

Fonctions dose-réponse et cartographie du risque pour les matériaux en atmosphère urbaine polluée

Dose-response functions and mapping of risk for materials in urban polluted atmosphere

Emmanuel LAURANS*, Roger-Alexandre LEFÈVRE*

NDLR : Article issu du Séminaire ADEME « Pollution atmosphérique et charges critiques : bilan et perspectives des recherches menées en France », 15 mai 2001, Paris (MATE).

Résumé

La station française du Programme International Coopératif des Nations Unies « Influence de la pollution atmosphérique sur les matériaux, incluant les monuments historiques et culturels » (PIC-Matériaux), située au sommet de l'église Saint-Eustache à Paris, permet d'exposer divers matériaux (pierre, verre, métaux, polymères) et de mesurer divers paramètres atmosphériques (gaz, particules, pluies, température, humidité relative, temps de mouillage...). Les fonctions dose-réponse sont calculées à partir des doses mesurées sur les 30 sites du PIC-Matériaux répartis dans 18 pays et des réponses analysées dans les échantillons exposés. Les niveaux et charges critiques ou acceptables sont ensuite déterminés et illustrés par cartographie. Les cartes du risque pour le calcaire de Portland et le zinc, sur l'ensemble du territoire français, et sur celui de l'Ile-de-France pour le premier uniquement, sont ensuite données. En conclusion, une proposition d'amélioration de la démarche est faite concernant la pierre : la cartographie du risque n'a de sens que dans sa zone d'utilisation. En revanche, les cartes du risque pour l'ensemble de l'Europe concernant des matériaux universellement utilisés, comme le marbre de Carrare, les mortiers à base de ciment Portland ou encore les métaux, ont une grande utilité.

Abstract

The French field test-site of the United-Nations International Co-operative Programme "Influence of atmospheric pollution on materials, including historic and cultural monuments" (ICP-Materials), located at the top of the Saint-Eustache Church in Paris, allows to expose various materials (stone, glass, metal, polymer) and to measure atmospheric parameters (gases, particles, rain, temperature, relative humidity, time of wetness...). The dose-response functions are calculated from the doses recorded on the 30 test-sites of the ICP-Materials and from the responses analysed on exposed samples. The critical or acceptable levels and loads are then determined and illustrated by means of mapping. The map of risk for Portland limestone and zinc, on the entire French territory, and only on Ile-de-France for the first, are then given. In conclusion, an improvement of the method is proposed for stone : the mapping of the risk has no meaning except for the area of utilisation. Nevertheless, the map of risk for entire Europe concerning materials universally used, like Carrara marble or Portland cement based mortars, or metals, are of great utility.

* Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques, Unité mixte du CNRS et des Universités Paris VII et Paris XII, Faculté des Sciences, 61, avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil.

Introduction

Les effets de la pollution atmosphérique sur le patrimoine bâti constituent une préoccupation grandissante des décideurs politiques et économiques, comme des organismes de recherche fondamentale et appliquée. La Commission européenne a depuis longtemps inscrit cette problématique dans ses Programmes Communautaires de Recherche-Développement, mais en la limitant au Patrimoine historique et culturel. En France, la *Loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie* de 1996 [1] étendit son champ d'application à la fois à la santé humaine, aux écosystèmes et au patrimoine bâti. Ainsi, les divers *Plans régionaux pour la qualité de l'air* (PRQA), qui sont le cadre territorial d'application de cette loi, prennent-ils en compte les effets de la pollution atmosphérique sur les matériaux des bâtiments ; certains avancent même des propositions de surveillance, voire de réduction de ces effets [2, 3]. Enfin, un *Rapport parlementaire sur la pollution atmosphérique* publié en 2001 [4] a lui aussi porté une grande attention au patrimoine bâti.

Les formes et les mécanismes de réaction des matériaux des bâtiments à un polluant gazeux caractéristique, le SO_2 , qu'ils soient exposés à la pluie ou abrités de celle-ci, sont actuellement bien connus pour la pierre naturelle (calcaires, marbres, grès, granites...) et le verre (voir p. 571), mais moins bien connus pour la pierre artificielle (ciments, mortiers, bétons...). À partir, ou indépendamment de ces connaissances fondamentales, la modélisation prédictive de la sulfatation de ces matériaux peut être entreprise, en s'appuyant sur les résultats d'expériences de simulation menées dans des conditions contrôlées soit sur des sites réels, soit dans des chambres de simulation atmosphérique. Cette modélisation consiste d'abord à établir des *fonctions dose-réponse* et des *seuils et charges critiques* ou *acceptables*, puis à *cartographier le risque* encouru par ces matériaux en fonction de la distribution géographique des concentrations de polluants ; enfin, à approcher les données économiques en termes de *coût de l'entretien* courant ou lourd du patrimoine bâti, directement lié à la *durabilité* des matériaux dans leur environnement, ou encore de *coût de l'abattement de la pollution* en regard de l'avantage qu'en tirent les matériaux du patrimoine bâti.

La modélisation des effets de la pollution atmosphérique sur la pierre a été peu abordée par les équipes scientifiques s'intéressant au patrimoine bâti, quoique D.J. Spedding [5] et F.W. Lipfert [6, 7] aient travaillé, il y a déjà une trentaine d'années, sur le problème des fonctions dose-réponse concernant l'action du SO_2 et de la pluie, en élaborant une *"damage function"* exprimant la perte de masse de ce matériau.

Les modélisations concernant spécifiquement l'altération par la pollution atmosphérique des matériaux à base de *ciment* (mortiers, bétons...) sont, à notre connaissance, peu nombreuses. Une revue critique

générale en a été faite par Gregory et al. en 1996 [8] et des expérimentations en laboratoire et sur site réel, qui ont approché les fonctions dose-réponse, ont été rapportées par Okochi et al. en 2000 [9].

La participation du Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA) au *Programme International Coopératif des Nations Unies sur les « Effets de la pollution atmosphérique sur les matériaux, incluant les monuments historiques et culturels »* (PIC-Matériaux), en tant que responsable du point focal français situé à Paris sur l'église Saint-Eustache, lui a permis d'aborder ces problèmes de modélisation en coopération internationale avec les meilleurs experts du domaine, sous la direction de l'Institut suédois de la corrosion.

Le Programme International Coopératif des Nations Unies « Effets de la pollution atmosphérique sur les matériaux, incluant les monuments historiques et culturels » (PIC- Matériaux)

Il s'agit d'un des programmes de coopération internationale mis en place par la Commission économique pour l'Europe des Nations Unies, dans le cadre de la Convention de Genève sur la pollution atmosphérique à longue distance et transfrontière.

La première phase de ce PIC-Matériaux s'est déroulée de 1987 à 1994, sur 39 sites répartis dans 14 pays, sans participation française. Ses résultats ont fait l'objet de 32 rapports inédits et de 2 publications synthétiques [10, 11].

La seconde phase, impliquant 30 sites répartis dans 18 pays (voir Figure 1, ci-contre) dont la France (tour Saint-Jacques, puis église Saint-Eustache à Paris), a débuté en novembre 1997 et s'est achevée en novembre 2001. À notre connaissance, il s'agit du seul programme international de cette ampleur, concernant à la fois de multiples polluants atmosphériques gazeux (SO_2 , NO_x , O_3 , HNO_3), particulaires et liquides (pluies) et de multiples matériaux (pierre, verre, métaux, polymères...).

Le PIC-Matériaux a donc concerné la pierre et le verre, pour lesquels l'action du SO_2 et de la pluie est assez bien connue, mais aussi d'autres matériaux, essentiellement des métaux, et d'autres polluants comme NO_2 , O_3 et HNO_3 , sans que les mécanismes d'action de tous ces autres polluants sur tous ces autres matériaux soient entièrement connus. Cette démarche postule donc qu'il n'est pas indispensable de connaître les mécanismes d'action pour établir des fonctions dose-réponse.

