental factors [37–41]. In the last few decades, some of these have been restored using a wire brush [42]. This latter can induce a large number of scratches developing an additional reactive surface available to water attack. Moreover, other reasons of asperities presence could result from the micro-organisms activity [34,35,43–45] or surface defects caused by glass elaboration.

Whatever the cause of asperities, during a rain event or in presence of a residual water film, roughness may induce water retention, changing local alteration conditions and potentially, modifying the alteration morphology and/or the alteration rate compared to flat surfaces. Therefore, it is interesting to study the roughness impact on a stained glass window in aqueous medium to determine the morphology of the alteration layer formed, as well as the actual reactive surface to consider in order to quantify the glass alteration. To this end, alteration experiments were conducted in static conditions at near neutral pH with a model medieval-type glass. Samples were prepared with three different initial polishing (smooth, intermediate and very rough). The alteration layer was characterized by Scanning Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM-EDS). Surface roughness evolution was followed by interferometric microscopy. Solutions were sampled and analyzed using Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) to assess the concentration of released glass elements, the mass losses, the alteration rate and the reactive surface area.

## Material and methods

### 2.1) Glass samples preparation

A model glass named SG3 was used for this experiment. Its composition in major elements (Si, Al, K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe and P) was calculated from the average composition of 23 medieval glass samples (named To2, Ev, Op1, Me and SVJ samples in [33], DV, DB, RVF in [46], Ou2b, Ou4b, Ou5a, Ev1b in [47] and 11 medieval samples in [48]). These samples have been selected because they present a low silica content (between 45 and 58 wt.%) and a high K<sub>2</sub>O content (between 12 and 24 wt.%). The theoretical and the actual composition of SG3 are described in Table 1.

The glass was synthesized at the *LDMC* (Laboratoire de Développement des Matrices de Conditionnement, CEA, France). Ultrapure silica, oxides and carbonates were molten together for two hours at 1400°C in a platinum crucible placed in an electric oven. The melted glass was then poured onto a metallic plate and annealed in a graphite crucible at 550°C. The glass barrels were cut into 2.5 x 2.5 x 0.3 cm<sup>3</sup> coupons and both sides were polished using diamond grain up to a quarter of micrometer.

As the aim of this study is to assess the impact of asperities on the alteration, three coupons were used for the experiment and polished with a different grain size. The first coupon, initially polished at ¼ µm, was used as it stands as a smooth surface and is called ‘R-’. The second coupon was polished using a SiC abrasive grinding paper of P800 grade (22 µm grain size) to obtain an intermediate initial roughness, named ‘R’. The third coupon was polished using a SiC abrasive grinding paper of P80 grade (200 µm grain size) to obtain a very high initial roughness and is called ‘R+’. In each case, the two faces were polished. Then, coupons were cut in quarters giving samples of dimensions 1.2 × 0.6 × 0.3 cm<sup>3</sup> and of geometrical surface area 2.7 ± 0.4 cm<sup>2</sup>. One quarter of each roughness was dedicated to initial characterization and the three others to the experiment.

	wt. %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
Theoretical composition	μ (%)	50,5	1,6	18,5	17,0	4,2	1,1	1,2	1,1	3,6	0,2
	σ (%)	4,4	0,7	3,8	3,9	1,9	0,5	0,7	0,6	1,5	0,1
SG3	μ (%)	51,3	1,8	19,2	16,8	4,0	1,0	1,1	1,2	3,8	-
	σ (%)	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	-

Table 1: Theoretical and measured composition (by EDS) for SG3 model glass (in weight percent of oxides - wt.%) elaborated from the average composition of 23 medieval stained glass windows [2,8,25,26]. “μ” are the average and “σ” the standard deviation values. The average model glass composition was measured using SEM-EDS on 10 analyses in the bulk glass on a sample in cross-section.

## 2.2) *Leaching experiments*

Three PTFE reactors were placed in an oven at  $30 \pm 2^\circ \text{C}$ . Each reactor was dedicated to an initial roughness (R-, R and R+) and contained three samples for three alteration time (1, 3 and 6 months) in static conditions. Samples were immersed in horizontal position and laid on the bottom of reactors but they were weekly agitated to homogenize solutions. The initial pH of ultrapure water was about 4.8-5 at room temperature. It was not fixed and the evolution over time was monitored using a Consort® pH-meter combined with a Bioblock Scientific electrode. After alteration, all samples were rinsed with ultrapure water, dried for 1 day in an oven at  $30^\circ\text{C}$  and then stored in a desiccator.

In order to determine the effect of roughness on the development of altered layers, it is important for all other initial parameters to be similar for each reactor (T, pH, S/V ratio). The S/V (surface of glass / volume of solution) ratio had to be similar in every case. Therefore, specific water volume to be introduced into each reactors was determined by hypothetically assessing the initial reactive surface area S of each sample (R-, R and R+). To this end, a preliminary sample characterization before alteration was carried out using microscopic observations of samples in cross-sections (R-, R and R+ at  $t = 0$ ). An image processing allowed to determine a factor  $F_R$  corresponding to the increase of reactive surface area induced by the roughness compared to the geometric surface area (see the details in §3.1). To summarize, the roughness is considered as null for R- and very low for R (at the chosen observation scale), thus the initial reactive surface area is considered as close to the geometric surface area ( $2.7 \pm 0.4 \text{ cm}^2$ ). Samples of R- and R were placed into two reactors filled with 600 mL of ultrapure water and the S/V was  $1.4 \text{ m}^{-1}$ . For R+ samples, that have an approximated initial roughness two times greater than the geometric surface area (see details in §3.1), 1000 mL of ultrapure water were necessary, giving a S/V of  $1.6 \text{ m}^{-1}$ , close to that of the smooth samples. During the experiment, one sample of each initial roughness was removed to be characterized at  $t = 1, 3$  and 6 months. When solid samples were removed, the volume of solution of each reactor was reduced to maintain the initial S/V ratio.

## 2.3) Analytical methods

General state of samples was studied by optical observations using a Leica MZ12 stereomicroscope and a Leica Laborlux 12 Pol optical microscope. Surface roughness was characterized by interferometric microscopy using a Veeco NT1100 associated with a Mirau objective and a CCD camera. The parameter used in this study is Ra which is the average arithmetic surface roughness calculated for an area of  $595 \times$

453  $\mu\text{m}^2$  (vertical resolution of 3 nm). This magnification was chosen to correspond to zones observable by optical and electronic microscopy. This method does not require sample preparation. Then, all samples were observed in surface and in cross-section using electronic microscopy. Surface samples were observed with a Low Vacuum SEM Hitachi TM3030 (15kV) without preparation. One “surface” sample (R- for 6 months of alteration) was coated with a thin film of gold (which, unfortunately, hinders the analysis of phosphorus) to be observed using a second SEM (see below). Samples in cross-section were embedded under vacuum (JeolJFC-1100E) using an Epofix® resin and polished using SiC paper from the P600 grade to P1200 and with diamond powders from 10  $\mu\text{m}$  grain size to  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  diamond grain. They were coated with palladium by vacuum evaporation before SEM-EDS characterizations using a Field emission SEM Jeol JSM-6301F fitted with an EDS Silicon Drift X-Max 80  $\text{mm}^2$  detector and Aztec Advanced-INCA350 analyzer, Oxford Instruments, at 20 kV.

Moreover, aliquots of solution were collected at 1, 4, 7, 14 days and at 1, 2, 3, 5 and 6 months of alteration to determine the elemental concentrations by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) with a Spectro/AMETEK ARCOS instrument. Quantification limits (LQ) were found always lower than 5 ppb for Al, Mg, Fe and lower than 40 ppb for the other elements. Uncertainties on the analyses repeatability ranged from 1 to 4% for most of the elements. After 2 months of alteration, uncertainties on the accuracy are 13% for Si and K. For each time and each reactor, only a few mL of altering solution was sampled in order to minimize the variation of the S/V ratio. Nevertheless, this weak variation was taken into account in further calculations (normalized mass losses calculations). Aliquots were diluted with ultrapure water and acidified with concentrated  $\text{HNO}_3$  (1% v/v). Blanks were collected before the experiment.

## 2) Results

### 3.1) Initial state characterization

One sample of each roughness (R-, R and R+) was used to characterize the initial surface state before alteration (at  $t = 0$ ) in order to design the experiment (i.e. to assess the initial reactive surface) and to compare the surface evolution before and after experiment. For this preliminary study, the initial mean surface roughness  $R_a$  was determined by averaging 10 analysis areas ( $595 \times 453 \mu\text{m}^2$ ) performed on one face of each sample. Average surface roughness is  $8.9 \pm 0.4$  nm for the smooth glass R-,  $375.7 \pm 25.5$  nm for the intermediate roughness sample R, and  $3070 \pm 300$  nm for the roughest sample R+. Standard deviations are small, showing a good homogeneity of the initial roughness on the whole surface.

SEM observations of the cross-sections show that R- and R have both a very smooth surface at this observation scale (Fig. 1a and 1b), whereas R+ presents a very chaotic and cracked surface (Fig. 1c), indicating the mechanical stress induced by the initial rough polishing.

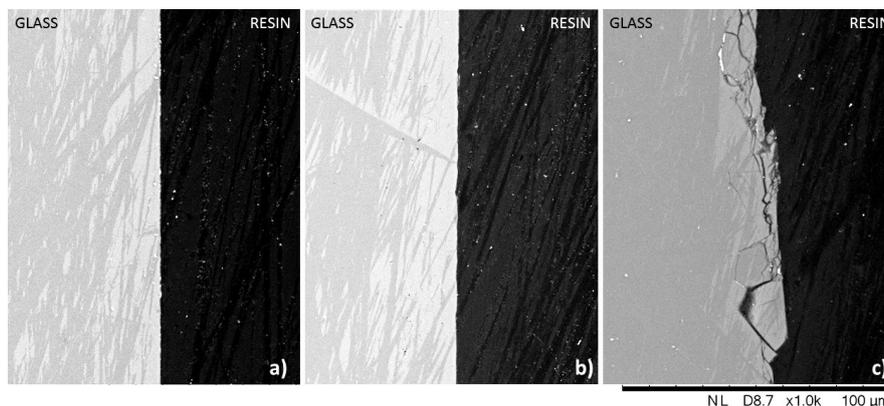


Figure 1: SEM cross-sections images (BSE mode) of samples R- (a), R (b), and R+ (c) before alteration ( $t = 0$ ).

In order to evaluate the reactive surface area  $S$  of each initial sample roughness and set up a similar  $S/V$  ratio for the three reactors, cross-sections images were acquired using a  $\times 1000$  magnification for a global scale in agreement with interferometric microscopy analyses (area of  $595 \times 453 \mu\text{m}^2$ ). A corrective factor  $F_R$  of the geometric surface area ( $S_{geo}$ ) is used by considering the surface increase due to the roughness:

$$S = S_{geo} \times F_R \quad (1)$$

If the surface is considered as smooth,  $F_R$  is equal to 1 and the reactive surface area is equal to the geometric surface area. In the case of a rough sample, the corrective factor must be taken into account due to the additional reactive surface area developed by the roughness. The R- sample (smooth at this observation scale, Fig. 1a) and the intermediate R sample (also smooth at this scale, Fig. 1b) are considered to have a  $F_R$  factor of 1 and their reactive surface area is thus equal to their geometric surface area ( $2.7 \pm 0.4 \text{ cm}^2$ ). To determine the  $F_R$  factor for R+, SEM images in cross-section were processed with Histolab® software. A line representing the ideal flat surface from a point A to B was plotted and its length (LD) was measured. Then, manually, the boundary of the real surface from A to B, following cracks and holes, was drawn and the total length (LR) was also measured. The corrective factor  $F_R$  corresponds to the ratio between the real length LR and the ideal line LD without asperities. This operation was repeated on 15 SEM images. The average factor  $F_R$  was  $2.0 \pm 0.5$ , so the approximate initial reactive surface area of R+ was  $5.4 \pm 1.6 \text{ cm}^2$ .

### 3.2) Surface evolution

#### 3.2.1) R- evolution

At  $t = 1$  month of alteration, a multitude of alveoli are spread over R- entire surface with very thin cracks inside them (Fig. 2a and 2b). These alveoli appear on the near surface, but the largest ones are deeper and form micro-pits (Fig. 2a and 2b). At this alteration time, no altered layer is observed using SEM (Table 2). At  $t = 3$  months, highly iridescent zones appear (Fig. 3a). Cracks inside the honeycomb pattern surface do not follow the alveoli outlines but rather cut them in their center (Fig. 3b). These cracks are still weakly developed and interconnected at this time. For both sides, the cross-section images highlights a continuous alteration layer with a thickness varying from 3 to 5  $\mu\text{m}$  (Fig. 3c, Table 2).

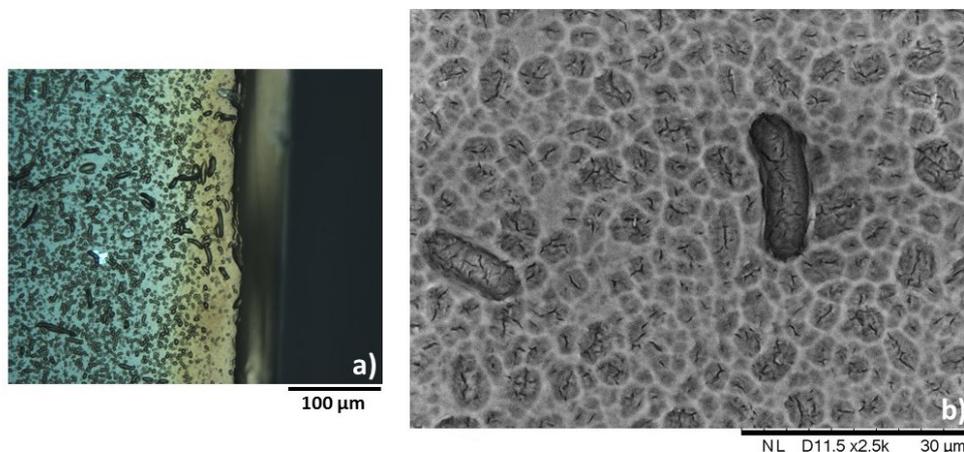


Figure 2: Optical microscopy (a) and SEM (BSE mode) (b) images of pitting at the surface of sample R- after 1 month of alteration.

At  $t = 6$  months, the alteration layer undergoes a consequent loss of material (Fig. 3d). The surface has significantly evolved with the development of a large crack network (Fig. 3e). SEM observations show that the density of the crack network varies depending on the location. In the iridescent zones, cracks have a lower density than in the non-iridescent zones. The alveolar pattern is still present but barely discernible due to cracks and desquamation of a very thin film on upper surface of the altered layer (Fig. 3e). This latter is composed of several superimposed sublayers (Fig. 3f) not adherent to each other and separated by fractures parallel to the surface. The maximum alteration thickness is 13.5  $\mu\text{m}$  (Table 2) and corresponds to the areas where the entire altered layer remains. The sublayers have different thicknesses from 0.5  $\mu\text{m}$  (very thin film at the upper surface) to 5  $\mu\text{m}$  (deepest sublayer). In some zones, a part of the altered layer is detaching or already lost (Fig. 3f). However, loss of scale did not occur at the interface between the alteration and the pristine glass, but rather between the upper altered zone (about 10  $\mu\text{m}$  thick) and the deepest sublayer that remain adherent to the pristine glass (Fig. 3f, the arrow).

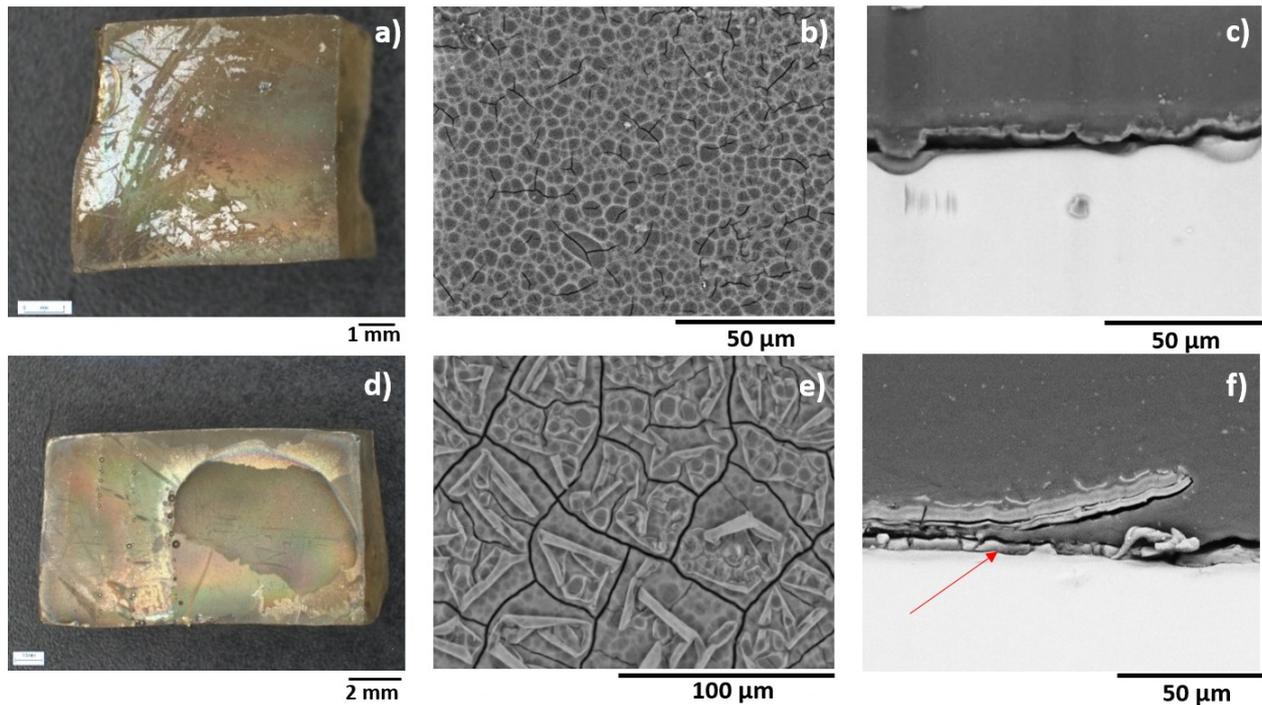


Figure 3: Optical microscopy samples images (a, d), SEM (BSE mode) images of surface (b, e) and cross-section (c, f) documenting the R- evolution after 3 months (a, b, c) and 6 months of alteration (d, e, f). The arrow points out the deepest sublayer.

