Les effets de la pollution atmosphérique sur les matériaux du patrimoine bâti : la pierre et le verre

The effects of atmospheric pollution on building materials : stone and glass

Roger-Alexandre LEFÈVRE*, Patrick AUSSET*

Résumé

Une synthèse des travaux et des interprétations du Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques concernant l'altération de la pierre et du verre par la pollution atmosphérique est présentée. Sur les façades des bâtiments, quels que soient les matériaux (pierre ou verre), les zones exposées à la pluie sont claires et érodées, celles qui en sont abritées s'assombrissent par formation de croûtes noires contenant entre autres des particules anthropiques (cendres volantes et suies) cimentées par du gypse. Sur les pierres calcaires, une sulfatation vers la profondeur se produit simultanément. Sur les pierres calcaires poreuses, les croûtes noires se détachent périodiquement en formant des plaques noires, laissant un dessin en puzzle blanc-gris-noir sur la surface du substrat. Des croûtes anciennes, témoins de la pollution atmosphérique anté-industrielle, ont été analysées : elles contiennent des débris de bois imbrûlés. La quantification des effets de la pollution atmosphérique peut se faire soit directement sur des bâtiments d'âges différents, soit au cours d'expériences de simulation sur le terrain ou au laboratoire dans des chambres de simulation. Dans les deux derniers cas, des croûtes gypseuses embryonnaires apparaissent dès la première année. La conclusion recense de nombreuses questions encore sans réponse : effets des polluants autres que le soufre, effets sur d'autres matériaux...

Abstract

A synthesis of works and interpretations of the Interuniversitary Laboratory for Atmospheric Systems concerning the alteration of stone and glass by atmospheric pollution is presented. On the façades of buildings, whatever the materials (stone or glass), the zones unsheltered from rain are clear and eroded, those sheltered darken by the development of black crusts containing anthropic particles (fly-ash, soots) cemented by gypsum. On calcareous stones, a sulphation towards depth occurs simultaneously. On porous calcareous stones, the black crusts detach periodically forming black slabs, designing a white-grey-black puzzle on the remaining stone surface. Ancient crusts, witnesses of pre-industrial air pollution, were analysed : they contain unburnt wood debris. The quantification of the effects of atmospheric pollution is possible directly either on buildings of different ages, or by simulating experiments in the field or in simulation chamber. In the two last cases, embryonary gypseous crusts appear as early as the first year. In the conclusion many questions without any response at this time are exposed : effects of other pollutants than sulfur, effects on other materials than stone and glass...

* *Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA), Unité mixte du CNRS et des Universités Paris VII et Paris XII, Faculté des Sciences, 61, avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil.*
lefevre@lisa.univ-paris 12.fr

Introduction

Depuis plus de deux siècles, l'augmentation massive de la production et de la consommation d'énergie, due au développement des industries, des transports et du chauffage, ainsi que le remplacement, comme combustible, du bois par le charbon et les dérivés du pétrole, ont entraîné d'importantes émissions atmosphériques de composés soufrés, soit sous forme gazeuse (SO_2), soit liés à des particules (cendres volantes, suies). Il en a résulté, entre autres, une importante sulfatation des matériaux du patrimoine bâti, se manifestant par l'apparition, à l'interface matériaux-atmosphère, de *sulfate de calcium hydraté* (gypse : $CaSO_4$, $2H_2O$). Cette sulfatation est accompagnée d'altérations physiques et esthétiques, selon des modalités complexes dépendant, en plus des concentrations en soufre d'origine atmosphérique, d'autres paramètres tels que l'humidité relative de l'air, l'exposition ou non des matériaux à la pluie, de leur disponibilité en calcium, de leur porosité, de leur état de surface...

La nature chimique et minéralogique, ainsi que les propriétés physiques de la surface des matériaux en cours de sulfatation, influent sur ce phénomène en déterminant ses modalités qui vont ainsi sensiblement différer d'une pierre calcaire à une pierre siliceuse, d'une pierre compacte à une pierre poreuse, d'une pierre à un verre, etc. Nous présentons ci-dessous la synthèse de nos travaux et de nos interprétations à partir de l'expérience que nous avons acquise sur deux matériaux, la *pierre* et le *verre* ; il ne s'agit en aucun cas d'une revue exhaustive des travaux effectués dans ce domaine.