À partir des fonctions dose-réponse concernant chacun des matériaux étudiés, une *cartographie du risque* a été entreprise à l'échelle européenne, mais n'est actuellement achevée que pour l'Allemagne, la Suisse, la Suède et la Norvège. Le LISA a en charge la cartographie pour la France.

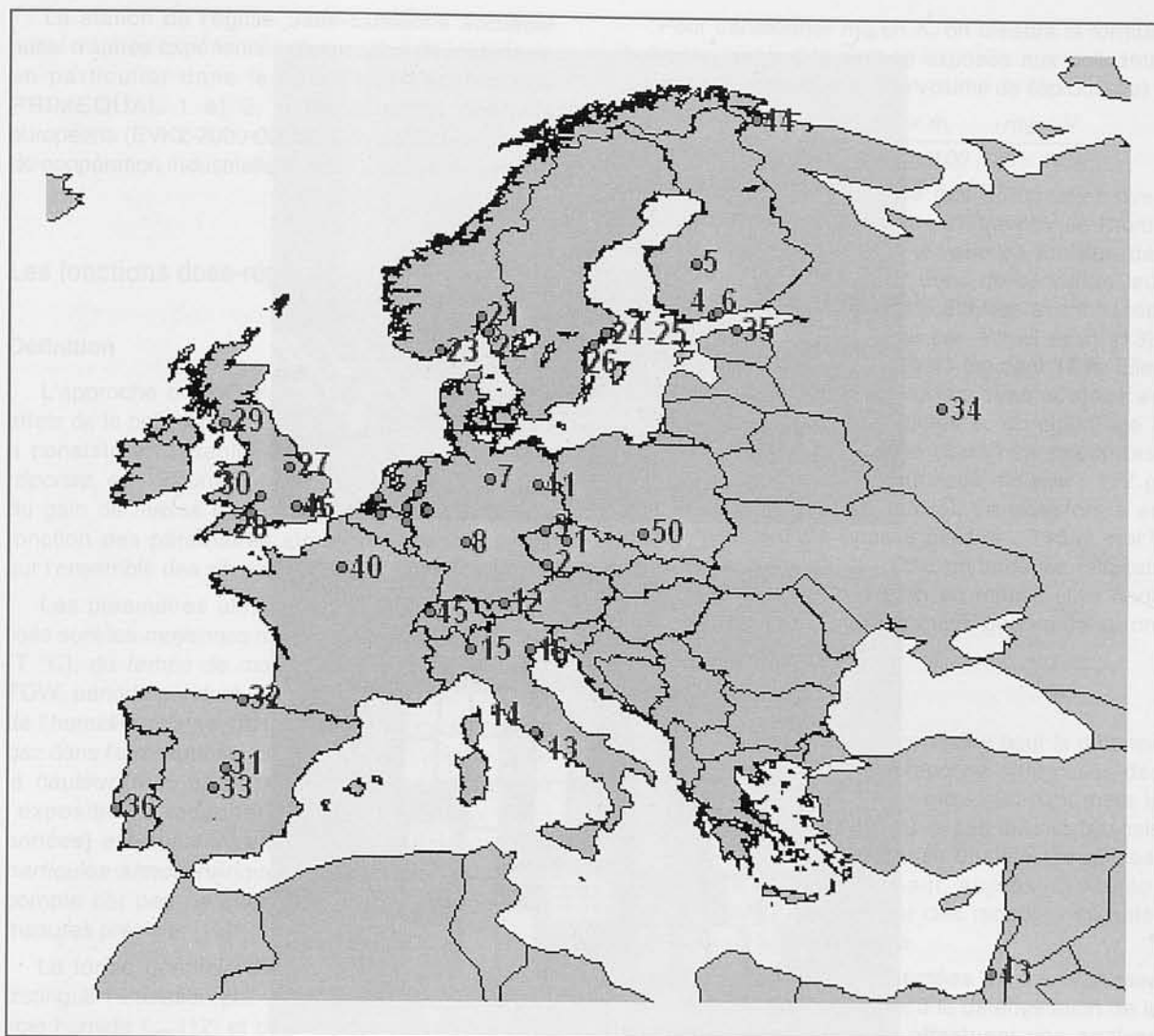


Figure 1.
Sites du PIC-Matériaux, 2^e phase (1998-2001).
Sites of the ICP-Materials, 2nd phase (1998-2001).

La station française du PIC-Matériaux, sur l'église Saint-Eustache à Paris

Le rôle du point focal français est de gérer la station installée au sommet de la tour nord de l'église Saint-Eustache à Paris (à environ 45 m d'altitude) (Figure 2, p. 560), au centre du quartier piétonnier des Halles et dominant la nouvelle station de surveillance de la qualité de l'air d'AIRPARIF, installée dans le jardin situé au pied de l'église.

Il s'agit d'exposer pendant 1, 2, 3 et 4 ans, à la pluie et à l'abri de celle-ci, les *échantillons de matériaux* (pierre, verre, acier, zinc, cuivre, aluminium, bronze, nickel, étain, peinture acrylique) reçus des centres de recherche responsables de leur préparation et auxquels ils sont retournés après exposition pour analyse. Les données environnementales et météorologiques sont elles aussi relevées et envoyées au centre norvégien.

Les *paramètres atmosphériques et environnementaux* mesurés sont :

- pour les *gaz* : les concentrations en SO_2 , NO_2 , O_3 et HNO_3 (données de la station AIRPARIF des Halles) ;
- pour les *particules* : la composition chimique élémentaire individuelle (par microscopie électronique analytique, au LISA) et la composition chimique globale (par spectrométrie de fluorescence X et chromatographie, au LISA, et par coulométrie pour le carbone-suie, au Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement, LSCE CNRS-CEA, Gif-sur-Yvette) ;
- pour les *pluies* : la hauteur, le pH, la conductivité, les concentrations en SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ (LISA) ;
- température et humidité relative de l'air (Météo-France et LISA) ;
- rayonnement global (Météo-France et LISA).

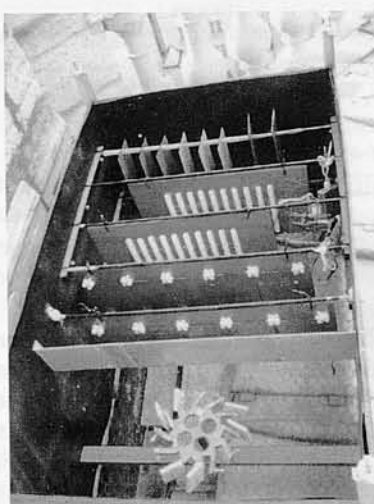
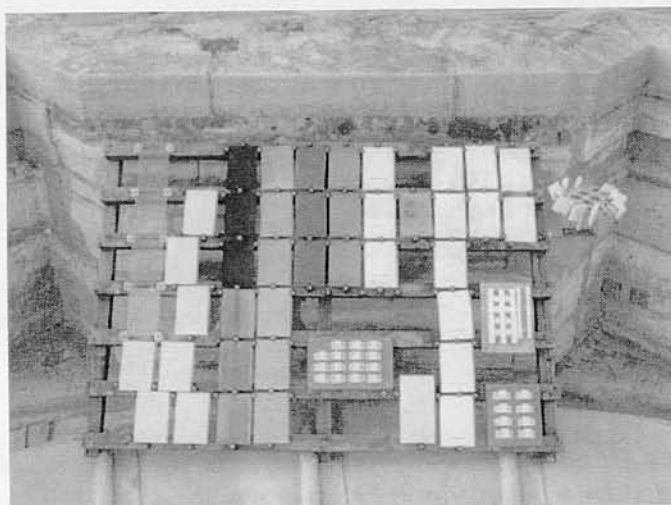


Figure 2.