### 3.2.2) R evolution

For R, at  $t = 1$  month, surface images show that some grooves have developed which can correspond to dissolved scratches (Fig. 4b). Only the deepest ones are observable on cross-sections (Fig. 4c). No visible altered layer can be seen at the micrometric scale (Table 2, Fig. 4c). At  $t = 3$  months, a crack network was formed and a continuous altered layer from 4 to 7  $\mu\text{m}$  thick is present (Table 2). This layer has the same morphology as R-. The alveolar pattern is discernible on the altered layer surface. At  $t = 6$  months, similar to R-, a large part of the altered layer is lost by scaling (Fig. 4d). Different zones seem to correspond to different alteration stages (Fig. 4d and 4e). The cross-section observation shows that the altered layer has a maximal thickness of 15  $\mu\text{m}$  and consists of sublayers as R- samples (Fig. 4f, Table 2).

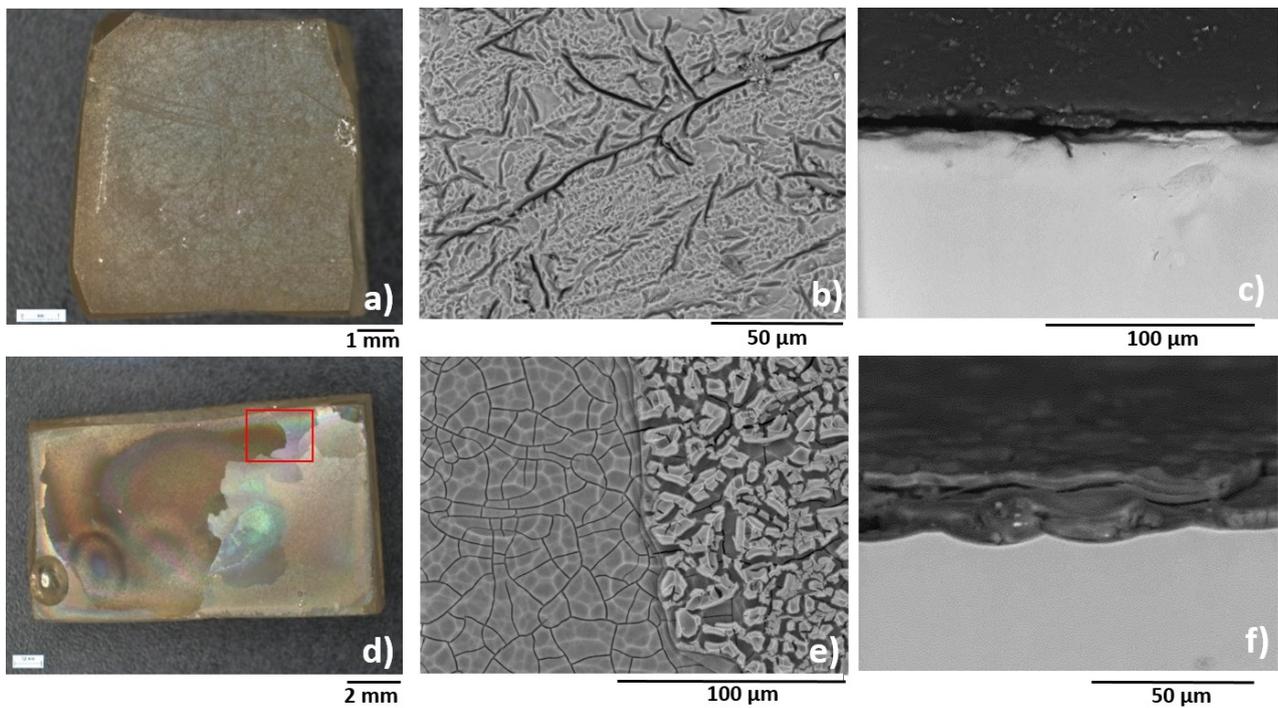


Figure 4: Optical microscopy samples images (a, d), SEM (BSE mode) images of surface (b, e) and cross-section (c, f) documenting the R evolution after 1 month (a, b, c) and 6 months of alteration (d, e, f). The square presents the interface between two sublayers (on (e)).

### 3.2.3) R+ evolution

The behavior of R+ samples differ from R- and R samples. At  $t = 1$  month, many large grooves have appeared, observable in surface but also on cross-sections (Fig. 5b and 5c). The same alveolar pattern as R- and R seems to be present but is barely discernable due to the important roughness. At  $t = 3$  months, some cracks have developed. They are very thin, not very dense and are mainly visible inside the grooves. The altered layer is 1 to 2  $\mu\text{m}$  thick, depending on the asperities (Table 2). At  $t = 6$  months, unlike R- and R, no scaling can be observed on the sample surface (Fig. 5d). Cracks have developed over the entire surface but the network is highly heterogeneous (Fig. 5e). The cross-section observation shows that asperities have developed very deeply inside the pristine glass. The altered layer is thick and morphologically heterogeneous (Fig. 5f). Its thickness greatly varies between 6 and 28  $\mu\text{m}$ , depending on

the areas (flat surfaces, craters or grooves) (Table 2).

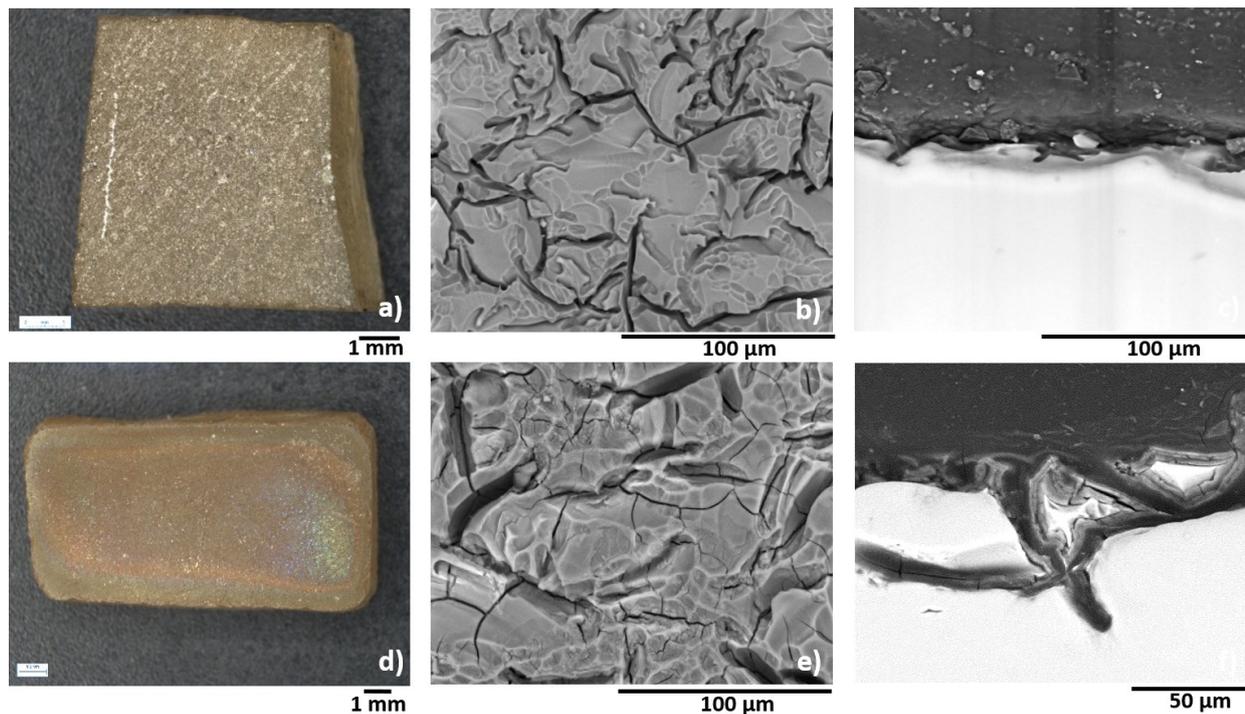


Figure 5: Optical microscopy samples images (a, d), SEM (BSE mode) images of surface (b, e) and cross-section (c, f) documenting the R+ evolution after 1 month (a, b, c) and 6 months of alteration (d, e, f).

t (months)	R- ( $\mu\text{m}$ )	R ( $\mu\text{m}$ )	R+ ( $\mu\text{m}$ )
1	0	0	0
3	3-5	4-7	1-2
6	13.5	15	6-28

Table 2: Alteration layer thickness (in  $\mu\text{m}$ ) for R-, R and R+. At  $t = 6$  months, the values correspond to the maximum thickness for zones not affected by scaling for R- and R. Before 1 month of alteration, no altered layer (thicker than  $0.1 \mu\text{m}$ ) is observed with the SEM.

### 3.3) Chemical composition of the alteration layer by SEM-EDS

Pristine glass (PG) is mainly composed of 51.3 wt.% of  $\text{SiO}_2$ , 19.2 % of  $\text{K}_2\text{O}$  and 16.8 % of  $\text{CaO}$  (Table 1). Measurements on surface of R- altered layer at 6 months were carried out on 2 different sublayers (Fig. 6, zones 1 and 2, respectively). These two zones present a significant difference in composition. The upper detaching sublayer (zone 1) is composed of  $63.8 \pm 0.6$  % of  $\text{SiO}_2$ ,  $2.7 \pm 0.2$  % of  $\text{K}_2\text{O}$  and  $7.2 \pm 0.4$  % of  $\text{CaO}$ , whereas the zone 2 (the lacuna) is composed of  $62.1 \pm 0.5$  % of  $\text{SiO}_2$ ,  $9.7 \pm 0.4$  % of  $\text{K}_2\text{O}$  and  $11.4 \pm 0.4$  % of  $\text{CaO}$  (Table 3).  $\text{SiO}_2$  does not vary significantly between both zones, but K and Ca are more depleted in the upper layer than in the lacuna. Others measurements were carried out in cross-

sections and no composition heterogeneities (secondary phases, lamellae [49,50]) were found. The chemical composition of R+ altered layer was analyzed in cross-section (23 analyses in total). The alteration layer of this sample is much more heterogeneous than in the case of R- and presents important compositional differences depending on the areas (Table 3). Several zones located inside the asperities are highly enriched with iron, manganese or calcium (up to 16.4% FeO and 24.0 % MnO) indicating the presence of precipitated secondary phases.

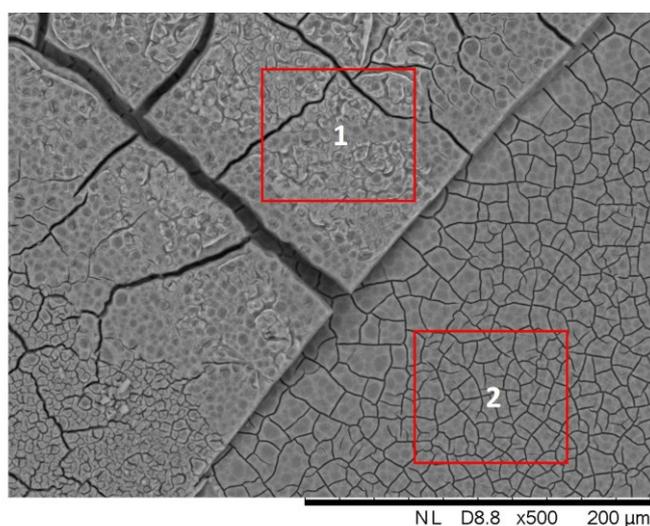


Figure 6: SEM images (BSE mode) of the R- surface after 6 months of alteration and location of the zones analyzed by EDS. 15 analyses were performed on the zone 1 (upper layer) and 11 analyses on the zone 2 (inner layer).

Sample	Wt.%	n	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
R- zone 1	μ	15	63.8	14.7	2.7	7.2	0.1	1.2	n.d.	2.1	8.3
	σ		± 0.6	± 0.4	± 0.2	± 0.4	± 0.1	± 0.1	n.d.	± 0.2	± 0.7
R- zone 2	μ	11	62.1	8.5	9.7	11.4	0.4	2.2	n.d.	1.5	4.2
	σ		± 0.5	± 0.3	± 0.4	± 0.4	± 0.1	± 0.1	n.d.	± 0.1	± 0.2
R+	μ	23	57.1	10.4	6.4	11.1	0.8	1.7	2.1	4.1	6.3
	σ		± 8.4	± 2.8	± 2.8	± 2.8	± 0.3	± 0.7	± 0.6	± 5.8	± 4.6

Table 3: Mean elementary composition (μ) and standard deviation (σ) (in wt. %) of the alteration layer of R- and R+. ‘R- zone 1’ to the upper sublayer and ‘R- zone 2’ to the newly exposed zone (see Fig. 6). ‘n’ represents the number of analyses.

### 3.4) Evolution of the roughness

After each alteration time (1, 3 and 6 months), 15 measurements of average surface roughness were carried out on each face of every sample, except for R- and R samples at  $t = 6$  months which were not flipped in order to not detach the very fragile alteration layer. For R-, the surface roughness  $R_a$  is  $0.009 \pm 0.001 \mu\text{m}$  before alteration ( $t = 0$ ) and increases to  $0.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$  after  $t = 1$  month, to  $0.7 \pm 0.1 \mu\text{m}$  after 3 months and to  $1.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$  after  $t = 6$  months (Table 4). For newly exposed areas (due to a significant loss of material), the roughness is  $0.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$ , higher than the initial smooth roughness at  $t = 0$ . For an iridescent zone the average surface roughness is  $1.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ , lower than for zones close to flake-off, but higher than for newly exposed zones. For R, the initial roughness is  $0.40 \pm 0.02 \mu\text{m}$  and increases to  $1.1 \pm 0.2 \mu\text{m}$  after 1 month and to  $1.4 \pm 0.3 \mu\text{m}$  after 3 months (Table 4). At 6 months, the altered zone, still attached to the glass but close to flaking, has a roughness of  $2.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ , equal to the value of R- at the same alteration time. The newly exposed part, due to scaling, has a roughness value of  $1.4 \pm 0.1 \mu\text{m}$ , thus higher than the initial roughness. For R+, the average surface roughness is  $3.1 \pm 0.3 \mu\text{m}$  before alteration and greatly increases during the first month of alteration up to  $5.8 \pm 1.3 \mu\text{m}$  (Table 4). Then, it decreases and stabilizes to  $3.7 \pm 0.4 \mu\text{m}$  after 3 months and  $4.1 \pm 0.2$  after 6 months. This value is homogeneous over the entire surface of the sample since there is no scaling of the altered layer.

t (months)	R- ( $\mu\text{m}$ )	R ( $\mu\text{m}$ )	R+ ( $\mu\text{m}$ )
0	$0.009 \pm 0.001$	$0.38 \pm 0.02$	$3.1 \pm 0.3$
1	$0.5 \pm 0.1$	$1.1 \pm 0.2$	$5.8 \pm 1.3$
3	$0.7 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.3$	$3.7 \pm 0.4$
6 (flake)	$1.8 \pm 0.2$	$2.0 \pm 0.2$	$4.1 \pm 0.2$
6 (new)	$0.9 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.1$	-
6 (iridescent)	$1.2 \pm 0.1$	-	-

Table 4: Evolution of the mean surface roughness using parameter  $R_a$  (in  $\mu\text{m}$ ) measured by interferometric microscopy. ‘6 (flake)’ corresponds to the upper zone close to flake off, ‘6 (new)’ to the newly exposed zone after scaling and ‘6 (iridescent)’ to an iridescent zone.