De haut en bas :

- Vue générale du site français du PIC-Matériaux, au sommet de l'église Saint-Eustache à Paris ;
 - Vue du porte-échantillons à la pluie ;
 - Vue de la boîte porte-échantillons à l'abri de la pluie, ouverte.
- Overview of the ICP-Materials French Site, at the top of the Saint-Eustache Church in Paris ;
 - The rack sample-holder unsheltered from rain ;
 - The box sample-holder sheltered from rain, open.

La station de l'église Saint-Eustache accueille aussi d'autres expériences d'exposition de matériaux, en particulier dans le cadre des programmes PRIMEQUAL 1 et 2, dans celui de contrats européens (EVK2-2000-00662, CAMEL) ou encore de coopération industrielle (Saint-Gobain Recherche).

Les fonctions dose-réponse

Définition

L'approche du PIC-Matériaux pour quantifier les effets de la pollution atmosphérique sur les matériaux a consisté en l'établissement de *fonctions dose-réponse*, en l'occurrence l'expression de la perte ou du gain de masse du matériau altéré (*réponse*) en fonction des paramètres atmosphériques mesurés sur l'ensemble des sites d'exposition (*dose*).

Les paramètres atmosphériques qui ont été utilisés sont les *moyennes mensuelles* de la température (T °C), du *temps de mouillage* (Time Of Wetness, TOW, période pendant laquelle $RH > 80\%$ et $T > 0$ °C), de l'*humidité relative* ($RH\%$), de la *concentration en gaz* dans l'atmosphère : SO_2 , NO_x , O_3 ... ($mg \cdot m^{-3}$), de la *hauteur* (mm) et du *pH des pluies*. La *durée* de l'exposition atmosphérique des matériaux (t en années) est aussi introduite dans la fonction. Les *particules atmosphériques* n'ont pas été prises en compte car peu de sites étaient équipés pour des mesures précises [10].

La forme générale d'une *fonction dose-réponse* distingue l'altération par voie sèche f_{dry} de celle par voie humide f_{wet} [12] et peut s'exprimer comme suit, avec K le taux de corrosion, T la température, RH l'humidité relative, [...] les concentrations de polluants, $Rain$ la hauteur des pluies, et t la durée de l'exposition atmosphérique :

$$K = f_{dry}(T, RH, [SO_2], [NO_2], [O_3], t) + f_{wet}(Rain, [H^+], t)$$

À partir de cette forme générale, on peut déterminer une équation si on dispose de la réponse et des doses.

Détermination de la réponse

Dans la détermination des fonctions dose-réponse, la *corrosion du matériau* K peut s'exprimer sous différentes formes selon le matériau considéré : perte ou gain de masse, récession linéique, épaisseur lixiviée... Dans le cas particulier de la *Pierre*, la détermination de la *récession linéique* K de sa surface (μm) passe par la connaissance de sa *variation massique* $m\%$, qui s'écrit :

$$m\% = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100$$

avec : m_i la masse *avant* exposition et m_f la masse *après* exposition.

Pour transformer $m\%$ en K , on utilisera la formule suivante (avec A la surface exposée aux polluants, ρ la masse volumique et V le volume de l'éprouvette) :

$$K = \frac{m_f - m_i}{A \times \rho} = \frac{m\% \times m_i}{A \times \rho \times 100} = \frac{m\% \times V}{A \times 100}$$

Pour connaître la masse des éprouvettes avec précision, il est nécessaire de s'affranchir de l'humidité qu'elles contiennent, qui varie en fonction des paramètres climatiques, et donc de connaître leur masse sèche. Elles sont donc étuvées avant pesée, d'après la procédure décrite par Ashall et al. [13] : 60 °C pendant 3 h, puis 105 °C pendant 16 h. Elles sont ensuite placées dans un dessiccateur en attendant d'être pesées. Toutefois, un chauffage à 105 °C perturbe et modifie certaines structures. Ainsi, le gypse di-hydrate (masse molaire : 172 g. mol⁻¹), présent à l'état naturel, se transforme en gypse hémihydrate (masse molaire : 145 g. mol⁻¹) aux alentours de 100 °C. Cela perturbe les résultats quantitatifs obtenus : le gain en masse sera donc sous-estimé, mais les tendances générales seront toujours valables.

Détermination des doses

Les doses que l'on doit connaître pour la détermination des fonctions dose-réponse sont celles des lieux d'exposition des éprouvettes, pendant toute la durée de l'expérience. Dans le cas du site français du PIC-Matériaux, ces doses ont été recueillies, comme il a été dit plus haut, auprès de Météo-France, d'AIRPARIF et par des mesures complémentaires du LISA sur le site.

À partir des doses collectées et des réponses mesurées, on peut procéder à la détermination de la fonction dose-réponse en effectuant une analyse statistique multivariées [14].

Fonctions dose-réponse calculées

Au cours de la première phase du PIC-Matériaux, les fonctions dose-réponse ont été calculées par Tidblad et al. [12] pour tous les matériaux exposés (Tableau 1, p. 562). Lors de ces calculs, le paramètre TOW a été remplacé par une fonction statistique de la température et de l'humidité relative, car les mesures directes de TOW n'étaient effectuées que sur quelques sites : une très bonne corrélation a été démontrée entre cette fonction de substitution et le TOW réel [12]. Cette fonction s'écrit (avec t_{tot} le nombre d'heures dans une année, N loi normale de paramètres m et s , b loi bêta de paramètres a et b) :

$$TOW = t_{tot} \times N(T)_{m=0; s=9.96} \times b \left(\frac{RH}{100} \right)_{a=4.67; b=1.78}$$

Dans le tableau 1 :

- pour les *pierres*, on exprime la corrosion K comme une *récession linéique* (μm). Les fonctions ne sont données que pour des pierres exposées à la pluie ; en effet, les résultats obtenus à l'abri de la pluie sont peu cohérents ;

Tableau 1.
Fonctions dose-réponse établies pour les différents matériaux exposés dans la 1^{ère} phase du PIC-Matériaux.
Dose-response functions for the various materials exposed during the 1st phase of ICP-Materials.

- Calcaire de Portland à la pluie :

$$K = t^{0.96} \times (2.7 \times [SO_2]^{0.48} \times e^{(-0.018 \times T)} + 0.019 \times Rain \times [H^+])$$

- Grès dolomitique de Mansfield à la pluie, avec $T < 10^\circ C$ et $T > 10^\circ C$:

$$K = t^{0.91} \times (2.0 \times [SO_2]^{0.52} + 0.028 \times Rain \times [H^+])$$

$$K = t^{0.91} \times (2.0 \times [SO_2]^{0.52} \times e^{(-0.013 \times (T-10))} + 0.028 \times Rain \times [H^+])$$

- Verre de type M1 à la pluie :

$$LL = 0.013 \times [SO_2]^{0.49} \times RH^{2.75} \times t$$

- Verre de type M3 abrité, avec $T < 10^\circ C$ et $T > 10^\circ C$:

$$\ln(LL) = -0.98 + 0.45 \times \ln(t) + 0.37 \times \ln[NO_2] + 1.36 \times \ln(RH) + 0.041 \times (T - 10)$$

$$\ln(LL) = -0.98 + 0.45 \times \ln(t) + 0.37 \times \ln[NO_2] + 1.36 \times \ln(RH) - 0.101 \times (T - 10)$$

- Acier exposé à la pluie, avec $T < 10^\circ C$ et $T > 10^\circ C$:

$$ML = 34 \times [SO_2]^{0.33} \times \exp(0.02 \times RH + 0.059 \times (T - 10)) \times t^{0.33}$$

$$ML = 34 \times [SO_2]^{0.33} \times \exp(0.02 \times RH - 0.036 \times (T - 10)) \times t^{0.33}$$

- Acier abrité de la pluie, avec $T < 10^\circ C$ et $T > 10^\circ C$:

$$ML = 8.2 \times [SO_2]^{0.24} \times \exp(0.025 \times RH + 0.048 \times (T - 10)) \times t^{0.66}$$

$$ML = 8.2 \times [SO_2]^{0.24} \times \exp(0.025 \times RH - 0.047 \times (T - 10)) \times t^{0.66}$$

- Zinc exposé à la pluie, avec $T < 10^\circ C$ et $T > 10^\circ C$:

$$ML = 1.4 \times [SO_2]^{0.22} \times \exp(0.018 \times RH + 0.062 \times (T - 10)) \times t^{0.85} + 0.029 \times Rain \times [H^+] \times t$$

$$ML = 1.4 \times [SO_2]^{0.22} \times \exp(0.018 \times RH - 0.021 \times (T - 10)) \times t^{0.85} + 0.029 \times Rain \times [H^+] \times t$$

- Zinc abrité de la pluie, avec $T < 10^\circ C$ et $T > 10^\circ C$:

$$ML = 0.058 \times [SO_2]^{0.16} \times RH \times \exp(0.039 \times (T - 10)) \times t^{0.49}$$

$$ML = 0.058 \times [SO_2]^{0.16} \times RH \times \exp(-0.034 \times (T - 10)) \times t^{0.49}$$

- Aluminium exposé à la pluie, avec $T < 10^\circ C$ et $T > 10^\circ C$:

$$ML = 0.0021 \times [SO_2]^{0.23} \times RH \times \exp(0.031 \times (T - 10)) \times t^{1.2} + 0.000023 \times Rain \times Ct \times t$$

$$ML = 0.0021 \times [SO_2]^{0.23} \times RH \times \exp(-0.061 \times (T - 10)) \times t^{1.2} + 0.000023 \times Rain \times Ct \times t$$

- Cuivre exposé à la pluie, avec $T < 10^\circ C$ et $T > 10^\circ C$:

$$ML = 0.0027 \times [SO_2]^{0.32} \times [O_3]^{0.79} \times RH \times \exp(0.083 \times (T - 10)) \times t^{0.78} + 0.05 \times Rain \times [H^+] \times t^{0.89}$$

$$ML = 0.0027 \times [SO_2]^{0.32} \times [O_3]^{0.79} \times RH \times \exp(-0.032 \times (T - 10)) \times t^{0.78} + 0.05 \times Rain \times [H^+] \times t^{0.89}$$

- Cuivre abrité de la pluie, avec $T < 10^\circ C$ et $T > 10^\circ C$:

$$ML = 0.00045 \times [SO_2]^{0.28} \times [O_3]^{1.2} \times RH \times \exp(0.033 \times (T - 10)) \times t^{0.78}$$

$$ML = 0.00045 \times [SO_2]^{0.28} \times [O_3]^{1.2} \times RH \times \exp(-0.019 \times (T - 10)) \times t^{0.78}$$

- Bronze exposé à la pluie, avec $T < 11^\circ C$ et $T > 11^\circ C$:

$$ML = 0.026 \times [SO_2]^{0.44} \times RH \times \exp(0.06 \times (T - 11)) \times t^{0.86} + (0.029 \times Rain \times [H^+] + 0.00043 \times Rain \times [Cl^-]) \times t^{0.76}$$

$$ML = 0.026 \times [SO_2]^{0.44} \times RH \times \exp(-0.067 \times (T - 11)) \times t^{0.86} + (0.029 \times Rain \times [H^+] + 0.00043 \times Rain \times [Cl^-]) \times t^{0.76}$$

- Bronze abrité de la pluie, avec $T < 11^\circ C$ et $T > 11^\circ C$:

$$ML = 0.014 \times [SO_2]^{0.41} \times RH \times \exp(0.063 \times (T - 11)) \times t$$

$$ML = 0.014 \times [SO_2]^{0.41} \times RH \times \exp(-0.053 \times (T - 11)) \times t$$

- Nickel abrité de la pluie, avec $T < 9^\circ C$ et $T > 9^\circ C$:

$$WL = 2.1 \times [SO_2]^{1.2} \times \exp(0.17 \times (T - 9)) \times t$$

$$WL = 2.1 \times [SO_2]^{1.2} \times \exp(-0.047 \times (T - 9)) \times t$$

- Étain :

$$WL = 0.5 \times [O_3]^{0.47} \times \exp(0.11 \times T) \times t$$

- pour les verres, on exprime la corrosion K par l'épaisseur (nm) de la couche lixiviée (LL : Leached Layer). Il s'agissait de deux verres calco-potassiques, de type médiéval, contenant des proportions différentes de Ca et de K ;

- pour les autres matériaux, on exprime la corrosion K en tant que perte de masse (ML : Mass Loss) ou gain de masse (WI : Weight Increase) (g. m^{-2}).

Cartographie des risques

Niveaux et charges critiques

Afin de pouvoir relier les fonctions dose-réponse à des considérations économiques, il est nécessaire d'introduire une nouvelle notion : la *charge critique* (*critical load*). Cette notion a été définie par Nilsson en 1986 [15] à propos des écosystèmes : "The highest deposition of a compound that will not cause chemical changes leading to long-term harmful effects on ecosystem structure and function". La comparaison entre la charge critique et les valeurs obtenues par les fonctions dose-réponse permet de déterminer les zones où un écosystème va être dégradé. Ce concept de charge critique est très utilisé dans le domaine des écosystèmes et a fait l'objet de nombreuses études en France (essentiellement coordonnées et financées par l'ADEME) et en Europe [16].

Toutefois, cette approche, tout à fait recevable au niveau des écosystèmes, n'est plus guère valable pour les matériaux. En effet, si pour les premiers il existe une certaine quantité de polluant en dessous de laquelle il n'y a pas de dégradation (les êtres vivants possèdent des systèmes de défense et leur durée de vie est limitée), cela n'est pas vrai pour les matériaux : toute molécule de polluant induit une dégradation [17]. Il a donc été nécessaire d'introduire le concept de *charge acceptable*.

Niveaux et charges acceptables

Ce concept d'acceptabilité est basé sur une comparaison entre la pollution du lieu d'exposition et la pollution de fond : celle d'un site considéré comme ne contenant pas de sources spécifiques de pollution. On notera K_{acc} le terme de *corrosion acceptable* et K_b le terme de *corrosion de fond* (b pour *background*). Les valeurs de K_b ont été déterminées pour chaque matériau pendant la première phase du PIC-Matériaux et s'expriment sous la forme :

$$K_b = A \times t^k$$

avec A et k des constantes pour chaque matériau et chaque type d'exposition (abrité ou non).

On définit ensuite :

$$K_{acc} = n \times K_b$$

Les valeurs recommandées pour n varient entre 1,2 et 2 d'après Kucera et Tidblad [18], et sont basées sur des considérations économiques. La *charge acceptable* est alors celle pour laquelle la

corrosion restera en dessous de la corrosion dite « acceptable » :

$$K \leq K_{acc}$$

À partir de ces données, on peut déterminer une valeur acceptable pour chaque paramètre, les autres restant fixés (et en faisant l'hypothèse qu'ils sont indépendants les uns des autres). On peut, par exemple, calculer un taux de SO_2 acceptable, connaissant n et en fixant T , HR...

Ce concept de charge acceptable possède un avantage intéressant du point de vue de la représentation graphique : il peut facilement s'illustrer par cartographie et permet de mettre en évidence les zones où les seuils de corrosion acceptable sont dépassés.