### 3.5) Solution analyses

The pH was followed at each sampling time and increases similarly for each reactor. Between 1 day and 6 months, it evolves from 6.0 to 7.3 for R-, from 5.9 to 7.5 for R and from 5.9 to 6.9 for R+ (values are given  $\pm 0.1$ ) (Table 5). From concentrations measured by ICP-AES (given in Supplementary Material A1), normalized mass losses for each glass element  $i$  ( $NL_i$  in  $\text{g}/\text{m}^2$ ) were calculated:

$$NL_i = \frac{[i] \times V}{S \times x_i} \quad (2)$$

With  $[i]$  the solution concentration of element  $i$ ,  $V$  the volume of the reactor,  $S$  the reactive surface area and  $x_i$  the mass fraction of element  $i$  in the glass.

For R-, dissolution is congruent since all elements display similar normalized mass losses ( $NL_i$ ) and release rates, except for iron and aluminum which are very insoluble and tend to form oxides and to be retained inside the alteration layer (Fig. 7a, Table 5). R and R+ also present congruent dissolution (Table 5).

The comparison of  $NL_{Si}$  for R-, R and R+ is shown in Fig. 7b. Here, it is firstly considered that the reactive surface area  $S$  in the  $S/V$  ratio is equal to  $S_{geo}$  for all samples, i.e. that the corrective factor  $F_R$  is not considered here. This comparison shows that  $NL_{Si}$  for R and R+ (which are both equal) are slightly higher than R- (Fig. 7b, Table 5). This can be explained by a higher reactive surface area of R+ and R compared to R-, which requires the correction using the factor  $F_R$  in the  $NL(Si)$  calculations. This can be also explained by a difference of experimental conditions (higher volume of solution of R+ reactor, see discussion). For R-, R and R+, the dissolution rate is constant until 30 days and tends to drop after 60 days. Even if the Si concentration in solution is far from the equilibrium with amorphous silica ( $K_{SiO_2am} = 10^{-2.7}$ , [51]), its increase can induce a drop in the dissolution rate due to the chemical affinity. To assess this saturation effect, theoretical  $NL_{Si}$  were calculated by considering the saturation of Si in solution with respect to the amorphous silica phase (Eq. 3).

$$NL = r \times t = r_0 \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \times t \quad (3)$$

With  $r$  the dissolution rate,  $t$  the time,  $r_0$  the initial dissolution rate,  $Q$  the ionic product of Si in solution ( $[H_4SiO_4]$ ) and  $K$  the equilibrium constant of the amorphous silica ( $K_{SiO_2(am)}$ ).

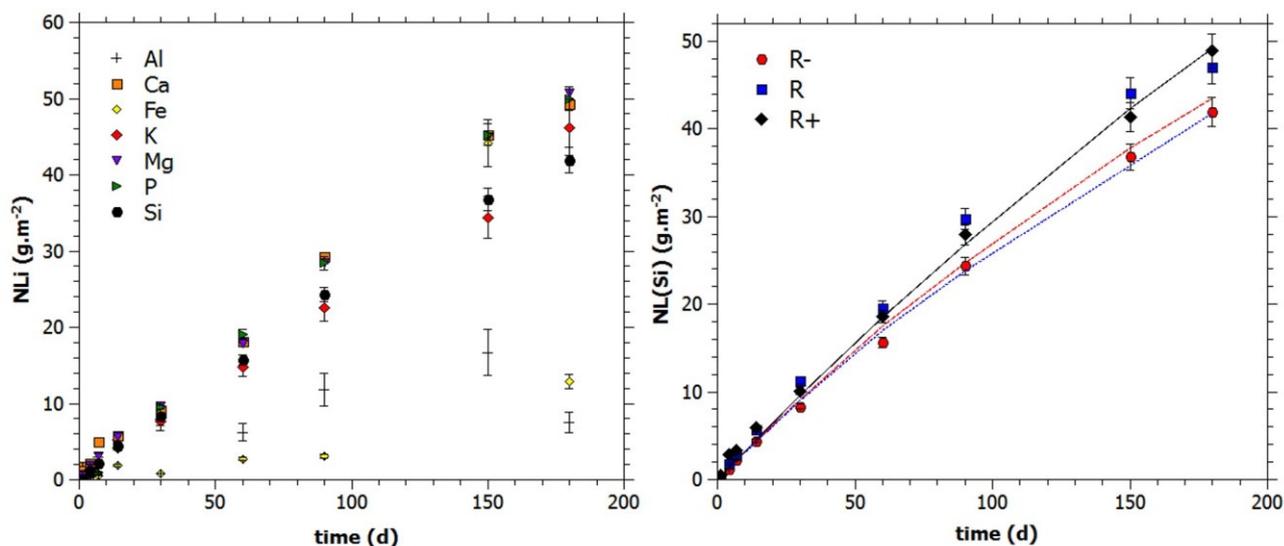


Figure 7: Temporal evolution of normalized mass losses (NLI) (in  $\text{g}/\text{m}^2$ ) for the R- experiment (a) and comparison of NL(Si) of the three samples R-, R and R+ (b), considering that S is equal to the geometric surface area ( $S_{\text{geo}}$ ). The full line corresponds to a constant initial dissolution rate and the two dotted lines to the theoretical Si mass losses for R- and R+.

It is considered that the initial dissolution rate  $r_0$  is identical for the three types of roughness and is equal to  $0.32 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  (R- initial dissolution rate during the first month). Indeed, even if the pH evolves inside asperities, Sterpenich (1998) [52] shows that the pH-dependence of dissolution is very low for medieval glasses. By using the dissolution law (Eq. (3)), theoretical  $\text{NL}_{\text{Si}}(\text{R-})$  are consistent with the experimental data from 1 to 180 days (Fig. 7b). For R, theoretical  $\text{NL}_{\text{Si}}(\text{R})$  are always lower than the experimental one and are similar to the theoretical  $\text{NL}_{\text{Si}}(\text{R-})$ . For R+, theoretical Si mass losses are higher than the experimental values up to 30 days. After this weathering time, theoretical  $\text{NL}_{\text{Si}}(\text{R+})$  are in agreement with the experimental values.

Sample	t (d)	S <sub>geo</sub> (cm <sup>2</sup> )	V (L)	pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
R-	1	8.1	0.600	6.0	1.5	1.8	0.2	0.2	0.6	0.0	0.2
	4	8.1	0.598	6.7	1.7	2.1	0.3	1.3	1.9	0.4	1.2
	7	8.1	0.596	6.2	3.0	4.9	0.6	2.1	3.1	1.0	2.2
	14	8.1	0.594	6.1	5.2	5.8	1.9	4.2	5.6	4.4	4.4
	30	8.1	0.592	7.0	7.9	9.1	0.8	7.7	9.7	9.5	8.3
	60	5.4	0.400	7.1	6.2	18.1	2.7	14.7	17.8	19.1	15.7
	90	5.4	0.398	7.9	11.8	29.2	3.1	22.6	28.5	28.4	24.3
	150	2.7	0.200	7.3	16.7	45.2	44.2	34.4	45.0	45.3	36.8
	180	2.7	0.198	7.3	7.5	49.3	12.9	46.2	50.8	50.0	41.9
R	1	8.1	0.600	5.9	0.0	0.7	0.4	0.4	0.7	0.0	0.3
	4	8.1	0.598	6.9	1.8	3.4	0.7	2.0	2.7	1.9	1.8
	7	8.1	0.596	6.7	2.7	5.1	0.5	2.8	3.7	2.7	2.9
	14	8.1	0.594	7.0	5.9	7.1	2.0	5.7	7.2	6.1	5.7
	30	8.1	0.592	7.3	8.3	12.4	0.4	10.8	13.2	12.9	11.3
	60	5.4	0.400	7.3	3.2	23.5	0.0	18.9	21.0	20.8	19.5
	90	5.4	0.398	7.5	7.7	35.4	3.2	29.1	36.4	35.0	29.8
	150	2.7	0.200	7.1	25.6	58.9	31.6	43.4	55.8	54.6	44.1
	180	2.7	0.198	7.5	5.0	56.5	5.5	52.9	57.4	54.6	47.0
R+	1	8.1	1.000	5.9	2.4	4.2	0.7	0.0	0.9	0.0	0.4
	4	8.1	0.998	7.2	5.1	6.0	0.6	2.2	2.8	0.9	2.8
	7	8.1	0.996	5.6	4.2	4.0	1.1	3.0	4.3	3.0	3.3
	14	8.1	0.994	7.2	7.5	6.8	2.5	5.3	6.8	5.0	5.9
	30	8.1	0.992	7.8	11.6	10.7	0.8	8.8	11.0	10.7	10.1
	60	5.4	0.666	7.3	7.2	21.0	0.0	16.7	17.1	16.2	18.6
	90	5.4	0.664	6.7	21.1	32.1	3.5	24.7	31.6	32.0	27.9
	150	2.7	0.330	7.1	21.8	49.6	17.6	37.5	48.4	50.8	41.3
	180	2.7	0.331	6.9	12.8	55.5	4.0	55.2	57.4	57.8	48.9

Table 5: Normalized mass loss values (N<sub>Li</sub> in g/m<sup>2</sup>) of R-, R and R+ as a function of time. ‘S<sub>geo</sub>’ corresponds to the geometric surface area of the three samples placed in reactors (note that 1 sample is removed at t = 1 months and t = 3 months).

#### 4) Discussion

##### 4.1) Impact of the initial roughness on the alteration morphology

Sample characterization highlights a very different evolution of the roughest samples (R+) compared to the smoothest samples (R- and R) and a strong impact of surface defects on the alteration morphology. The aqueous alteration of smooth samples begins with the congruent dissolution of glass initiated by an interdiffusion process that weakens the glass surface and causes the hydrolysis of the silica network. This appears locally as an alveolar pattern with very thin cracks crossing their center and micro-pitting in the pristine glass for the largest alveoli (Fig. 2a and 2b). Interdiffusion seems to begin in central zones of alveoli as micro-crack network strictly never follows the alveoli outlines. These outlines are not weak points or rupture areas, contrary to their centers (Fig. 3b and 4e). This particular pattern is also described in other studies on potash-lime silicate glass. In aqueous environments (river and seawater), Palomar et al. [53] have observed a similar local micro-pitting, but not the coalescent alveolar pattern. In atmospheric conditions, Gentaz et al. [54] have also seen an alveolar pattern on lacunae surface (bare zone due to scale loss).

After 3 months, a substantial alteration layer is formed. It is composed of sublayers separated by parallel fractures that are increased by drying and resin withdrawal of embedded samples. The altered layer can flake off and scales are not detached at the interface with the pristine glass, but rather at the deepest sublayer level (Fig. 3f). Furthermore, EDS analyses highlight a concentration gradient of modifier cations in the altered layer with the deepest sublayer less depleted than the upper surface. Therefore, the bare zone is already altered, but remains at an earlier stage of alteration than the upper unscaled altered layer. It is possible that this gradient plays on the mechanical strength of sublayers and causes the division and the departure of flakes above a certain alteration threshold. It can also be assumed that the deepest sublayer remains in place thanks to a mechanical resistance conferred by the pristine glass underneath. Finally, the alveolar pattern, visible during the first stages of weathering, is still observable on the altered layer surface. Presence of this pattern from an early alteration time, and the persistence of its footprint at the surface of the thick alteration layer suggests that the altered layer is formed by hydrolysis/condensation reactions that induce a local reorganization of the silica network and not by dissolution and re-precipitation that would lead to the loss of this pattern.

R+ behaves differently because of its high initial roughness. The alveolar pattern is difficult to observe due to the high roughness. Samples present many grooves which are dissolved scratches initially created by the polishing protocol to create roughness. These grooves are different from cracks. Scratches (and cavities) induce water retention and local alteration conditions different from the bulk solution.

The interdiffusion lead to the increase of pH and in the end favor the dissolution with regard to interdiffusion, creating the dissolution of scratches and in a general way the hollowing of the asperities.

Furthermore, the drying of the samples also affects the morphology of the alteration layer. For smooth samples, perpendicular cracks within the altered layer appear or are increased by the drying. The study of this effect is important as drying periods occur during the weathering of stained glass windows in atmospheric conditions and the resulting crack network is suspected to favor the water circulation up to the pristine glass [55]. Pattern of the perpendicular crack network is very similar to the cracking of an arid soil with their well-known polygonal cells. Hirobe et al. [56] explained that, regardless the material, the crack pattern is always conserved and therefore certainly governed by a common mechanism. A lot of studies in this field show that features of the crack network depend on many factors, such as temperature of drying, drying rate, water content and material density [56–60]. They showed that the initial water content increases the fissures area (number, length and aperture) [57,60]. For glass, the water content of the altered layer is linked to the degree of alteration (hydration and ion exchange) and varies as a function of depth. Mechanical constraints have a major impact on the crack network density and repartition. For the glass used in this study, in contact with air during the drying, the upper alteration layer surface is free to deform and scales display large fractures, corresponding to the location of scale rupture point (Fig. 6). On the contrary, the surface below that appears after the loss of a flake, displays a denser network (Fig. 6). This is possibly caused by stronger stresses in depth due to the pristine glass underneath and the upper altered layer above. Moreover, laboratory experiments performed by some authors [56,58] have highlighted the influence of the material thickness on the crack network density and have proved that the thinner the layer, the denser the crack network. If this trend is applied to the altered layer of a glass, large rupture cracks on the flakes are created at the scale of the altered layer (as if sublayers behaved as only one thick layer flaking off) and the thin and dense cracks are created at the scale of one sublayer, whose thickness varies from 0.5 to 5  $\mu\text{m}$ . Therefore, cracking of the altered layer is a complex mechanism that is influenced by its water content, its thickness and the mechanical stresses. Here, the density of cracks increases with depth, contrary to the water content, which indicates that the predominant parameters of the crack network development are the mechanical constraints and the sublayer thickness, rather than the water content, even though it can increase vertical stresses.

#### 4.2) Evolution of the roughness

The surface roughness is modified by the drying. This is confirmed by Donzel et al. [61] that have measured the roughness on wet or dry altered nuclear glass samples and shown that the dried samples have a greater roughness than the wet ones, due to the shrinkage involved by dehydration. However, the evolution of the surface roughness is also linked to the evolution of the altered layer morphology. For smooth samples (R- and R), the average surface roughness linearly increases, as the glass alteration progresses, until a maximal threshold of textural development. Moreover, the newly exposed glass (by a

loss of scale) has a mean surface roughness lower than the upper surface, but higher than the initial pristine glass (at  $t = 0$ ). This can be explained firstly by the alteration degree, as the newly exposed zone is already altered (not pristine), but at an earlier stage than the upper zone due to the gradient (EDS analyses in Table 3). Secondly, the deep sublayer, before scaling, was stressed by the upper altered layer and cannot have the same textural development. For rough samples R+, during the first stage of alteration, the surface totally evolves: splinters created by the polishing are detached and cracks are widened and extended since they are privileged dissolution zones. The roughness values are much higher than the non-altered sample, reach a maximum after 1 month of alteration and then stabilize. Therefore, the alteration first leads to an increase in roughness by digging the asperities, and then to a stabilization of the textural development, a homogenization of the surface. Gentaz et al. [55] have studied the alteration of a model glass (with a medieval-type composition close to SG3) in atmospheric conditions. For initially smooth samples ( $R_a = 14$  nm, similar to R- in this study), the measured roughness at 6 months is  $0.50 \mu\text{m}$  for scales and  $0.32 \mu\text{m}$  for newly exposed zones. The average roughness is thus lower at 6 months than in this study since under atmospheric conditions samples have a shorter contact time with water. However, for a long alteration time, the authors highlighted that the roughness was stabilized, with  $R_a$  values of  $1.6 \pm 0.3 \mu\text{m}$  (after 3 years) and  $1.7 \pm 0.5 \mu\text{m}$  (after 4 years), which is close to the threshold values determined before the scaling ( $R_a = 1.8$  and  $2.0 \mu\text{m}$  for R- and R samples, respectively). It is thus possible that, for a given glass composition and given alteration conditions (mainly in terms of pH), there is a maximum roughness value and a stabilization threshold where the altered layer surface reach a maximum textural development.

#### 4.3) Link between roughness and reactive surface area

One of the aims of this study was to link the reactive surface area of rough samples with their roughness. The determination of the reactive surface area from solid characterization becomes tricky after 1 month of alteration. Indeed, when the altered layer is formed, the measured surface roughness using interferometric microscopy is no longer that of the reactive interface but that of the altered layer surface. However, the reactive surface area can be deduced from solution analyses using Eq. (2) since the reactive surface area ( $S$ ) is a considered parameter in the calculation of  $NLi$ .