Cartographie et interpolation des données

La représentation cartographique de la corrosion acceptable, nécessite de disposer des fonctions dose-réponse pour les matériaux étudiés, des niveaux acceptables, ainsi que des doses sur l'ensemble de la zone à représenter. Or, parmi les données fournies par les réseaux de mesure, si certaines, comme les concentrations en SO_2 ou la température, sont fournies pour chaque point du maillage choisi (pour la France, choix d'une maille de 50×50 km, maillage EMEP), d'autres, en revanche, comme les données de hauteur de pluie, de pH de ces pluies et de concentration en chlorures, ne sont fournies que pour certaines des stations qui constituent les réseaux. Or, afin de pouvoir effectuer des calculs de récession pour l'ensemble de la carte, il est nécessaire d'avoir toutes les données pour chaque maille.

Tous les calculs d'interpolation ont été effectués par la *méthode du krigeage*, particulièrement recommandée pour l'interpolation des paramètres météorologiques [19] et utilisée par AIRPARIF pour les polluants atmosphériques.

Résultats pour l'ensemble du territoire français

À partir des données obtenues par le réseau EMEP et des fonctions dose-réponse de la première phase du PIC-Matériaux, les récessions ont été calculées pour chaque matériau. On a vu précédemment que l'on pouvait comparer les valeurs de corrosion obtenues avec un terme dit de corrosion de fond ou encore n fois ce terme (avec $n = 1,2$; $n = 1,5$; $n = 2$; $n = 2,5$). Ces valeurs de n nous permettent de définir des *classes d'acceptabilité*, selon que l'on est en dessous de $K_{10\%}$ ou bien en dessous de $n \times K_{10\%}$, avec n pouvant prendre les valeurs citées ci-dessus.

Lors de la première phase du Programme, les valeurs de K_b avaient été définies comme la corrosion subie par un matériau placé dans une pollution de fond. Afin de simplifier et d'uniformiser les calculs de K_b , ainsi que pour des considérations économiques, il avait été décidé de considérer que 10 % des sites les moins pollués seraient considérés comme sites

de fond. La valeur de K_b a donc été déterminée en prenant la plus forte de ces valeurs (le décile). C'est de là que vient l'appellation $K_{10}\%$.

À l'issue de la première phase du Programme, ces valeurs de $K_{10}\%$ ont été calculées pour tous les matériaux pour la période 1985-1993. On peut alors définir pour chaque matériau des classes de corrosion en fonction des valeurs obtenues (et de leur distribution par rapport à la valeur de référence). Par exemple, les classes choisies pour les cartes du *calcaire de Portland* et du *zinc* (Figures 3 et 4, p. 565 et 566) sont les classes $n = 1 ; 1,2 ; 1,5$ étant donné le peu de valeurs obtenues au-delà de $K_{10}\%$.

Ces cartes sont des représentations pour le calcaire de Portland et le zinc (tous deux exposés à la pluie) en 1998. Toutefois, comme on peut le voir sur ces deux exemples (mais cela est vrai pour tous les autres matériaux), les valeurs de $K_{10}\%$ calculées lors de la première phase du Programme ne sont que rarement dépassées. En effet, la pollution soufrée a fortement diminué ces dernières années et l'altération des matériaux a donc diminué aussi (les autres paramètres sont restés sensiblement égaux). Cela s'explique par le fait que les fonctions dose-réponse modélisent la corrosion comme une fonction croissante de la concentration en SO_2 de l'air.

Aussi, du fait de cette baisse de la pollution soufrée, il devient difficile de tirer des conclusions à partir de ce type de cartes. C'est pour cela qu'il faut redéfinir la valeur de $K_{10}\%$.

Les coordinateurs du PIC-Matériaux ont ainsi décidé de redéfinir cette valeur (cette notion n'étant valable que pour une période où les paramètres qui entrent en jeu varient peu). Le calcul précédemment effectué à l'issue de la première phase a été refait pour la période 1997-1998. Ce sont donc ces nouvelles valeurs de $K_{10}\%$ (Tableau 2) qui seront utilisées dans les cartes de risque, en gardant toujours les classes en fonction du paramètre n .

Lorsqu'on compare les cartes pour l'ensemble de la France du calcaire de Portland ou du zinc, on

s'aperçoit immédiatement du rôle fondamental de la notion d'acceptabilité au niveau de la visualisation. Ces cartes sont une même représentation des mêmes données, mais avec des niveaux d'acceptabilité différents, et les résultats obtenus sont différents. Dans le cas du calcaire de Portland, le changement a fait apparaître des zones à risque qui n'étaient pas présentes initialement (exceptée une maille). Dans le cas du zinc, le changement a permis une meilleure définition, dans le sens cartographique du terme, des zones à risque.

Application à la Région Ile-de-France

La cartographie du risque pour les matériaux a été effectuée, à titre purement exploratoire, pour la Région Ile-de-France (Figure 5, p. 567). Le maillage sur cette Région est le même que celui utilisé par AIRPARIF : $1 \text{ km} \times 1 \text{ km}$. Ce réseau de surveillance dispose de 57 stations réparties sur la totalité de la Région et installées dans des zones urbaines, péri-urbaines, rurales et industrielles. Elles mesurent la plupart des polluants atmosphériques, entre autres : SO_2 , NO_2 , CO_2 , O_3 , particules PM_{10} ... À partir de ces données et de ses outils de simulation, AIRPARIF trace chaque année des cartes pour ces polluants sur la maille de $1 \text{ km} \times 1 \text{ km}$. Ce sont ces données, combinées avec celles de Météo-France, qui ont permis la cartographie pour l'Ile-de-France pour la période allant de mai 1999 à avril 2000. Cette carte montre qu'en plus des agglomérations, le réseau fluvial joue un rôle dans la distribution géographique du risque pour le calcaire de Portland, probablement par la majoration de l'humidité relative de l'air. Mais une analyse plus fine resterait à faire.

Conclusion

Les cartes de risque pour différents matériaux ne sont pas calquées sur la carte des concentrations de l'air en SO_2 (Figure 6, p. 568). Cela met en évidence la différence de réactivité des différents matériaux aux paramètres atmosphériques.

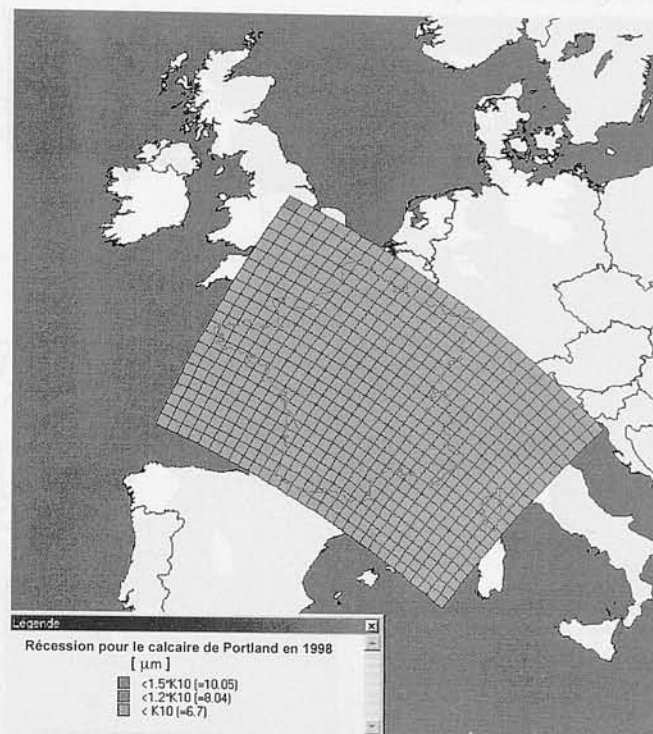
Il faut insister sur l'importance du choix des valeurs de référence. Ce sont en effet ces valeurs (nommées ici K_b ou $K_{10}\%$) qui déterminent l'aspect des cartes. Dans le cas d'un écosystème, ces valeurs de référence ont une signification biologique et peuvent donc être déterminées par calcul ou par expérimentation. En revanche, dans le cas des matériaux, ces valeurs ne peuvent pas être calculées physiquement et doivent être choisies en tenant compte de considérations économiques. Comme toute pollution induit une altération au niveau des matériaux, il faut donc choisir comme valeur « acceptable » une valeur qui représente ce que le corps social se propose de supporter comme dégradations. Dans le cadre du PIC-Matériaux, c'est le décile qui a été retenu comme valeur de fond, car il est relativement simple à calculer, significatif visuellement et assez peu contraignant au niveau des propositions d'abattement de la pollution.