The comparison of Si normalized mass losses (Fig. 7b) by considering that the reactive surface area used was the geometric surface area ( $S_{\text{geo}}$ ) shows differences for the three roughness types. By assuming that the dissolution rate and the  $NLi_{\text{Si}}$  are similar for R-, R and R+, it is possible to calculate a new roughness corrective factor, called here  $F_S$ , which is equivalent to corrective factor  $F_R$  (Eq. (1)) but determined with another method (Fig. 8):

$$\frac{[Si]_{R-} V_{R-}}{S_{geo} x_{Si}} = \frac{[Si]_{R+} V_{R+}}{F_s S_{geo} x_{Si}}$$

This relation leads to:

$$F_s = \frac{[Si]_{R+} V_{R+}}{[Si]_{R-} V_{R-}} \quad \text{Eq. 4}$$

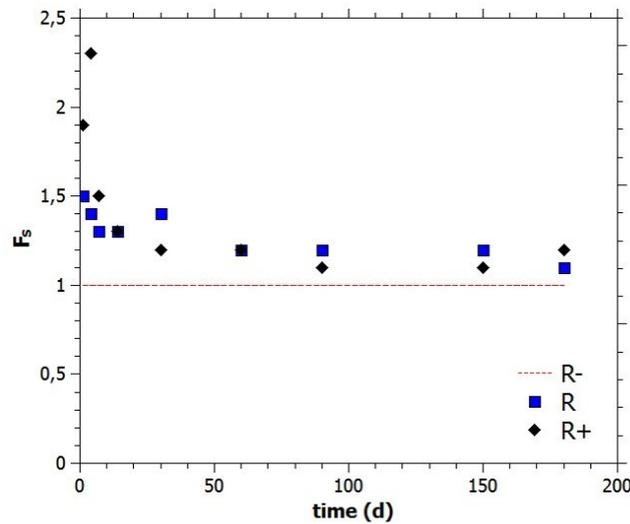


Figure 8: Factor of reactive surface  $F_s$  as a function of time normalized by R-, considering that the R-reactive surface is equal to the geometric surface and its variation is negligible.

During the first days,  $F_s$  (R+) is around 2 (Fig. 8), which means that the reactive surface area is twice the geometric surface area, in agreement with  $F_R$  (see §3.1) that was considered for the calculation of S/V to set up the experiment.  $F_s$  (R) is around 1.5, higher than what was initially considered (i.e. close to geometrical surface area). Moreover, Fig. 7b shows that the rate of dissolution is constant from 0 to 30 days and thus that no saturation effect occurs during this period. Therefore, differences of mass losses can be attributed to a difference of reactive surface due to the roughness.

Then,  $F_s$  decreases very quickly and stabilizes (around 1.1 and 1.2 between 30 and 60 days), similarly for R and R+ (Fig. 8). In parallel, after 30 days, the dissolution rate slightly drops (Fig. 7b). As the volume of solution was different for R- and R compared to R+, theoretical  $NL_{Si}$  were calculated by considering a chemical affinity term (Eq. (3), Fig. 7b). After the rate drop, calculated  $NL_{Si}$  for R+ are in agreement with the experimental values, which indicates that after this alteration time, higher mass losses are due to a lower drop in the dissolution rate as R+ has been immersed in a larger volume of solution. This shows that after 30 days of experiment, the additional reactive surface of R+ developed by the roughness does not significantly contribute to the alteration of the glass. However, this result is not fully confirmed for R as its experimental mass losses, after 30 days, remains higher than the calculated  $NL_{Si}(R)$ .

This may suggest that the additional reactive surface area increases the glass alteration. In any case, the initial roughness has a limited impact on the reactive surface area (an increase by 10-20 %). This can be caused by the low contribution of asperities to the global alteration. This is in contradiction with Dussossoy et al. [62] who have measured that the apparent alteration rate of nuclear glasses is very dependent on the initial roughness of the samples. The difference of normalized mass losses for boron ( $NL_B$ ) was  $9 \text{ g.m}^{-2}$  between rough samples (polishing at P220) and smooth samples after 1 month of experiment. In this study, the difference for  $NL_{Si}$  between R- and R+ is only of  $1.8 \text{ g.m}^{-2}$  for the same alteration time (1 month). This low contribution of asperities can be explained by the solution saturation. Indeed, experiments in [62] were performed in dynamic conditions. In this study, they were performed in static conditions and, even if Si concentrations in solution are far from the saturation with respect to amorphous silica, an altered layer developed after 1 month. This observation highlights the influence of local saturation conditions at the scale of an interfacial film of water on the glass surface that are different from the bulk solution but in constant diffusive exchange with it [21,23,63]. This effect is enhanced in the asperities as they favor water retention, which decreases the mixing with the bulk solution. This leads to a drop in the alteration rate and the reactive surface area will tend to be similar to the geometric surface area. These results are consistent with studies on the contribution of cracks to the global alteration of archeological or nuclear glasses [3,64,65]. Due to the rapid saturation in confined medium, the cracks are less altered than the surface. j

#### 4.4) Summary of stained glass alteration mechanisms in aqueous conditions depending on roughness

The first step of the alteration of smooth samples in static condition in ultrapure water begins with interdiffusion that initiates the dissolution. These processes form a coalescent alveolar pattern (Fig. 9a-1) containing micro-cracks highlighting the mechanical constraints due to the replacement of species (modifier cations) by lighter species (hydrogenated species). The interdiffusion weakens the silica network, which leads to its hydrolysis and the release of glass elements in solution. Then, the second step is the formation of an altered layer after 1 month of alteration. The conservation of the alveolar pattern footprint on the upper surface of the alteration layer indicates that there is a very local network reorganization through local hydrolysis / condensation (Fig. 9a-2). The alteration layer is continuous, homogeneous and divided in sublayers (Fig. 9a-2). The third step is material loss due to the scaling of the upper sublayers, which are detaching not at the pristine glass interface, but along deep sublayers (Fig. 9a-3). This scaling occurs in solution, but increases with the drying of samples. Moreover, drying induces

the formation of desiccation cracks perpendicular to the surface, with a more or less dense network that mainly depends on mechanical constraints and sublayers thickness (Fig. 9a-3).

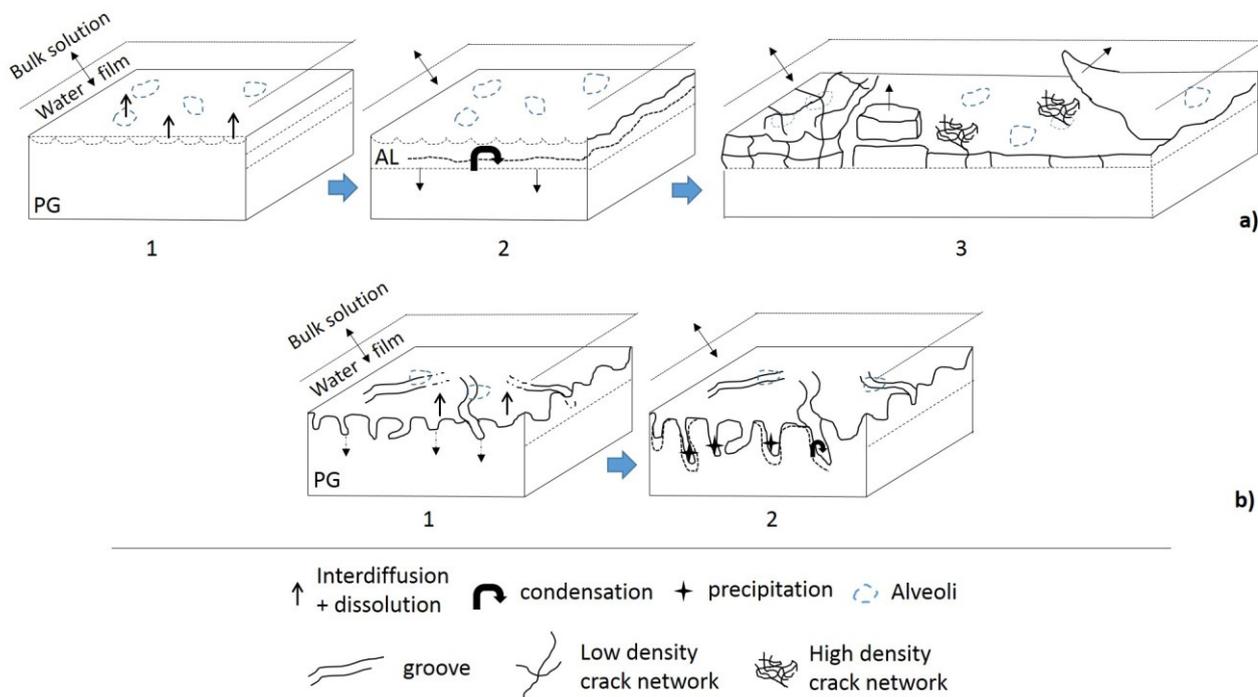


Figure 9: Schematic evolution of smooth sample (R-) (a) and very rough sample (R+) (b). ‘AL’ means Altered Layer and ‘PG’ Pristine Glass.

For rough samples, alteration also begins with concomitant interdiffusion and dissolution. This leads to an important increase of surface defects (polishing scratches) by dissolution due to local increase of the solution pH (due to the protons consumption by the interdiffusion) (Fig. 9b-1) and thus a great increase of the surface roughness. Then, in asperities, silicon saturation in solution leads to a drop of the dissolution rate and to the formation of an alteration layer by local hydrolysis / condensation reactions (Fig. 9b-2). Some secondary phases rich in calcium, manganese and iron form as well, due to local thermodynamic equilibrium and a low exchange with the bulk solution. Consequently, the development of the alteration layer is heterogeneous in composition and in thickness, influenced by the initial geometry (Fig. 9b-2). This discontinuity does not allow the altered layer to flake off.

Whatever the initial cause of the surface roughness on a glass (biological activity or artificial defects), it greatly influences the alteration morphology but in a lesser extent the reactive surface. This study was conducted in immersed condition and the trends and mechanisms determined can help understanding the alteration of ancient stained glasses. During rainfall events, the water is renewed on the surface, favoring the congruent dissolution. If surface defects are present, they are widened by dissolution in the

early stages of alteration. The water is then retained in the asperities and will very quickly saturate in elements released by the glass. This process may also apply in unsaturated conditions as local defects can favor the condensation of droplets and produce the same alteration mechanisms.

### **5) Conclusion**

The aim of the study was to determine the impact of the initial surface roughness on the alteration morphology and on the reactive surface of a model medieval-type glass composition). Experiments were performed in aqueous medium and at near neutral pH. Results show a strong impact of the initial roughness and surface defects on the development of the alteration layer at the glass surface. If the surface is smooth and does not show any defect, the alteration layer develops homogeneously and continuously over the entire surface by interdiffusion and hydrolysis / condensation reactions. It is composed of superimposed sublayers which tend to scale as the alteration progresses. The roughness of the alteration layer increases linearly up to a certain threshold where it seems to reach a maximum textural development. If sample surface is rough, defects are first enhanced by dissolution and the surface roughness increases significantly. The saturation reached locally in asperities leads to the precipitation of secondary phases (rich in Ca, Mn and Fe). This layer is heterogeneous both in thickness and in composition. Nevertheless, the solution analyses show that for this static aqueous medium, the initial roughness has no strong impact on the overall alteration rate. As soon as the dissolution rate drops due to water retention and saturation, the contribution of the asperities to the global alteration rate decreases and the reactive surface become close to the geometric surface area.

### **Acknowledgements**

The authors would like to thank Sophie Schüller (CEA) for the glass synthesis, Sylvain Triquet for ICP-AES assistance and Lucile Gentaz for the thorough re-reading of this article. They also acknowledge *the French National Research Agency* (ANR) for their financial support.

### **References**

- [1] S. Gin, A. Abdelouas, L.J. Criscenti, W.L. Ebert, K. Ferrand, T. Geisler, M.T. Harrison, Y. Inagaki, S. Mitsui, K.T. Mueller, J.C. Marra, C.G. Pantano, E.M. Pierce, J.V. Ryan, J.M. Schofield, C.I. Steefel, J.D. Vienna, An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass, *Mater. Today*. 16 (2013) 243–248. doi:10.1016/j.mattod.2013.06.008.
- [2] L.M. Anovitz, J.M. Elam, L.R. Riciputi, D.R. Cole, The Failure of Obsidian Hydration Dating: Sources, Implications, and New Directions, *J. Archaeol. Sci.* 26 (1999) 735–752. doi:10.1006/jasc.1998.0342.
- [3] A. Verney-Carron, S. Gin, G. Libourel, A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72 (2008) 5372–5385. doi:10.1016/j.gca.2008.08.018.

- [4] A. Verney-Carron, L. Sessegolo, M. Saheb, N. Valle, P. Ausset, R. Losno, D. Mangin, T. Lombardo, A. Chabas, C. Loisel, Understanding the mechanisms of Si–K–Ca glass alteration using silicon isotopes, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 203 (2017) 404–421. doi:10.1016/j.gca.2017.01.030.
- [5] G. Morin, N. Vigier, A. Verney-Carron, Enhanced dissolution of basaltic glass in brackish waters: Impact on biogeochemical cycles, *Earth Planet. Sci. Lett.* 417 (2015) 1–8. doi:10.1016/j.epsl.2015.02.005.
- [6] C. Maurer, D.E. Clark, L.L. Hench, B. Grambow, Solubility effects on the corrosion of nuclear defense waste glasses, *Nucl. Chem. Waste Manag.* 5 (1985) 193–201. doi:10.1016/0191-815X(85)90078-6.
- [7] C. Guy, J. Schott, Kinetic Geochemistry Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide, *Chem. Geol.* 78 (1989) 181–204. doi:10.1016/0009-2541(89)90057-0.
- [8] J.-C. Petit, G.D. Mea, J.-C. Dran, M.-C. Magonthier, P.A. Mando, A. Paccagnella, Hydrated-layer formation during dissolution of complex silicate glasses and minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 54 (1990) 1941–1955. doi:10.1016/0016-7037(90)90263-K.
- [9] R.H. Doremus, Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface, *J. Non-Cryst. Solids.* 19 (1975) 137–144.
- [10] Dran, J.C., Petit, J.C., Trotignon, L., Paccagnella, A., Della Mea, G., Hydration mechanisms of silicate glasses: discussion of the respective role of ion exchange and water permeation., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 127 (2008) 25–32.
- [11] T.A. Wassick, R.H. Doremus, W.A. Lanford, C. Burman, Hydration of soda-lime silicate glass, effect of alumina, *J. Non-Cryst. Solids.* 54 (1983) 139–151.
- [12] W.A. Lanford, K. Davis, P. Lamarche, T. Laursen, R. Groleau, R.H. Doremus, Hydration of soda-lime glass, *J. Non-Cryst. Solids.* 33 (1979) 249–266.
- [13] T. Advocat, E. Vernaz, J.L. Crovisier, Aqueous corrosion of french R7T7 nuclear waste glass: selective then congruent dissolution by pH increase, *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. 2.* 313 (1991) 407–412.
- [14] T. Advocat, J.L. Crovisier, B. Fritz, E. Vernaz, Thermokinetic Model of Borosilicate Glass Dissolution: Contextual Affinity, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 176 (1989). doi:10.1557/PROC-176-241.
- [15] W.H. Casey, A.C. Lasaga, G.V. Gibbs, Mechanisms of silica dissolution as inferred from the kinetic isotope effect, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 54 (1990) 3369–3378. doi:10.1016/0016-7037(90)90291-R.
- [16] J.L. Crovisier, J. Honnorez, J.P. Eberhart, Dissolution of basaltic glass in seawater: Mechanism and rate, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 51 (1987) 2977–2990. doi:10.1016/0016-7037(87)90371-1.
- [17] B.C. Bunker, Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids.* 179 (1994) 300–308. doi:10.1016/0022-3093(94)90708-0.
- [18] N. Tsomaia, S.L. Brantley, J.P. Hamilton, C.G. Pantano, NMR evidence for formation of octahedral and tetrahedral Al and repolymerization of the Si network during dissolution of aluminosilicate glass and crystal, *Am. Mineral.* 88 (2003) 54–67.
- [19] N. Valle, A. Verney-Carron, J. Sterpenich, G. Libourel, E. Deloule, P. Jollivet, Elemental and isotopic ( $^{29}\text{Si}$  and  $^{18}\text{O}$ ) tracing of glass alteration mechanisms, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 74 (2010) 3412–3431. doi:10.1016/j.gca.2010.03.028.
- [20] V. Daux, J.L. Crovisier, C. Hemond, J.C. Petit, Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering: Fate of the major elements, rare earth elements, and thorium, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58 (1994) 4941–4954. doi:10.1016/0016-7037(94)90223-2.
- [21] T. Geisler, A. Janssen, D. Scheiter, T. Stephan, J. Berndt, A. Putnis, Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: A new corrosion mechanism, *J. Non-Cryst. Solids.* 356 (2010) 1458–1465. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.04.033.
- [22] T. Geisler, T. Nagel, M.R. Kilburn, A. Janssen, J.P. Icenhower, R.O.C. Fonseca, M. Grange, A.A. Nemchin, The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 158 (2015) 112–129. doi:10.1016/j.gca.2015.02.039.
- [23] R. Hellmann, S. Cotte, E. Cadel, S. Malladi, L.S. Karlsson, S. Lozano-Perez, M. Cabié, A. Seyeux, Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion, *Nat. Mater.* 14 (2015) 307–311. doi:10.1038/nmat4172.
- [24] R. Bouakkaz, A. Abdelouas, Y.E. Mendili, B. Grambow, S. Gin, SON68 glass alteration under Si-rich solutions at low temperature (35–90 °C): kinetics, secondary phases and isotopic exchange studies, *RSC Adv.* 6 (2016) 72616–72633. doi:10.1039/C6RA12404F.
- [25] L. Trotignon, J.-C. Petit, G. Della Mea, J.-C. Dran, The compared aqueous corrosion of four simple borosilicate glasses: Influence of Al, Ca and Fe on the formation and nature of secondary phases, *J. Nucl. Mater.* 190 (1992) 228–246. doi:10.1016/0022-3115(92)90088-3.

- [26] M. Fournier, P. Frugier, S. Gin, Effect of Zeolite Formation on Borosilicate Glass Dissolution Kinetics, *Procedia Earth Planet. Sci.* 7 (2013) 264–267. doi:10.1016/j.proeps.2013.03.085.
- [27] M. Fournier, S. Gin, P. Frugier, S. Mercado-Depierre, Contribution of zeolite-seeded experiments to the understanding of resumption of glass alteration, *Npj Mater. Degrad.* 1 (2017) 17. doi:10.1038/s41529-017-0018-x.
- [28] M. Fournier, A. Ull, E. Nicoleau, Y. Inagaki, M. Odorico, P. Frugier, S. Gin, Glass dissolution rate measurement and calculation revisited, *J. Nucl. Mater.* 476 (2016) 140–154. doi:10.1016/j.jnucmat.2016.04.028.
- [29] A. Verney-Carron, N. Vigier, R. Millot, Experimental determination of the role of diffusion on Li isotope fractionation during basaltic glass weathering, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 75 (2011) 3452–3468. doi:10.1016/j.gca.2011.03.019.
- [30] J.P. Icenhower, C.I. Steefel, Experimentally determined dissolution kinetics of SON68 glass at 90 °C over a silica saturation interval: Evidence against a linear rate law, *J. Nucl. Mater.* 439 (2013) 137–147. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.04.008.
- [31] A. Verney-Carron, S. Gin, P. Frugier, G. Libourel, Long-term modeling of alteration-transport coupling: Application to a fractured Roman glass, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 74 (2010) 2291–2315. doi:10.1016/j.gca.2010.01.001.
- [32] G.A. Cox, O.S. Heavens, R.G. Newton, A.M. Pollard, A study of the weathering behavior of medieval glass from York Minster, *J. Glass Stud.* 21 (1979) 54–75.
- [33] J. Sterpenich, G. Libourel, Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices, *Chem. Geol.* 174 (2001) 181–193. doi:10.1016/S0009-2541(00)00315-6.
- [34] M. Garcia-Vallès, D. Gimeno-Torrente, S. Martínez-Manent, J.L. Fernández-Turiel, Medieval stained glass in a Mediterranean climate: Typology, weathering and glass decay, and associated biomineralization processes and products, *Am. Mineral.* 88 (2003) 1996–2006. doi:10.2138/am-2003-11-1244.
- [35] M. Garcia Vallès, M. Vendrell Saz, The glasses of the transept's rosette of the Cathedral of Tarragona: characterization, classification and decay., *Boletín Soc. Espanola Ceram. Vidr.* 41 (2002) 217–224.
- [36] O. Schalm, K. Janssens, H. Wouters, D. Caluwé, Composition of 12–18th century window glass in Belgium: Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 62 (2007) 663–668. doi:10.1016/j.sab.2007.03.006.
- [37] G. Woisetschläger, M. Dutz, S. Paul, M. Schreiner, Weathering phenomena on naturally weathered potash-lime-silica-glass with medieval composition studied by secondary electron microscopy and energy dispersive microanalysis, *Microchim. Acta.* 135 (2000) 121–130.
- [38] M. Melcher, M. Schreiner, Leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses, *J. Non-Cryst. Solids.* 352 (2006) 368–379. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.017.
- [39] L. De Ferri, P.P. Lottici, G. Vezzalini, Characterization of alteration phases on Potash-Lime-Silica glass, *Corros. Sci.* 80 (2014) 434–441. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.068.
- [40] P. Colomban, M.-P. Etcheverry, M. Asquier, M. Bounichou, A. Tournié, Raman identification of ancient stained glasses and their degree of deterioration, *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006) 614–626.
- [41] R. Newton, S. Davison, *Conservation of Glass*, Butterworth-Heinemann, London ; Boston, 1989.
- [42] *Census of Stained Glass Windows in America (Organization)*, Conservation and restoration of stained glass: an owner's guide, *Census of Stained Glass Windows in America*, New York, 1988.
- [43] G. Piñar, M. Garcia-Valles, D. Gimeno-Torrente, J.L. Fernandez-Turiel, J. Etenauer, K. Sterflinger, Microscopic, chemical, and molecular-biological investigation of the decayed medieval stained window glasses of two Catalan churches, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 84 (2013) 388–400. doi:10.1016/j.ibiod.2012.02.008.
- [44] W.E. Krumbein, C.E. Urzì, C. Gehrman, Biocorrosion and biodeterioration of antique and medieval glass, *Geomicrobiol. J.* 9 (1991) 139–160. doi:10.1080/01490459109385995.
- [45] I.H. Thorseth, H. Furnes, M. Heldal, The importance of microbiological activity in the alteration of natural basaltic glass, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 56 (1992) 845–850. doi:10.1016/0016-7037(92)90104-Q.
- [46] J. Sterpenich, G. Libourel, Water diffusion in silicate glasses under natural weathering conditions: evidence from buried medieval stained glasses, *J. Non-Cryst. Solids.* 352 (2006) 5446–5451. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.08.041.
- [47] T. Lombardo, C. Loisel, L. Gentaz, A. Chabas, M. Verita, I. Pallot-Frossard, Long term assessment of atmospheric decay of stained glass windows, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 45 (2010) 420–424. doi:10.1179/147842210X12710800383800.
- [48] N. Carmona, M.A. Villegas, J.M.F. Navarro, Characterisation of an intermediate decay phenomenon of historical glasses, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2339–2346. doi:10.1007/s10853-005-3948-6.

- [49] T. Lombardo, L. Gentaz, A. Verney-Carron, A. Chabas, C. Loisel, D. Neff, E. Leroy, Characterisation of complex alteration layers in medieval glasses, *Corros. Sci.* 72 (2013) 10–19. doi:10.1016/j.corsci.2013.02.004.
- [50] O. Schalm, W. Anaf, Laminated altered layers in historical glass: Density variations of silica nanoparticle random packings as explanation for the observed lamellae, *J. Non-Cryst. Solids.* 442 (2016) 1–16. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2016.03.019.
- [51] I. Gunnarsson, S. Arnórsson, Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  in the range of 0° to 350°C at Psat, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64 (2000) 2295–2307. doi:10.1016/S0016-7037(99)00426-3.
- [52] J. Sterpenich, *Altération des vitraux médiévaux. Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement*, 1998.
- [53] T. Palomar, I. Llorente, Decay processes of silicate glasses in river and marine aquatic environments, *J. Non-Cryst. Solids.* 449 (2016) 20–28. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2016.07.009.
- [54] L. Gentaz, T. Lombardo, C. Loisel, A. Chabas, M. Vallotto, Early stage of weathering of medieval-like potash-lime model glass: evaluation of key factors, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 18 (2011) 291–300. doi:10.1007/s11356-010-0370-7.
- [55] L. Gentaz, T. Lombardo, A. Chabas, C. Loisel, D. Neff, A. Verney-Carron, Role of secondary phases in the scaling of stained glass windows exposed to rain, *Corros. Sci.* 109 (2016) 206–216. doi:10.1016/j.corsci.2016.04.005.
- [56] S. Hirobe, K. Oguni, Coupling analysis of pattern formation in desiccation cracks, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 307 (2016) 470–488. doi:10.1016/j.cma.2016.04.029.
- [57] R. AUVRAY, Étude de la fissuration due à la dessiccation des sols gonflants, 21ème Congrès Fr. Mécanique 26 Au 30 Août 2013 Bordx. Fr. FR. (2013). <http://documents.irevues.inist.fr/handle/2042/52951> (accessed January 16, 2017).
- [58] C.-S. Tang, B. Shi, C. Liu, L. Zhao, B. Wang, Influencing factors of geometrical structure of surface shrinkage cracks in clayey soils, *Eng. Geol.* 101 (2008) 204–217. doi:10.1016/j.enggeo.2008.05.005.
- [59] C.-S. Tang, B. Shi, C. Liu, L. Gao, H. Inyang, Experimental Investigation of the Desiccation Cracking Behavior of Soil Layers during Drying, *J. Mater. Civ. Eng.* 23 (2011) 873–878. doi:10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000242.
- [60] C.-S. Tang, D.-Y. Wang, C. Zhu, Q.-Y. Zhou, S.-K. Xu, B. Shi, Characterizing drying-induced clayey soil desiccation cracking process using electrical resistivity method, *Appl. Clay Sci.* 152 (2017) 101–112. doi:10.1016/j.clay.2017.11.001.
- [61] N. Donzel, S. Gin, F. Augereau, M. Ramonda, Study of gel development during SON68 glass alteration using atomic force microscopy. Comparison with two simplified glasses, *J. Nucl. Mater.* 317 (2003) 83–92. doi:10.1016/S0022-3115(02)01705-1.
- [62] J.L. Dussossoy, C. Dubois, E. Vernaz, A. Chambaudet, Effect of Surface Finish on Nuclear Glass Dissolution Rate, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 257 (1991). doi:10.1557/PROC-257-109.
- [63] D. Lis, E.H.G. Backus, J. Hunger, S.H. Parekh, M. Bonn, Liquid flow along a solid surface reversibly alters interfacial chemistry, *Science.* 344 (2014) 1138–1142. doi:10.1126/science.1253793.
- [64] A. Michelin, E. Leroy, D. Neff, J.J. Dynes, P. Dillmann, S. Gin, Archeological slag from Glinet: An example of silicate glass altered in an anoxic iron-rich environment, *Chem. Geol.* 413 (2015) 28–43. doi:10.1016/j.chemgeo.2015.08.007.
- [65] M.L. Schlegel, C. Martin, F. Brucker, C. Bataillon, C. Blanc, M. Chorro, P. Jollivet, Alteration of nuclear glass in contact with iron and claystone at 90 °C under anoxic conditions: Characterization of the alteration products after two years of interaction, *Appl. Geochem.* 70 (2016) 27–42. doi:10.1016/j.apgeochem.2016.04.009.

## Supplementary material

<b>Samples</b>	<b>t (d)</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Na</b>	<b>P</b>	<b>Si</b>
<b>R-</b>	<b>1</b>	0.02	0.29	<LQ	0.03	0.02	<LQ	<LQ	0.07
	<b>4</b>	0.02	0.35	<LQ	0.27	0.06	<LQ	<LQ	0.40
	<b>7</b>	0.04	0.81	0.01	0.45	0.10	<LQ	<LQ	0.73
	<b>14</b>	0.07	0.95	0.02	0.90	0.18	0.47	0.10	1.44
	<b>30</b>	0.11	1.49	0.01	1.68	0.32	<LQ	0.21	2.74
	<b>60</b>	0.08	2.93	0.03	3.16	0.57	<LQ	0.42	5.06
	<b>90</b>	0.16	4.75	0.03	4.87	0.92	<LQ	0.63	7.92
	<b>150</b>	0.22	7.32	0.48	7.39	1.45	<LQ	1.00	11.90
	<b>180</b>	0.10	8.06	0.14	10.03	1.66	0.59	1.11	13.70
<b>R</b>	<b>1</b>	0.00	0.11	0.005	0.08	0.02	<LQ	<LQ	0.11
	<b>4</b>	0.02	0.55	0.01	0.43	0.09	<LQ	0.04	0.58
	<b>7</b>	0.04	0.84	0.01	0.60	0.12	<LQ	0.06	0.94
	<b>14</b>	0.08	1.16	0.02	1.24	0.24	<LQ	0.14	1.86
	<b>30</b>	0.11	2.03	<LQ	2.35	0.43	<LQ	0.29	3.70
	<b>60</b>	0.04	3.81	<LQ	4.06	0.68	0.54	0.46	6.32
	<b>90</b>	0.10	5.76	0.03	6.28	1.18	<LQ	0.78	9.68
	<b>150</b>	0.34	9.54	0.35	9.33	1.80	<LQ	1.21	14.27
	<b>180</b>	0.07	9.24	0.06	11.46	1.87	0.74	1.22	15.36
<b>R+</b>	<b>1</b>	0.02	0.41	0.004	<LQ	0.02	<LQ	<LQ	0.08
	<b>4</b>	0.04	0.59	0.004	0.29	0.05	<LQ	<LQ	0.55
	<b>7</b>	0.03	0.39	0.01	0.38	0.08	<LQ	0.04	0.64
	<b>14</b>	0.06	0.66	0.02	0.69	0.13	<LQ	0.07	1.15
	<b>30</b>	0.09	1.04	0.01	1.14	0.21	<LQ	0.14	1.97
	<b>60</b>	0.06	2.04	<LQ	2.15	0.33	<LQ	0.21	3.61
	<b>90</b>	0.17	3.13	0.02	3.20	0.61	<LQ	0.43	5.44
	<b>150</b>	0.17	4.87	0.12	4.88	0.95	<LQ	0.68	8.10
	<b>180</b>	0.10	5.48	0.03	7.22	1.13	<LQ	0.78	9.64

Table A1: Temporal evolution of concentrations (in ppm) of elements released in solution for R-, R and R+ reactors.

## ANNEXE 4 : Concentrations et pertes de masse normalisées des expériences de cinétique en milieu saturé

Caractéristique du matériau	
Verre :	SG3
Forme :	monolithe
Surface géométrique :	$4,6 \pm 0,4 \text{ cm}^2$

Paramètres des expériences	
Condition :	statique
Températures :	4 – 20 – 35 – 50 – 70 $\pm$ 2 °C
Volume initial :	200 mL
S/V initial :	2,3 m <sup>-1</sup>

- 4 °C

		Concentrations (en ppb) – 4 °C							
		t (j)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 5,0	13	21,1	153,5	<LQ	108,7	44,6	17,5	389,0	
	19	<LQ	280,9	<LQ	267,9	71,6	33,4	631,6	
	33	<LQ	712,2	<LQ	933,3	151,5	42,0	1285,2	
	64	<LQ	1453,3	<LQ	1721,0	300,6	<LQ	2846,5	
	87	52,7	1743,4	<LQ	1942,9	383,2	236,3	3181,8	
pH 10,0	13	36,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	11,8	18,6	
	19	<LQ	622,3	16,7	1422,4	78,8	<LQ	422,1	
	33	<LQ	303,4	1,6	423,0	32,6	<LQ	678,5	
	64	<LQ	318,8	<LQ	1820,6	130,8	<LQ	1031,4	
	87	<LQ	1300,6	33,4	2296,2	174,4	<LQ	1536,5	

		Pertes de masse normalisées (en g/m <sup>2</sup> ) – 4 °C							
		t (j)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 5	13	0,9	0,6	-	0,3	0,8	0,5	0,7	
	19	-	1,0	-	0,7	1,2	0,9	1,1	
	33	-	2,4	-	2,4	2,5	1,0	2,2	
	64	-	4,7	-	4,2	4,9	-	4,6	
	87	2,1	5,8	-	4,8	6,4	5,7	5,3	
pH 10	13	1,6	-	-	-	-	0,3	0,0	
	19	-	2,2	0,9	3,7	1,4	-	0,7	
	33	-	1,1	0,1	1,2	0,6	-	1,2	
	64	-	1,1	-	4,7	2,2	-	1,8	
	87	-	4,5	1,7	5,9	3,0	-	2,6	

- 20 °C

	t (j)	Concentrations (ppm) – 20 °C						
		Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 3,0	1,0	0,01	1,49	0,01	1,60	0,25	0,10	0,12
	1,3	<LQ	1,71	0,01	1,88	0,28	0,13	0,06
	4,0	0,03	3,35	0,02	3,45	0,56	0,25	0,26
	5,2	0,03	4,19	0,02	4,13	0,66	0,29	0,32
	8,3	0,03	5,18	0,02	5,73	0,93	0,41	0,62
	25,2	0,02	10,27	0,01	12,15	1,97	0,82	2,55
	39,0	<LQ	11,59	0,01	14,31	2,24	1,49	15,19
	67,0	0,02	12,60	0,02	15,38	2,57	1,89	20,54
	68,0	0,02	12,38	0,02	14,94	2,46	1,83	20,08
	69,0	0,03	12,57	0,02	15,42	2,53	1,88	20,63
	10,0	0,02	12,54	0,02	15,27	2,54	1,89	20,34
	71,0	0,00	13,13	0,00	15,75	2,60	1,87	20,93
74,0	0,00	14,22	0,00	17,17	2,82	1,93	22,80	
pH 4,8	1,0	0,01	0,42	0,02	0,44	0,05	0,03	0,45
	1,3	<LQ	0,37	0,01	0,40	0,04	0,03	0,42
	4,0	0,06	1,79	0,02	0,51	0,07	0,05	0,51
	5,2	<LQ	0,69	0,01	0,49	0,06	0,03	0,56
	8,3	0,04	1,14	0,03	1,08	0,17	0,12	1,18
	25,2	0,04	1,47	<LQ	1,55	0,25	0,11	2,32
	39,0	0,06	1,93	<LQ	2,07	0,34	0,25	-
	67,0	0,07	2,42	0,02	3,26	0,49	0,39	3,48
	68,0	0,09	2,99	0,03	3,63	0,57	0,45	4,44
	69,0	0,11	3,03	0,04	3,70	0,58	0,48	5,23
	70,0	0,08	2,96	0,02	3,69	0,59	0,46	5,53
	71,0	0,09	3,72	0,04	3,91	0,61	0,46	5,32
74,0	0,06	3,71	0,01	4,47	0,70	0,52	5,68	
pH 6,0	1,0	<LQ	0,11	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,06
	1,3	0,07	2,29	0,01	0,28	0,04	0,03	0,24
	4,0	<LQ	0,43	0,01	0,36	0,05	0,04	0,43
	5,2	0,02	0,75	0,01	0,52	0,08	0,06	0,57
	8,3	0,02	0,97	0,01	0,53	0,08	0,05	0,69
	25,2	0,01	0,93	<LQ	0,91	0,15	0,06	1,39
	39,0	0,04	1,33	<LQ	1,37	0,23	0,16	2,11
	68,0	0,06	3,04	0,02	3,85	0,61	0,47	5,80
	69,0	0,06	3,10	0,02	3,94	0,63	0,48	5,62
	70,0	0,06	2,83	0,01	3,59	0,57	0,43	5,08
	71,0	0,05	3,67	0,01	4,07	0,64	0,47	5,76
	74,0	0,04	3,77	0,00	4,55	0,70	0,50	6,48