Tableau 2.

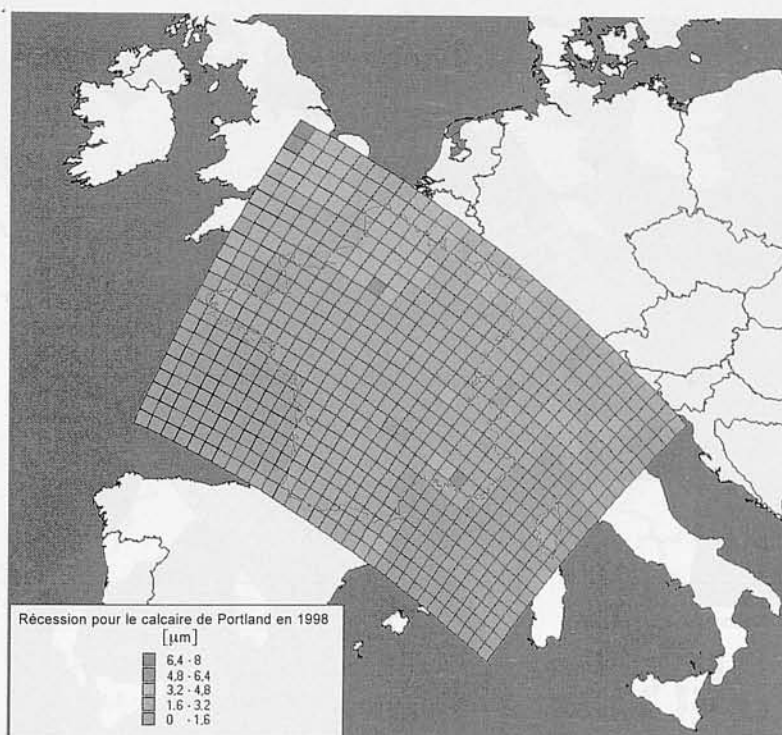
Valeurs proposées de $K_{10}\%$ basées sur les calculs correspondant à la période 1997-1998.

Proposed values for $K_{10}\%$ on the basis of calculations for 1997-1998 period.

Matériau	$k_{10}\%$
Acier	72
Zinc	3,3
Aluminium	0,09
Cuivre	3
Bronze	2,1
Calcaire de Portland	3,2
Grès de Mansfield	2,8



(a)



(b)

Figure 3.

(a) Cartographie, pour la France, de la récession linéique [µm] du calcaire de Portland exposé à la pluie en 1998, d'après le calcul effectué avec les fonctions dose-réponse et le $K_{10}\%$ issus de la 1^{ère} phase du PIC-Matériaux ;

(b) Représentation en fonction de $n \times K_{10}\%$, avec $K_{10}\% = 3,2\ \mu\text{m}$ et $n = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2$.

(a) Mapping for France of Portland limestone lineic recession [µm], exposed unsheltered from rain in 1998, after the calculations performed with dose-response functions and $K_{10}\%$ issued from the 1st phase of ICP-Materials.

(b) Representation in function of $n \times K_{10}\%$, with $K_{10}\% = 3.3\ \mu\text{m}$ and $n = 0.5 ; 1 ; 1.5 ; 2$.

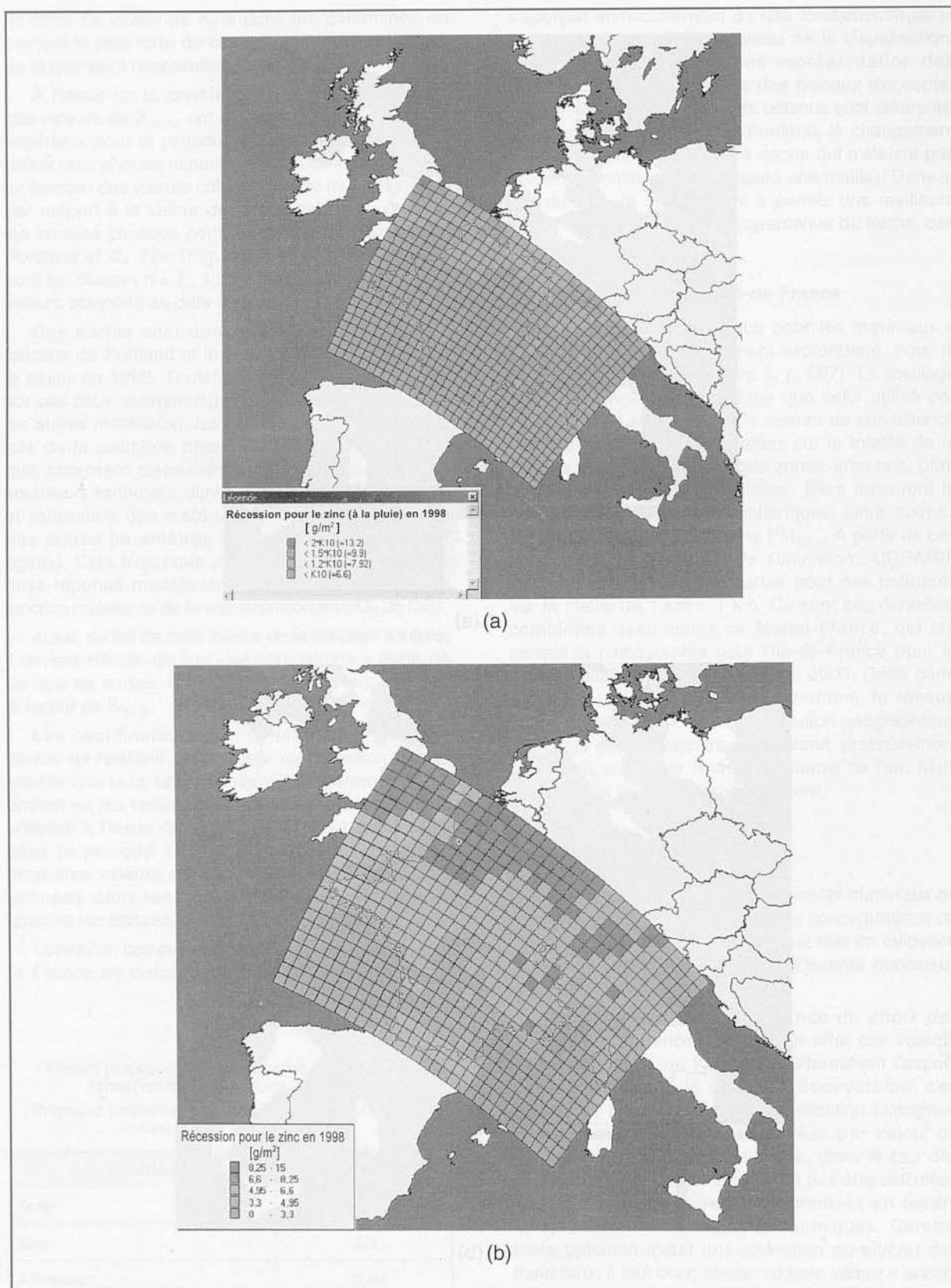


Figure 4.