		Concentrations (ppm) – 20 °C						
	t (j)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 10,0	1,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	1,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02
	4,0	0,01	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	<LQ	0,11
	5,2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,20
	8,3	<LQ	<LQ	0,003	0,05	<LQ	<LQ	0,24
	25,2	0,03	<LQ	0,01	0,42	0,05	0,04	0,78
	39,0	0,07	0,83	0,02	0,72	0,09	0,07	1,12
	67,0	0,13	1,51	0,07	2,47	0,30	0,27	3,41
	68,0	0,12	1,05	0,07	2,42	0,29	0,24	3,11
	69,0	0,12	1,01	0,07	2,44	0,30	0,29	3,12
	70,0	0,13	1,70	0,06	4,74	0,25	0,21	5,70
	71,0	0,11	1,21	0,00	2,45	0,27	0,25	3,14
	74,0	0,12	1,42	0,00	2,79	0,32	0,28	3,57

			Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> ) – 20 °C						
	S/V <sup>24</sup>	t (j)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 3,0	2,72	1,0	0,47	4,58	0,66	3,71	3,87	2,36	0,19
	2,77	1,3	-	5,16	0,30	4,27	4,28	2,76	0,09
	2,82	4,0	1,02	9,92	0,84	7,70	8,33	5,52	0,38
	2,87	5,2	0,94	12,16	0,79	9,05	9,68	6,20	0,47
	2,92	8,3	1,02	14,77	1,03	12,32	13,34	8,60	0,89
	2,98	25,2	0,56	28,72	0,38	25,63	27,70	16,72	3,57
	3,06	39,0	-	31,57	0,25	29,40	30,62	29,81	20,72
	3,12	67,0	0,61	33,63	0,66	30,97	34,42	37,08	27,45
	3,19	68,0	0,70	32,37	0,66	29,49	32,39	35,13	26,29
	3,25	69,0	0,80	32,21	0,88	29,80	32,61	35,31	26,45
	3,32	70,0	0,77	31,45	0,78	28,88	32,02	34,66	25,54
	3,40	71,0	0,02	32,20	0,02	29,14	32,00	33,68	25,71
	3,47	74,0	-0,01	34,12	0,15	31,08	33,95	34,03	27,39
pH 4,8	2,72	1,0	0,53	1,30	0,83	1,03	0,79	0,65	0,70
	2,77	1,3	-	1,12	0,64	0,92	0,65	0,71	0,63
	2,82	4,0	2,15	5,30	0,70	1,13	0,97	0,98	0,76
	2,87	5,2	-	2,01	0,42	1,07	0,81	0,73	0,81
	2,92	8,3	1,46	3,24	1,14	2,33	2,44	2,41	1,68
	2,98	25,2	1,35	4,12	-	3,27	3,56	2,36	3,25
	3,06	39,0	1,99	5,27	0,12	4,25	4,68	4,92	-
	3,14	67,0	2,23	6,41	0,61	6,53	6,51	7,49	-
	3,21	68,0	3,03	7,76	0,97	7,11	7,47	8,63	-
	3,28	69,0	3,35	7,72	1,52	7,10	7,45	8,98	6,66
	3,35	70,0	2,41	7,36	0,73	6,94	7,35	8,44	6,89
	3,42	71,0	2,66	9,06	1,52	7,18	7,49	8,13	6,48
	3,50	74,0	1,69	8,82	0,25	8,02	8,38	9,06	6,77

<sup>24</sup> Quelques prélèvements ont été réalisés entre 1 et 24 h, augmentant légèrement le S/V, expliquant la différence avec le S/V initial.

		Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> ) – 20 °C							
	S/V	t (j)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 6,0	2,72	1,0	-	0,33	-	-	-	-	0,09
	2,77	1,3	2,77	6,91	0,57	0,64	0,61	0,66	0,36
	2,82	4,0	-	1,29	0,42	0,81	0,76	0,90	0,64
	2,87	5,2	0,68	2,18	0,63	1,15	1,15	1,34	0,83
	2,92	8,3	0,56	2,78	0,38	1,15	1,15	1,11	0,98
	2,98	25,2	0,45	2,59	-	1,92	2,11	1,32	1,95
	3,06	39,0	1,31	3,63	-	2,81	3,18	3,13	2,87
	3,21	68,0	2,00	7,91	0,87	7,54	7,92	8,97	7,54
	3,28	69,0	1,93	7,89	0,85	7,56	8,02	9,00	7,16
	3,35	70,0	1,77	7,05	0,51	6,73	7,07	7,93	6,33
	3,42	71,0	1,54	8,94	0,20	7,47	7,80	8,32	7,02
3,50	74,0	1,18	8,98	0,06	8,18	8,41	8,75	7,72	
pH 10,0	2,72	1,0	-	-	-	-	-	-	-
	2,77	1,3	-	-	-	-	-	-	0,03
	2,82	4,0	0,52	-	-	-	-	-	0,16
	2,87	5,2	-	-	-	-	-	-	0,29
	2,92	8,3	-	-	0,11	0,10	-	-	0,35
	2,98	25,2	1,10	-	0,57	0,89	0,64	0,87	1,09
	3,06	39,0	2,29	2,25	0,71	1,48	1,25	1,43	1,53
	3,21	68,0	3,72	2,74	2,87	4,74	3,78	4,53	4,05
	3,28	69,0	3,69	2,56	2,67	4,67	3,78	5,48	3,98
	3,35	70,0	3,92	-	-	-	-	-	-
	3,42	71,0	3,16	2,96	0,15	4,50	3,31	4,53	3,83
3,50	74,0	3,51	3,39	0,17	5,01	3,84	4,84	4,26	

- 35 °C

		Concentrations (ppm) – 35 °C						
	t (j)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 3,0	1,0	0,005	4,06	0,01	4,49	0,69	0,32	0,30
	2,0	<LQ	3,10	0,01	3,60	0,54	0,28	0,40
	5,0	0,02	5,57	0,01	6,46	1,03	0,53	1,34
	6,0	0,02	6,51	0,02	7,60	1,21	0,63	1,78
	7,0	0,02	7,31	0,01	8,50	1,39	0,77	2,23
	8,0	0,01	8,13	0,02	9,74	1,56	0,86	3,01
	9,0	0,00	8,23	0,01	9,95	1,59	0,98	3,69
	13,0	0,01	9,36	0,01	11,31	1,81	1,41	13,34
	14,0	0,01	9,29	0,01	11,35	1,85	1,39	14,53
	20,0	0,03	13,25	0,02	16,14	2,58	1,98	22,73
	21,0	0,03	10,48	0,00	12,55	2,05	1,59	17,70
	22,0	0,01	9,69	0,00	11,73	1,91	1,46	16,42
	23,0	0,00	8,89	0,00	10,91	1,75	1,34	15,30
	26,0	0,01	10,95	0,00	13,13	2,13	1,61	18,72

	t (j)	Concentrations (ppm) – 35 °C						
		Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
<b>pH 4,8</b>	1,0	0,01	0,61	<LQ	0,74	0,08	0,05	0,83
	2,0	0,01	0,35	<LQ	0,67	0,07	0,04	0,68
	5,0	0,03	0,62	0,01	0,94	0,12	0,08	1,29
	6,0	0,04	0,68	0,01	0,99	0,14	0,12	1,39
	7,0	0,06	0,96	0,04	1,12	0,16	0,10	1,56
	8,0	0,05	0,85	0,04	1,36	0,17	0,12	1,73
	9,0	0,08	1,81	0,04	1,52	0,20	0,16	1,91
	13,0	0,08	1,32	0,06	1,82	0,25	0,16	2,47
	14,0	0,08	1,36	0,06	1,80	0,26	0,21	2,57
	20,0	0,12	2,21	0,07	3,42	0,39	0,28	3,99
	21,0	0,08	1,70	0,01	2,65	0,29	0,22	2,84
	22,0	0,07	1,53	0,00	2,76	0,29	0,16	2,84
	23,0	0,06	1,33	0,00	2,40	0,24	0,17	2,34
	26,0	0,10	1,92	0,00	3,03	0,36	0,27	3,66
<b>pH 6,0</b>	1,0	<LQ	0,39	<LQ	0,80	0,07	0,06	0,56
	2,0	<LQ	0,31	<LQ	0,64	0,05	0,03	0,47
	5,0	0,02	0,69	<LQ	0,99	0,13	0,07	1,24
	6,0	0,02	0,83	<LQ	1,09	0,15	0,11	1,38
	7,0	0,02	1,11	<LQ	1,31	0,20	0,11	1,86
	8,0	0,02	1,44	<LQ	1,88	0,26	0,15	2,32
	9,0	0,03	1,73	<LQ	1,62	0,32	0,20	2,90
	13,0	0,06	2,95	<LQ	2,66	0,53	0,34	4,94
	14,0	0,06	3,24	<LQ	0,80	0,60	0,42	5,53
	20,0	0,05	5,40	<LQ	2,69	1,00	0,70	9,18
	21,0	0,04	4,95	<LQ	<LQ	0,95	0,68	8,49
	22,0	0,05	4,90	<LQ	<LQ	0,89	0,65	7,85
	23,0	0,02	4,00	<LQ	<LQ	0,76	0,48	6,72
	26,0	0,03	5,55	<LQ	<LQ	1,08	0,83	9,63
<b>pH 10,0</b>	1,0	0,01	0,23	0,01	0,63	0,03	<LQ	0,36
	2,0	0,005	0,19	0,002	0,50	0,03	0,03	0,29
	5,0	0,02	0,40	0,01	0,82	0,07	0,06	0,78
	6,0	0,03	0,57	0,01	0,94	0,09	0,09	1,01
	7,0	0,05	0,88	0,01	1,09	0,11	0,09	1,22
	8,0	0,04	0,79	0,02	1,38	0,13	0,11	1,32
	9,0	0,05	0,80	0,02	1,45	0,14	0,11	1,48
	13,0	0,07	1,39	0,06	2,00	0,21	0,17	2,14
	14,0	0,08	1,21	0,03	1,88	0,21	0,17	2,15
	20,0	0,16	2,25	0,07	3,30	0,34	0,30	3,48
	21,0	0,09	1,62	<LQ	2,90	0,28	0,21	2,91

			Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> ) – 35 °C						
	S/V	t (j)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 3,0	2,36	1,0	0,20	14,35	0,58	11,97	12,19	8,17	0,52
	2,38	2,0	-	10,86	0,34	9,51	9,57	7,12	0,71
	2,41	5,0	0,92	19,30	0,73	16,89	17,96	13,49	2,33
	2,43	6,0	0,84	22,32	0,77	19,66	20,80	15,81	3,06
	2,46	7,0	0,76	24,79	0,65	21,74	23,67	19,14	3,79
	2,50	8,0	0,36	27,12	0,78	24,53	26,09	21,15	5,04
	2,54	9,0	0,13	27,01	0,73	24,64	26,22	23,66	6,07
	2,58	13,0	0,58	30,21	0,54	27,54	29,32	33,38	21,57
	2,63	14,0	0,41	29,49	0,59	27,19	29,53	32,40	23,09
	2,66	20,0	1,30	41,59	0,77	38,22	40,72	45,52	35,72
	2,69	21,0	0,96	32,51	0,13	29,37	31,88	36,21	27,50
	2,72	22,0	0,28	29,70	-	27,14	29,38	32,92	25,21
	2,75	23,0	0,18	26,93	0,02	24,95	26,71	29,71	23,22
	2,78	26,0	0,55	32,78	-	29,67	32,01	35,32	28,07
pH 4,8	2,36	1,0	0,39	2,15	-	1,98	1,51	1,29	1,47
	2,38	2,0	0,30	1,24	-	1,77	1,27	1,14	1,20
	2,41	5,0	1,48	2,16	0,48	2,45	2,16	1,91	2,24
	2,43	6,0	1,66	2,33	0,76	2,56	2,44	3,03	2,39
	2,46	7,0	2,48	3,24	1,90	2,88	2,79	2,61	2,65
	2,50	8,0	1,91	2,84	1,82	3,42	2,88	3,00	2,88
	2,54	9,0	3,04	5,95	2,16	3,77	3,26	3,77	3,14
	2,58	13,0	3,20	4,27	3,02	4,43	4,06	3,82	4,00
	2,63	14,0	3,08	4,31	2,75	4,32	4,08	4,83	4,08
	2,66	20,0	4,51	6,93	3,35	8,09	6,22	6,48	6,27
	2,69	21,0	3,16	5,27	0,51	6,20	4,51	5,00	4,41
	2,72	22,0	2,47	4,68	0,20	6,39	4,44	3,61	4,36
	2,75	23,0	2,31	4,03	0,20	5,49	3,63	3,75	3,55
	2,78	26,0	3,61	5,74	-	6,84	5,42	5,88	5,48
pH 6,0	2,36	1,0	-	1,39	-	2,13	1,19	1,46	1,00
	2,38	2,0	0,10	1,07	-	1,69	0,96	0,75	0,83
	2,41	5,0	1,06	2,39	-	2,60	2,21	1,86	2,15
	2,43	6,0	0,96	2,83	-	2,81	2,62	2,70	2,37
	2,46	7,0	1,04	3,77	-	3,35	3,47	2,62	3,16
	2,50	8,0	0,99	4,79	-	4,74	4,39	3,59	3,88
	2,54	9,0	1,22	5,67	-	4,01	5,29	4,73	4,77
	2,58	13,0	2,33	9,53	-	6,49	8,60	8,09	7,99
	2,63	14,0	2,29	10,29	-	1,91	9,54	9,77	8,79
	2,66	20,0	2,02	16,94	-	6,38	15,76	16,11	14,42
	2,69	21,0	1,57	15,37	-	-	14,85	15,50	13,20
	2,72	22,0	2,03	15,03	-	-	13,77	14,59	12,05
	2,75	23,0	0,84	12,11	-	-	11,64	10,74	10,20
	2,78	26,0	1,26	16,62	-	-	16,23	18,31	14,44

			Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> ) – 35 °C						
	S/V	t (j)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 10,0	2,36	1,0	0,35	0,82	0,31	1,68	0,61	-	0,64
	2,38	2,0	0,20	0,67	0,12	1,31	0,51	0,71	0,50
	2,41	5,0	0,92	1,38	0,31	2,13	1,27	1,44	1,36
	2,43	6,0	1,36	1,96	0,46	2,42	1,60	2,15	1,73
	2,46	7,0	2,08	2,98	0,69	2,80	1,95	2,13	2,07
	2,50	8,0	1,75	2,65	0,74	3,48	2,23	2,62	2,21
	2,54	9,0	1,91	2,61	0,97	3,60	2,35	2,64	2,43
	2,58	13,0	2,79	4,50	2,82	4,88	3,48	3,92	3,45
	2,63	14,0	3,08	3,83	1,44	4,51	3,36	3,88	3,41
	2,66	20,0	6,08	7,05	3,12	7,81	5,37	6,91	5,48
	2,686	21	3,43	5,03	0,06	6,79	4,43	4,83	4,52