(a) Cartographie pour la France de la récession massique [g. m⁻²] du zinc exposé à la pluie en 1998, d'après le calcul effectué avec les fonctions dose-réponse et le K₁₀ % issus de la 1^{ère} phase du PIC-Matériaux.

(b) Représentation en fonction de $n \times K_{10} \%$, avec $K_{10} \% = 3,3 \text{ g. m}^{-2}$ et $n = 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5$.

(a) Mapping for France of zinc massic recession [g. m⁻²], exposed unsheltered from rain in 1998, after the calculations performed with dose-response functions and K₁₀ % issued from the 1st phase of ICP-Matériaux.

(b) Representation in function of $n \times K_{10} \%$, with $K_{10} \% = 3.3 \text{ g. m}^{-2}$ and $n = 1 ; 1.5 ; 2 ; 2.5$.

De même, le choix des *classes d'acceptabilité*, donc celui des paramètres n (nombre et valeurs), revêt aussi une grande importance. Plus le nombre de classes que l'on choisit est important, meilleure est la précision des données que l'on peut obtenir de la carte ; mais cela se fait au détriment de la lisibilité de celle-ci.

Cette cartographie permet d'apprécier rapidement les *zones à risque* dans un pays, donc celles où des efforts de dépollution doivent être faits. Il s'agit donc d'un outil permettant de visualiser rapidement l'impact de la pollution sur le patrimoine bâti. Ces cartes permettent aussi de tracer des *cartes de coût d'entretien et de restauration*, pour chaque matériau,

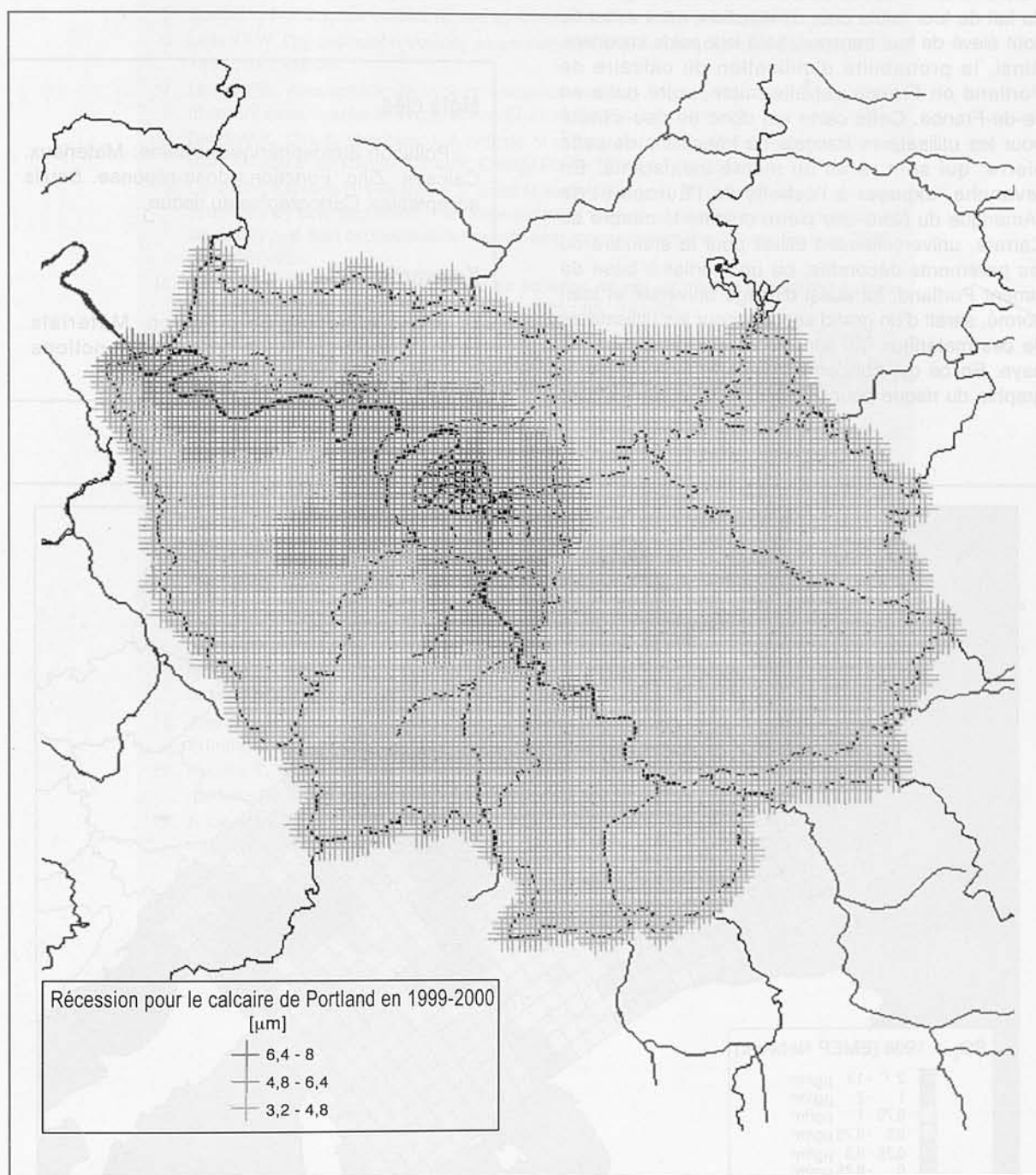


Figure 5.

Cartographie pour l'Ile-de-France de la récession du calcaire de Portland [μm], virtuellement exposé à la pluie en 1999-2000, d'après le calcul effectué avec les fonctions dose-réponse issues de la 1^{ère} phase du PIC-Matériaux et les données d'AIRPARIF et Météo-France. Représentation en fonction de $n \times K_{10} \%$, avec $K_{10} \% = 3,2 \mu\text{m}$ et $n = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2$.

Mapping for Ile-de-France of the Portland limestone recession [μm], virtually exposed unsheltered from rain in 1999-2000, after calculations performed with dose-response functions issued from the 1st phase of the ICP-Materials and from AIRPARIF and Météo-France data. Representation in function of $n \times K_{10} \%$, with $K_{10} \% = 3,2 \mu\text{m}$ and $n = 0.5 ; 1 ; 1.5 ; 2$.

en tenant compte de la quantité de matériaux exposés dans chaque zone de la carte ("Stock at risk") et du coût de leur entretien continu (maintenance préventive légère) ou de leur restauration lourde.

Les cartes présentées ci-dessus, aussi bien à l'échelle de la France entière qu'à celle de la Région Ile-de-France, présentent *un intérêt certain pour le zinc mais un intérêt plus limité pour le calcaire de Portland*. En effet, les pierres sont d'un usage local du fait de leur faible coût d'extraction, mais aussi du coût élevé de leur transport, lié à leur poids important. Ainsi, la probabilité d'utilisation du calcaire de Portland en France est-elle faible, voire nulle en Ile-de-France. Cette carte est donc de peu d'utilité pour les utilisateurs français ou franciliens de cette pierre, qui sont rares ou même inexistantes. En revanche, exposer à l'échelle de l'Europe et de l'Amérique du Nord une pierre comme le marbre de Carrare, universellement utilisé pour la statuaire ou les parements décoratifs, ou un mortier à base de ciment Portland, lui aussi d'usage universel et bien normé, serait d'un grand secours pour les utilisateurs de ces matériaux qui sont nombreux dans tous les pays. En ce qui concerne l'Ile-de-France, la cartographie du risque pour le calcaire qui a servi à bâtir

les principaux monuments (Notre-Dame, Louvre...) et tous les immeubles haussmanniens, aurait aussi un grand intérêt. Elle reste cependant à faire...

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du PIC-Matériaux des Nations Unies, avec le soutien financier de l'ADEME.

Mots clés

Pollution atmosphérique urbaine. Matériaux. Calcaire. Zinc. Fonctions dose-réponse. Seuils acceptables. Cartographie du risque.

Keywords

Urban atmospheric pollution. Materials. Limestone. Zinc. Dose-response functions. Acceptable thresholds. Mapping of risk.

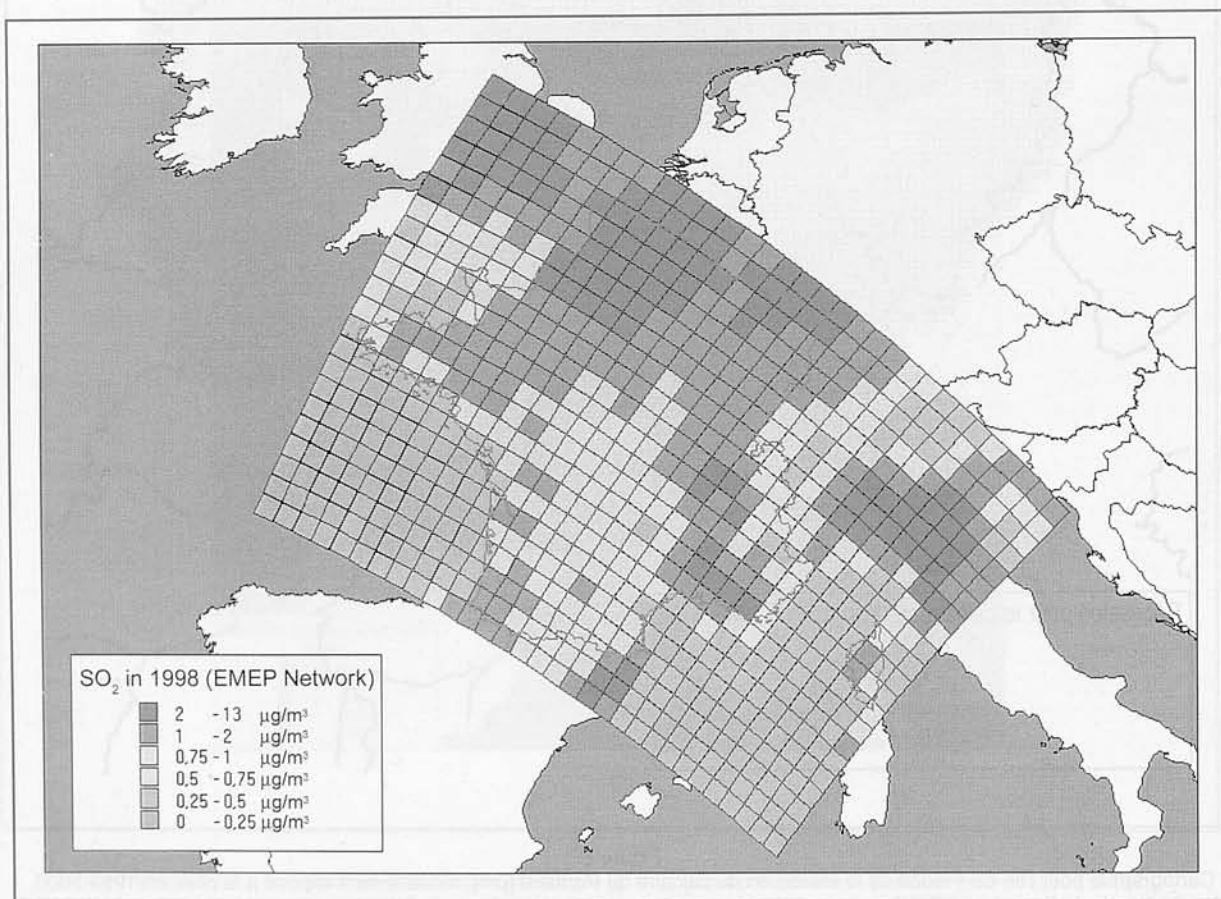


Figure 6.

Cartographie pour la France de la distribution des concentrations de SO₂ (µg.m⁻³) dans l'air en 1998, calculées par le réseau EMEP.

Mapping for France of the distribution of the concentrations of SO₂ (µg.m⁻³) in air in 1998, calculated by the EMEP Network.

Références

1. Loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, Journal officiel de la République française, 1^{er} janvier 1997 : 11-9.
2. Plan Régional pour la Qualité de l'Air en Ile-de-France. Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement 2000 : 160 p.
3. Plan Régional pour la Qualité de l'Air en Région Centre. Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement 2000.
4. Assemblée nationale. Rapport d'information n° 3088 sur la pollution de l'air 2001 : 99 p.
5. Spedding DJ. Sulphur dioxide uptake by limestone, Atmos Environ 1969 ; 3 : 683.
6. Lipfert FW. Dry deposition Velocity as an indicator for SO₂ Damage to Materials, JAPCA 1989 ; 39 : 446-52.
7. Lipfert FW. Atmospheric damage to calcareous stones : comparison and reconciliation of recent experimental findings, Atmos Environ 1989 ; 23 (2) : 415-29.
8. Gregory K, Dirk S, Gambles J. A critique of estimate of the cost of damage to building material due to atmospheric attack. Energy Policy 1996 ; 24 (7) : 641-9.
9. Okochi H, Kameda H, Hasegawa S, Saito N, Kubota K, Igawa M. Deterioration of concrete structures by acid deposition – an assessment of the role of rainwater on deterioration by laboratory and field exposure experiments using mortar specimens, Atmos Environ 2000 ; 34 : 2937-45.
10. Kucera V, Fitz S. Direct and indirect air pollution effects on materials including cultural monuments. Water, Air and Soil Pollution 1995 ; 85 : 153-65.
11. Tidblad J, Kucera V, Mikhailov A, Henricksen J, Kreislova K, Yates T, Stöcke B, Schreiner M. UN/ECE ICP-Materials : Dose-response functions on dry and wet acid deposition effects after 8 years of exposure, Water, Air and Soil Pollution 2001 (*In press*).
12. Tidblad J, Mikhailov AA, Kucera V. Unified dose-response function after 8 years of exposure. Multipollutant effect of air pollutants on materials – modelling and verification. Swedish Corrosion Institute Report C 2000-11 : 1998.
13. Ashall GJ, Massey S, Yates TJS, Butlin RN. Evaluation of decay to stone tablets after exposure for 8 years. Quantification of effects of air pollutants on materials. Federal Environmental Agency 1998 : 67-77.
14. Woisetschlger G, Schreiner M. Evaluation of decay to glass samples after 1 and 2 years of exposure. UN/ECE International Co-operative Programme on effects on materials, including historic and cultural monuments, Report no 27. Institute of Chemistry, Academy of Fine Arts, Vienna, Austria 1997.
15. Nilsson J. Critical loads for nitrogen and sulphur. Miljørapport 1986 : 11. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark 1986.
16. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie. Les charges critiques en France. Collection Données et Références. ADEME Éditions 1997 : 59 p.
17. Kucera V, Fitz S. Direct and indirect air pollution effects on materials including cultural monuments. Water, Air and Soil Pollution 1995 ; 85 : 153-65.
18. Kucera V, Tidblad J. Acceptable levels of pollution and corrosion damage and their mapping. Quantification of effects of air pollutants on materials. Federal Environmental Agency, Berlin 1998.
19. Goovaerts P. Geostatistical approaches for incorporating elevation into the spatial interpolation of rainfall. Journal of Hydrology 2000 ; 228 : 113-29.