- 50 °C

		Concentrations (ppb) – 50 °C						
	t (h)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 2,0	1,0	4,5	683,6	4,7	654,0	119,3	36,9	22,4
	2,0	0,8	948,4	7,2	1006,5	183,2	58,3	114,1
	3,0	6,8	1157,2	7,3	1196,4	216,0	73,1	38,3
	4,0	5,9	1396,4	8,5	1447,8	263,4	82,7	62,1
	5,0	6,0	1568,8	9,9	1678,4	303,1	105,1	75,6
	6,0	22,9	1838,2	12,7	1812,6	327,2	111,9	102,9
	24,0	88,6	2729,5	55,8	6455,7	1032,1	412,8	558,8
pH 3,0	1,0	1,2	306,9	2,8	324,0	69,3	27,1	92,5
	2,0	4,4	461,3	<LQ	475,6	89,0	35,2	64,7
	3,0	76,6	613,2	13,2	608,4	124,9	62,6	71,4
	5,0	32,4	4772,9	9,2	1202,9	217,1	81,1	145,3
	6,0	14,2	1323,3	3,0	159,1	38,4	18,0	246,3
	26,0	22,0	2816,5	7,8	3121,8	537,5	218,1	617,0
pH 4,8	1,0	1,6	40,9	<LQ	38,8	22,4	<LQ	48,0
	2,0	6,1	33,5	<LQ	32,4	9,0	<LQ	68,0
	3,0	82,9	75,6	13,3	48,4	25,5	34,0	77,4
	4,0	30,3	1823,1	2,9	49,3	14,8	<LQ	74,8
	5,0	8,7	43,5	<LQ	44,7	10,0	<LQ	83,0
	6,0	3,8	454,9	<LQ	68,5	13,3	<LQ	108,0

	t (h)	Concentrations (ppb) – 50 °C						
		Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 6,2	1,0	< LQ	< LQ	2,2	5,8	3,8	< LQ	23,0
	2,0	< LQ	11,1	< LQ	20,5	5,8	3,2	37,0
	3,0	< LQ	22,4	0,5	40,0	9,2	8,9	68,9
	4,0	< LQ	37,9	0,1	58,2	8,9	0,0	70,6
	5,0	< LQ	65,9	2,0	74,3	11,5	1,5	86,1
	6,0	< LQ	57,3	2,8	81,6	13,4	3,9	112,2
	24,0	19,5	272,1	2,7	305,4	59,5	35,6	497,9
pH 8,8	1,0	< LQ	< LQ	0,6	20,1	4,9	< LQ	40,2
	2,0	< LQ	4,7	0,5	32,3	6,1	< LQ	63,3
	3,0	< LQ	< LQ	< LQ	44,2	7,4	< LQ	89,3
	4,0	< LQ	< LQ	1,5	84,1	12,0	< LQ	121,8
	5,0	21,9	262,3	1,1	90,5	15,8	< LQ	164,9
	6,0	21,1	300,1	2,7	124,2	21,3	< LQ	187,0
	24,0	22,4	211,0	5,3	396,7	80,0	< LQ	834,5
pH 10,2	1,0	5,1	71,8	<LQ	53,5	20,5	<LQ	28,1
	2,0	11,8	22,6	<LQ	60,6	8,4	<LQ	51,6
	3,0	17,2	62,0	4,3	69,8	11,9	<LQ	53,7
	5,0	58,1	2014,3	6,7	66,6	22,5	22,2	98,4
	6,0	32,0	1735,5	5,2	126,1	28,6	<LQ	136,4
	26,0	23,5	184,9	7,4	289,2	34,0	27,8	378,8
pH 10,8	2,0	<LQ	3,9	<LQ	23,4	2,3	<LQ	21,5
	3,0	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	3,2	<LQ	25,7
	4,0	<LQ	74,6	5,1	219,8	2,7	1,9	36,1
	5,0	<LQ	127,5	2,4	299,3	5,4	<LQ	61,7
	6,0	3,6	156,8	4,5	308,7	7,4	0,9	70,1
	24,0	12,6	132,5	5,7	232,5	28,6	21,6	312,1

	S/V (m <sup>-1</sup> )	t (h)	Pertes de masse normalisées NL (g/m <sup>2</sup> ) – 50 °C						
			Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 2,0	2,31	1,0	0,19	2,40	0,25	1,94	2,06	1,00	0,04
	2,38	2,0	0,04	3,33	0,38	2,98	3,17	1,58	0,21
	2,46	3,0	0,30	4,07	0,39	3,54	3,74	1,98	0,07
	2,54	4,0	0,26	4,91	0,45	4,29	4,56	2,23	0,11
	2,58	5,0	0,26	5,52	0,53	4,97	5,24	2,84	0,14
	2,63	6,0	0,99	6,46	0,67	5,37	5,66	3,02	0,19
	2,67	24,0	3,83	9,60	2,97	19,12	17,85	11,16	1,02
pH 3,0	2,31	1,0	0,05	1,11	0,15	0,88	1,25	0,72	-
	2,38	2,0	0,19	1,61	-	1,25	1,56	0,90	0,11
	2,46	3,0	3,20	2,08	0,66	1,55	2,13	1,56	0,12
	2,58	5,0	1,29	15,39	0,44	2,93	3,52	1,92	0,23
	2,63	6,0	0,55	4,20	0,14	0,38	0,61	0,42	-
	2,67	26,0	0,84	8,78	0,36	7,34	8,42	4,98	0,96

	S/V (m <sup>-1</sup> )	t (h)	Pertes de masse normalisées NL (g/m <sup>2</sup> ) – 50 °C						
			Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 4,8	2,31	1,0	0,07	0,15	-	0,11	0,41	-	0,09
	2,38	2,0	0,26	0,12	-	0,09	0,16	-	0,12
	2,46	3,0	-	0,26	0,66	0,12	0,43	0,84	0,13
	2,54	4,0	1,23	5,98	0,14	0,12	0,24	-	0,12
	2,58	5,0	0,35	0,14	-	0,11	0,16	-	0,13
	2,63	6,0	0,15	1,44	-	0,16	0,21	-	0,17
	2,67	26,0	1,26	0,90	0,15	0,70	1,00	0,96	0,84
pH 6,2	2,31	1,0	-	-	0,10	0,02	0,08	-	0,04
	2,38	2,0	-	0,04	-	0,05	0,12	0,07	0,06
	2,46	3,0	-	0,08	0,02	0,10	0,19	0,18	0,12
	2,54	4,0	-	0,12	0,01	0,14	0,18	0,00	0,12
	2,58	5,0	-	0,21	0,08	0,18	0,22	0,03	0,14
	2,63	6,0	-	0,18	0,11	0,19	0,26	0,07	0,18
	2,67	24,0	0,73	0,85	0,10	0,71	1,11	0,67	0,78
pH 8,8	2,31	1,0	-	-	0,04	0,06	0,08	-	0,07
	2,38	2,0	-	0,02	0,03	0,10	0,11	-	0,11
	2,46	3,0	-	-	0,03	0,13	0,13	-	0,16
	2,54	4,0	-	-	-	0,25	0,21	-	0,22
	2,58	5,0	0,95	0,92	0,08	0,27	0,27	-	0,30
	2,63	6,0	0,91	1,06	0,06	0,37	0,37	-	0,34
	2,67	24,0	0,97	0,74	0,14	1,17	1,38	-	1,52
pH 10,2	2,31	1,0	0,22	0,26	-	0,15	0,37	-	0,05
	2,38	2,0	0,51	0,08	-	0,16	0,15	-	0,09
	2,46	3,0	0,72	0,21	0,21	0,18	0,20	-	0,09
	2,58	5,0	2,30	6,46	0,32	0,16	0,36	0,52	0,16
	2,63	6,0	1,24	5,47	0,24	0,30	0,45	-	0,22
	2,67	26,0	0,90	0,57	0,34	0,68	0,53	0,63	0,59
pH 10,8	2,38	2,0	-	0,01	-	0,06	0,05	-	0,04
	2,46	3,0	-	-	0,01	-	0,06	-	0,04
	2,54	4,0	-	0,24	0,20	0,54	0,05	0,04	0,06
	2,58	5,0	-	0,41	0,09	0,72	0,10	-	0,10
	2,63	6,0	-	0,50	0,17	0,73	0,14	0,02	0,11
	2,67	24,0	-	0,41	0,21	0,54	0,53	0,40	0,49

- 70 °C

		Concentrations (ppm) – 70 °C							
		t (j)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 3,0	1,0	<LQ	4,87	0,005	5,34	0,89	0,41	2,27	
	1,3	0,03	6,13	0,01	6,78	1,09	0,57	4,49	
	4,0	0,25	6,38	0,02	7,28	1,18	0,69	9,42	
	5,2	0,32	7,23	0,05	8,51	1,34	0,78	10,31	
	8,3	0,32	7,00	0,05	8,12	1,32	0,77	10,96	
	25,2	0,26	8,36	0,02	10,51	1,57	0,76	13,90	
	39,0	0,13	7,35	0,01	11,35	1,30	0,21	13,95	
	67,0	0,10	18,51	0,04	35,82	0,24	0,14	41,87	
	68,00	0,10	19,55	0,01	38,55	0,21	0,03	43,99	
	69,00	0,11	19,13	0,06	36,83	0,31	0,21	42,00	
	70,00	0,25	23,25	0,06	33,24	0,28	0,17	38,30	
	71,00	0,10	19,69	0,04	37,48	0,24	0,20	43,16	
74,00	0,05	16,57	0,00	32,93	0,42	0,23	38,55		
pH 4,8	1,0	0,05	1,05	0,04	0,74	0,12	0,08	1,28	
	1,3	0,09	1,56	0,04	0,96	0,15	0,11	1,47	
	4,0	0,14	2,23	0,07	2,19	0,38	0,27	3,67	
	5,2	0,18	2,72	0,07	2,74	0,48	0,33	4,54	
	8,3	0,25	4,58	0,09	4,73	0,81	0,54	7,40	
	25,2	0,07	14,28	0,04	19,53	2,75	1,32	23,89	
	39,0	0,05	15,05	0,06	29,63	3,73	0,60	32,26	
	67,0	0,04	83,32	0,14	137,86	13,77	4,65	117,99	
pH 6,0	1,0	0,03	1,00	<LQ	0,89	0,16	0,10	1,61	
	1,3	0,05	1,18	0,02	1,06	0,19	0,14	1,88	
	4,0	0,17	3,27	0,04	3,32	0,58	0,37	5,44	
	5,2	0,22	4,32	0,03	4,45	0,76	0,49	7,11	
	8,3	0,22	6,49	0,05	7,07	1,19	0,77	10,58	
	25,2	0,06	14,89	<LQ	22,72	3,14	1,21	27,38	
	39,0	0,04	14,83	0,05	25,58	3,14	0,75	28,01	
	67,0	0,08	100,02	0,15	153,75	17,93	8,78	134,58	
pH 10,0	1,0	0,03	<LQ	0,01	0,49	0,06	0,04	0,95	
	1,3	0,04	0,08	0,01	0,75	0,08	0,05	1,19	
	4,0	0,17	1,49	0,05	3,43	0,20	0,11	4,10	
	5,2	0,16	1,72	0,01	4,88	0,11	0,04	5,50	
	8,3	0,27	2,91	0,11	6,43	0,35	0,15	8,29	
	25,2	0,24	1,18	0,02	13,25	0,05	<LQ	15,49	
	39,0	0,31	1,44	0,07	15,02	0,23	0,05	16,79	
	67,0	-	-	-	-	-	-	-	
	69,0	0,70	5,05	0,36	39,34	1,01	0,52	50,25	
	70,0	0,48	3,63	0,21	29,46	0,61	0,25	39,58	
	71,0	0,55	4,07	0,21	38,12	0,58	0,19	47,50	
	74,0	0,39	3,66	0,00	38,35	0,03	0,05	46,77	

			Pertes de masse normalisées (g/m <sup>2</sup> ) – 70 °C						
	S/V	t (j)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 3,0	2,72	1,0	-	14,93	0,22	12,36	13,64	9,27	3,49
	2,77	1,3	1,02	18,45	0,41	15,42	16,49	12,51	6,78
	2,82	4,0	9,16	18,87	1,09	16,25	17,55	14,86	13,95
	2,87	5,2	11,54	21,01	2,01	18,65	19,60	16,55	14,99
	2,92	8,3	11,31	19,96	2,07	17,46	18,84	16,02	15,64
	2,98	25,2	9,05	23,38	0,63	22,18	22,01	15,59	19,46
	3,06	39,0	4,45	20,01	0,29	23,33	17,85	4,22	19,03
	3,14	67,0	3,29	49,08	1,39	71,66	3,23	2,72	55,60
	3,21	68,0	3,20	50,78	0,53	75,54	2,71	0,66	57,21
	3,28	69,0	3,57	48,66	2,35	70,66	3,95	3,94	53,49
	3,35	70,0	7,73	57,88	2,21	62,42	3,51	3,03	47,73
	3,42	71,0	2,90	47,94	1,58	68,86	2,92	3,52	52,62
	3,50	74,0	1,51	39,45	0,03	59,15	5,04	4,02	45,96
pH 4,8	2,72	1,0	1,86	3,21	1,64	1,72	1,92	1,80	1,96
	2,77	1,3	3,29	4,68	1,73	2,17	2,28	2,49	2,21
	2,82	4,0	5,16	6,61	3,21	4,89	5,69	5,85	5,43
	2,87	5,2	6,44	7,89	3,16	6,00	7,00	6,99	6,60
	2,92	8,3	8,69	13,06	3,72	10,16	11,55	11,26	10,55
	2,98	25,2	2,46	39,93	1,75	41,19	38,58	26,99	33,44
	3,06	39,0	1,54	41,01	2,48	60,88	51,03	11,89	44,00
	3,12	67,0	1,33	222,45	5,51	277,67	184,77	91,03	157,72
pH 6,0	2,72	1,0	1,27	3,08	0,00	2,07	2,48	2,23	2,47
	2,77	1,3	1,97	3,55	0,75	2,41	2,89	3,03	2,84
	2,82	4,0	6,29	9,69	1,56	7,41	8,67	7,92	8,06
	2,87	5,2	7,70	12,56	1,35	9,75	11,13	10,33	10,34
	2,92	8,3	7,81	18,49	2,27	15,20	17,07	16,00	15,09
	2,98	25,2	2,03	41,63	0,00	47,92	44,16	24,89	38,34
	3,06	39,0	1,51	40,40	1,92	52,57	43,00	14,92	38,20
	3,12	67,0	2,61	267,01	5,87	309,66	240,48	171,80	179,89
pH 10,0	2,72	1,0	1,21	0,00	0,44	1,13	0,90	0,87	1,46
	2,77	1,3	1,44	0,23	0,45	1,71	1,18	1,21	1,80
	2,82	4,0	6,16	4,40	2,08	7,65	2,92	2,32	6,08
	2,87	5,2	5,79	5,00	0,42	10,69	1,57	0,94	8,00
	2,92	8,3	9,66	8,29	4,63	13,83	5,00	3,17	11,83
	2,98	25,2	8,40	3,29	0,64	27,95	0,73	0,00	21,68
	3,06	39,0	10,43	3,93	2,87	30,87	3,20	1,08	22,90
	3,19	67,0	-	-	-	-	-	-	-
	3,25	69,0	22,12	12,94	13,66	76,02	13,04	9,73	64,45
	3,32	70,0	14,96	9,10	7,64	55,72	7,67	4,60	49,70
	3,40	71,0	16,54	9,98	7,44	70,55	7,18	3,46	58,35
	3,47	74,0	11,43	8,77	-0,04	69,41	0,35	0,84	56,18

Caractéristique du matériau	
Verre :	SG3
Forme :	monolithe
Surface géométrique :	$8,6 \pm 0,4 \text{ cm}^2$

Paramètres des expériences	
Condition :	dynamique
Température :	$52 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
Débit Q :	De 0,2 à 0,8 mL/min

		Concentrations (ppb) – 50 °C						
	Q (mL/min)	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 1,8	0,2	19,8	2163,1	18,0	655,8	109,2	45,1	112,8
	0,3	31,7	1686,0	29,1	1148,7	186,1	79,2	49,8
	0,5	18,2	1489,8	14,6	636,5	93,9	40,8	57,4
	0,8	25,0	2527,1	31,1	3667,8	619,7	228,4	141,8
pH 2,7	0,2	<LQ	1381,2	4,8	852,2	154,5	69,4	254,9
	0,3	<LQ	2589,6	4,7	1285,3	225,6	108,6	372,3
	0,5	<LQ	1075,1	4,2	1117,0	198,2	86,6	196,3
	0,8	<LQ	1300,8	3,6	1407,7	256,4	134,4	280,0
pH 5,5	0,2	<LQ	134,9	<LQ	91,9	16,4	<LQ	158,1
	0,3	<LQ	197,7	<LQ	113,4	15,1	<LQ	118,2
	0,5	<LQ	521,5	<LQ	159,2	23,8	<LQ	183,2
	0,8	<LQ	104,1	<LQ	116,6	17,6	<LQ	171,3
pH 7,5	0,2	<LQ	108,1	4,7	106,4	10,0	<LQ	176,6
	0,3	<LQ	91,2	39,7	95,8	8,3	<LQ	213,4
	0,5	<LQ	299,3	4,8	70,7	7,8	<LQ	145,0
	0,8	<LQ	57,1	3,3	82,4	10,3	<LQ	188,4
pH 10,2	0,2	13,9	134,9	6,0	166,5	12,9	<LQ	189,4
	0,3	12,6	80,9	7,4	142,8	12,4	<LQ	198,6
	0,5	13,2	104,3	7,6	105,8	9,7	<LQ	185,6
	0,8	6,0	<LQ	3,4	40,7	2,0	<LQ	133,2

		Vitesses (g/m <sup>2</sup> /j) – 50 °C						
Q (mL/min)		Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si
pH 1,8	0,2	0,74	6,04	0,74	1,38	1,46	0,94	0,16
	0,3	1,77	7,06	1,80	3,63	3,74	2,49	0,13
	0,5	1,69	7,74	1,51	4,01	3,14	2,13	0,06
	0,8	3,72	28,21	5,13	30,90	33,20	19,12	0,88
pH 2,7	0,2	0,17	3,85	0,09	1,79	2,07	1,45	0,36
	0,3	0,24	6,41	0,23	4,06	4,53	3,41	0,78
	0,5	0,31	7,50	0,42	5,88	6,64	4,53	0,68
	0,8	0,14	14,52	0,79	11,86	13,74	11,26	1,90
pH 5,5	0,2	0,18	0,38	0,15	0,19	0,22	-	0,22
	0,3	0,24	0,83	0,06	0,36	0,30	-	0,25
	0,5	0,43	1,11	0,08	0,84	0,80	-	0,64
	0,8	0,23	1,36	0,44	1,11	1,14	-	1,19
pH 7,5	0,2	0,13	0,30	0,09	0,22	0,13	-	0,25
	0,3	0,11	0,38	0,08	0,30	0,17	-	0,45
	0,5	0,23	0,96	0,33	0,37	0,26	-	0,51
	0,8	0,16	0,56	0,08	0,69	0,57	-	1,29
pH 10,2	0,2	0,52	0,38	2,08	0,35	0,17	-	0,26
	0,3	0,70	0,34	0,40	0,45	0,25	-	0,42
	0,5	1,23	0,73	0,42	0,56	0,33	-	0,73
	0,8	0,89	0,29	0,38	0,34	0,11	-	0,74

## ANNEXE 5 : Script HYTEC de la simulation d'un film d'eau statique à la surface d'un verre de vitrail

```

#-----
domain = 0,0 1,0 1,1 0,1 m
temperature = 12 C

#-----
###ZONES ET TRANSPORT
#-----
zone solution {
geometry = rectangle 0.5,0.5 1,1 m, nodes = 1,1
porosity = 1
diffusion-coefficient = 1.5e-9 m2/s
head = 0 m
permeability = 1e-3 m/s
dispersivity = 1e-3 m
geochemistry = eau
}

#-----
###UNIT ET CHIMIE
#-----

unit eau {
  fugacity CO2(g) = 4e-4
  mineral Verre_sain_1 = 2595 g/l, surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm
  mineral Verre_sain_2 = 2595 g/l, surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm

  concentration HCO3[-] = 5e-6molal
  mineral Calcite = 0.107e-3 mol/l
  mineral Verre_altere = 0.000001 ppm

  concentration Cl[-] = 3.15 mg/l
  concentration NO3[-] = 4.56 mg/l
  concentration SO4[2-] = 4.19 mg/l
  concentration Na[+] = 1.96 mg/l
  concentration K[+] = 0.45 mg/l
  balance on H[+]
}

#-----
#DEFINITION DU VERRE
#-----
database-repository = C:/Users/Lisa/Documents/HYTEC/tdb/chess+gas.tdb

define mineral Verre_sain_1 {
composition = 0.201 SiO2(aq), 0.009 Al[3+], 0.071 Ca[2+], 0.012 HPO4[2-], 0.023 Mg[2+], 0.096 K[+], 0.136
H2O, -0.284 H[+]
volumic-mass = 2595 kg/m3
surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm
logK = -100
}

define mineral Verre_sain_2 {

```

```

composition = 0.201 SiO2(aq), 0.009 Al[3+], 0.071 Ca[2+], 0.012 HPO4[2-], 0.023 Mg[2+], 0.096 K[+], 0.136
H2O, -0.284 H[+]
volumic-mass = 2595 kg/m3
surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm
logK = -100
}

```

```

define mineral Verre_altere {
composition = 1 SiO2(aq), 0.3 Al[3+], 0.15 Ca[2+], 1.05 H2O, -1.2 H[+]
volumic-mass = 2000 kg/m3
logK = 3.0(0) 2.85(25) 2.50(60) 2.30(100)
}

```

```

exclude colloids
exclude minerals
include Verre_sain_1
include Verre_altere
include Verre_sain_2
include SiO2(am)
include Calcite
include Gypsum
include Syngenite

```

```

#-----
#CINETIQUES
#-----

```

```

#hydrolyse du verre
extend mineral Verre_sain_1 {
  kinetics {
    area = Verre_sain_1
    rate = -1.84e-7 mol/m2/s at 20C
    arrhenius-energy = 39.51 kJ/mol
    y-term, species = SiO2(am)
    w-term {
      species = H[+]
      power = 0.051
    }
  }
}

```

```

#interdiffusion
extend mineral Verre_sain_2 {
  kinetics {
    area = Verre_sain_2
    rate = -2.94e-6 mol/m2/s at 20C
    arrhenius-energy = 35.0 kJ/mol
    inhibition {
      species = Verre_altere
      half-saturation = 1.6e-3 molal
    }
    w-term {
      species = H[+]
      power = 0.26
    }
  }
}

```

```
#retrodif
extend mineral Verre_altere {
  area = Verre_sain_2
  kinetics {
    rate = 2.8e-6 mol/m2/s at 20C
    arrhenius-energy = 35.0 kJ/mol
    inhibition {
      species = Verre_altere
      half-saturation = 1.6e-3 molal
    }
    y-term, species = Verre_altere
    w-term {
      species = H[+]
      power = 0.26
    }
  }
}

#-----
#PARAMETRES
#-----
duration = 24 h
samples = 24
timestep = variable {
  start-value = 1 us
  maximum-value = 1 h
  increment = 1 %
  courant-factor = 50
}

#-----
#OUTPUT
#-----
output = C:/Users/Lisa/Documents/HYTEC/tests/vitrail/pluie
output-format = res, vtk
verbose = enabled

select y-flowrate in m/s
select pH
select time in d
select aqueous{SiO2(aq)} in mg/l
select aqueous{K[+]} in mg/l
select aqueous{Ca[2+]} in mg/l
select Verre_sain_1 in mg/l
select Verre_sain_2 in mg/l
select Verre_altere in mg/l
select Calcite in mg/l
select Syngenite in mg/l
select Gypsum in mg/l
select T in mg/l
```

## ANNEXE 6 : Script HYTEC de la simulation d'une pluie continue en surface d'un verre de vitrail

```

#-----
domain = 0,0 1,0 1,1 0,1 m
temperature = 12 C
flow-regime = transient
storage-coefficient = 1e-4

#-----
###ZONES ET TRANSPORT
#-----
zone solution {
geometry = rectangle 0.5,0.5 1,1 m, nodes = 1,400
porosity = 1
diffusion-coefficient = 1.5e-9 m2/s
head = 0 m
permeability = 1e-3 m/s
dispersivity = 1e-3 m
geochemistry = eau
}

boundary Entree {
coordinates = 1,1 0,1 m
flow-condition = constant-flow at 0,-10 mm/h
transport-condition = flux using Pluie
}
boundary Sortie {
coordinates = 0,0 1,0 m
flow-condition = constant-head at 0 m
}

#-----
###UNIT ET CHIMIE
#-----

unit eau {
  fugacity CO2(g) = 4e-4
  mineral Verre_sain_1 = 2595 g/l, surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm
  mineral Verre_sain_2 = 2595 g/l, surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm

  concentration HCO3[-] = 5e-6molal
  mineral Calcite = 0.107e-3 mol/l
  mineral Verre_altere = 0.000001 ppm

  concentration Cl[-] = 3.15 mg/l
  concentration NO3[-] = 4.56 mg/l
  concentration SO4[2-] = 4.19 mg/l
  concentration Na[+] = 1.96 mg/l
  concentration K[+] = 0.45 mg/l
  balance on H[+]
}

unit Pluie {

```

```
fugacity CO2(g) = 4e-4
concentration HCO3[-] = 5e-6molal
concentration Cl[-] = 3.15 mg/l
concentration NO3[-] = 4.56 mg/l
concentration SO4[2-] = 4.19 mg/l
concentration Na[+] = 1.96 mg/l
concentration K[+] = 0.45 mg/l
concentration Ca[2+] = 4.32 mg/l
balance on H[+]
concentration T = 1 molal
}

#-----
#DEFINITION DU VERRE
#-----
database-repository = C:/Users/Lisa/Documents/HYTEC/tdb/chess+gas.tdb

define basis-species T

define mineral Verre_sain_1 {
composition = 0.201 SiO2(aq), 0.009 Al[3+], 0.071 Ca[2+], 0.012 HPO4[2-], 0.023 Mg[2+], 0.096 K[+], 0.136
H2O, -0.284 H[+]
volumic-mass = 2595 kg/m3
surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm
logK = -100
}

define mineral Verre_sain_2 {
composition = 0.201 SiO2(aq), 0.009 Al[3+], 0.071 Ca[2+], 0.012 HPO4[2-], 0.023 Mg[2+], 0.096 K[+], 0.136
H2O, -0.284 H[+]
volumic-mass = 2595 kg/m3
surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm
logK = -100
}

define mineral Verre_altere {
composition = 1 SiO2(aq), 0.3 Al[3+], 0.15 Ca[2+], 1.05 H2O, -1.2 H[+]
volumic-mass = 2000 kg/m3
logK = 3.0(0) 2.85(25) 2.50(60) 2.30(100)
}

exclude colloids
exclude minerals
include Verre_sain_1
include Verre_altere
include Verre_sain_2
include SiO2(am)
include Calcite
include Gypsum
include Syngenite

#-----
#CINETIQUES
#-----

#hydrolyse du verre
extend mineral Verre_sain_1 {
kinetics {
```

```

area = Verre_sain_1
rate = -1.84e-7 mol/m2/s at 20C
arrhenius-energy = 39.51 kJ/mol
y-term, species = SiO2(am)
w-term {
  species = H[+]
  power = 0.051
}
}

```

```

#interdiffusion
extend mineral Verre_sain_2 {
  kinetics {
    area = Verre_sain_2
    rate = -2.94e-6 mol/m2/s at 20C
    arrhenius-energy = 35.0 kJ/mol
    inhibition {
      species = Verre_altere
      half-saturation = 1.6e-4 molal
    }
    w-term {
      species = H[+]
      power = 0.26
    }
  }
}

```

```

#retrodif
extend mineral Verre_altere {
  area = Verre_sain_2
  kinetics {
    rate = 2.8e-6 mol/m2/s at 20C
    arrhenius-energy = 35.0 kJ/mol
    inhibition {
      species = Verre_altere
      half-saturation = 1.6e-4 molal
    }
    y-term, species = Verre_altere
    w-term {
      species = H[+]
      power = 0.26
    }
  }
}

```

```

#-----
#PARAMETRES
#-----

```

```

duration = 24 h
samples = 24
timestep = variable {
  start-value = 1 us
  maximum-value = 1 h
  increment = 1 %
}

```

```
courant-factor = 50  
}
```

```
#-----  
#OUTPUT  
#-----
```

```
output = C:/Users/Lisa/Documents/HYTEC/tests/vitrail/pluie  
output-format = res, vtk  
verbose = enabled
```

```
select y-flowrate in m/s  
select pH  
select time in d  
select aqueous{SiO2(aq)} in mg/l  
select aqueous{K[+]} in mg/l  
select aqueous{Ca[2+]} in mg/l  
select Verre_sain_1 in mg/l  
select Verre_sain_2 in mg/l  
select Verre_altere in mg/l  
select Calcite in mg/l  
select Syngenite in mg/l  
select Gypsum in mg/l  
select T in mg/l
```

---

## ANNEXE 7 : Script HYTEC de la simulation d'une pluie épisodique (en alternance) à la surface d'un verre de vitrail

---

```
#-----
domain = 0,0 1,0 1,1 0,1 m
temperature = 12 C
flow-regime = transient
storage-coefficient = 1e-4

#-----
###ZONES ET TRANSPORT
#-----
zone solution {
geometry = rectangle 0.5,0.5 1,1 m, nodes = 1,400
porosity = 1
diffusion-coefficient = 1.5e-9 m2/s
head = 0 m
permeability = 1e-3 m/s
dispersivity = 1e-3 m
geochemistry = eau
}

boundary Entree {
coordinates = 1,1 0,1 m
flow-condition = constant-flow at 0,-10 mm/h
modify at 5 h, flow-condition = constant-flow at 0,-1e-10 mm/h
modify at 10 h, flow-condition = constant-flow at 0,-10 mm/h
modify at 13 h, flow-condition = constant-flow at 0,-1e-10 mm/h
modify at 15 h, flow-condition = constant-flow at 0,-10 mm/h
modify at 20 h, flow-condition = constant-flow at 0,-1e-10 mm/h
transport-condition = flux using Pluie
}
boundary Sortie {
coordinates = 0,0 1,0 m
flow-condition = constant-head at 0 m
}

#-----
###UNIT ET CHIMIE
#-----

unit eau {
fugacity CO2(g) = 4e-4
mineral Verre_sain_1 = 2595 g/l, surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm
mineral Verre_sain_2 = 2595 g/l, surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm

concentration HCO3[-] = 5e-6molal
mineral Calcite = 0.107e-3 mol/l
mineral Verre_altere = 0.000001 ppm
```

```

concentration Cl[-] = 3.15 mg/l
concentration NO3[-] = 4.56 mg/l
concentration SO4[2-] = 4.19 mg/l
concentration Na[+] = 1.96 mg/l
concentration K[+] = 0.45 mg/l
balance on H[+]
}

unit Pluie {
fugacity CO2(g) = 4e-4
concentration HCO3[-] = 5e-6molal
concentration Cl[-] = 3.15 mg/l
concentration NO3[-] = 4.56 mg/l
concentration SO4[2-] = 4.19 mg/l
concentration Na[+] = 1.96 mg/l
concentration K[+] = 0.45 mg/l
concentration Ca[2+] = 4.32 mg/l
balance on H[+]
concentration T = 1 molal
}

#-----
#DEFINITION DU VERRE
#-----
database-repository = C:/Users/Lisa/Documents/HYTEC/tdb/chess+gas.tdb

define basis-species T

define mineral Verre_sain_1 {
composition = 0.201 SiO2(aq), 0.009 Al[3+], 0.071 Ca[2+], 0.012 HPO4[2-], 0.023 Mg[2+], 0.096 K[+], 0.136
H2O, -0.284 H[+]
volumic-mass = 2595 kg/m3
surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm
logK = -100
}
define mineral Verre_sain_2 {
composition = 0.201 SiO2(aq), 0.009 Al[3+], 0.071 Ca[2+], 0.012 HPO4[2-], 0.023 Mg[2+], 0.096 K[+], 0.136
H2O, -0.284 H[+]
volumic-mass = 2595 kg/m3
surface = 1.93e-2 m2/g #20 µm
logK = -100
}

define mineral Verre_altere {
composition = 1 SiO2(aq), 0.3 Al[3+], 0.15 Ca[2+], 1.05 H2O, -1.2 H[+]
volumic-mass = 2000 kg/m3
logK = 3.0(0) 2.85(25) 2.50(60) 2.30(100)
}

exclude colloids
exclude minerals
include Verre_sain_1
include Verre_altere
include Verre_sain_2
include SiO2(am)
include Calcite
include Gypsum

```

include Syngenite

```
#-----
#CINETIQUES
#-----
```

```
#hydrolyse du verre
extend mineral Verre_sain_1 {
  kinetics {
    area = Verre_sain_1
    rate = -1.84e-7 mol/m2/s at 20C
    arrhenius-energy = 39.51 kJ/mol
    y-term, species = SiO2(am)
    w-term {
      species = H[+]
      power = 0.051
    }
  }
}
```

```
#interdiffusion
extend mineral Verre_sain_2 {
  kinetics {
    area = Verre_sain_2
    rate = -2.94e-6 mol/m2/s at 20C
    arrhenius-energy = 35.0 kJ/mol
    inhibition {
      species = Verre_altere
      half-saturation = 1.6e-3 molal
    }
    w-term {
      species = H[+]
      power = 0.26
    }
  }
}
```

```
#retrodif
extend mineral Verre_altere {
  area = Verre_sain_2
  kinetics {
    rate = 2.8e-6 mol/m2/s at 20C
    arrhenius-energy = 35.0 kJ/mol
    inhibition {
      species = Verre_altere
      half-saturation = 1.6e-3 molal
    }
    y-term, species = Verre_altere
    w-term {
      species = H[+]
      power = 0.26
    }
  }
}
```

```
#-----  
#PARAMETRES  
#-----
```

```
duration = 24 h  
samples = 24  
timestep = variable {  
  start-value = 1 us  
  maximum-value = 1 h  
  increment = 1 %  
  courant-factor = 50  
}
```

```
#-----  
#OUTPUT  
#-----
```

```
output = C:/Users/Lisa/Documents/HYTEC/tests/vitrail/pluie  
output-format = res, vtk  
verbose = enabled
```

```
select y-flowrate in m/s  
select pH  
select time in d  
select aqueous{SiO2(aq)} in mg/l  
select aqueous{K[+]} in mg/l  
select aqueous{Ca[2+]} in mg/l  
select Verre_sain_1 in mg/l  
select Verre_sain_2 in mg/l  
select Verre_altere in mg/l  
select Calcite in mg/l  
select Syngenite in mg/l  
select Gypsum in mg/l  
select T in mg/l
```