Il faut garder en perspective que la connaissance des mécanismes d'interaction entre les matériaux des bâtiments et la pollution atmosphérique est indispensable pour déterminer et appliquer judicieusement les politiques et les techniques d'entretien et de traitement des façades dégradées, dont le coût n'est pas négligeable, et pour élaborer des politiques de préservation de l'environnement et du cadre de vie, dont les bâtiments font partie intégrante, a fortiori lorsqu'il ont une vocation culturelle ou une histoire riche.

La sulfatation du patrimoine bâti : macrolocalisation sur les façades des bâtiments et les statues, et microlocalisation sur et dans les matériaux

L'observation attentive d'une façade de bâtiment ou d'une statue en zone urbaine polluée révèle immanquablement la juxtaposition de *parties sombres* et de *parties claires*, cette distribution étant directement liée aux conditions d'exposition à la pluie [1-3] (Figure 1, ci-contre).

Les *parties sombres* d'une façade ou d'une statue sont systématiquement abritées de la pluie, hormis le cas du développement de champignons ou de lichens noirs, avides d'humidité, mais dont l'origine biologique sort du cadre de notre propos centré sur les effets de la seule pollution atmosphérique. On note dans ces parties sombres la présence de *croûtes grises ou noires* qui se révèlent au laboratoire être constituées de particules atmosphériques cimentées par du gypse. Les croûtes sulfatées jeunes sont grises : elles noircissent progressivement en se chargeant de particules sombres. La croissance de ces croûtes gypseuses nécessite que le phénomène qui en est à l'origine, la sédimentation-accrétion particulaire, soit continu. Cela explique que ces croûtes se trouvent dans les zones abritées de la pluie ; en effet, une pluie ou un ruissellement peuvent en quelques instants évacuer les particules qui s'étaient déposées depuis la pluie précédente et dissoudre le ciment gypseux embryonnaire qui s'était formé. Cependant, le gypse étant un minéral hydraté, une quantité minimale d'humidité dans l'air (vapeur, microgouttelettes de brouillard) est indispensable à sa formation.

Les *parties claires* de la même façade ou de la même statue sont celles qui sont frappées par la pluie directe ou par des ruissellements provenant de la défectuosité des systèmes d'évacuation de l'eau. À ces endroits, le matériau est à nu car il est lessivé : il conserve sa couleur originelle plus ou moins éclaircie. Les particules qui se sont déposées entre deux pluies sont évacuées par la pluie suivante et le ciment gypseux qui a commencé de se développer est dissout : la surface du matériau est à nu ou même érodée.

Cette description générale des façades des bâtiments et des statues en atmosphère urbaine polluée concerne tous les matériaux qui les constituent. Cependant, on ne peut observer macroscopiquement sur ces façades que la seule sulfatation *au-dessus* de la surface des matériaux (croûtes noires) ou son absence (lessivage, érosion), mais non la sulfatation *en dessous* de cette surface, qui s'effectue selon des modalités variables avec les matériaux et ne se détecte qu'à l'examen détaillé au laboratoire d'échantillons prélevés sur ces façades ou ces statues.

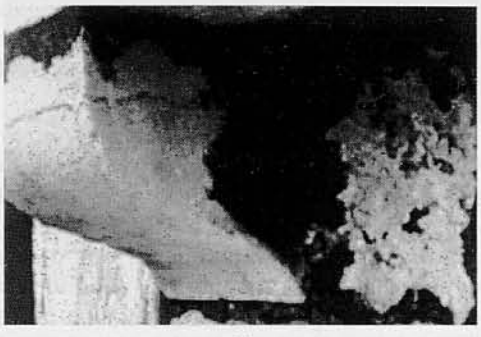
En ce qui concerne le *verre*, en particulier celui des façades des grands immeubles contemporains, il faut savoir qu'il n'est maintenu transparent et plus ou moins propre, que lorsque la pluie le fouette ou ruisselle à sa surface, mais surtout au prix de nettoyages réguliers et souvent coûteux. Quant aux *vitraux* des églises, que l'on ne nettoie pas régulièrement, ils s'altèrent sous la pluie par lixiviation (lessivage sélectif des alcalins et alcalino-terreux avec enrichissement relatif en silice hydratée) ou par corrosion (apparition de cratères), et ils s'opacifient par le développement de croûtes sulfatées dans les parties abritées de la pluie [4]. De plus, les vitraux anciens ont souvent une composition chimique qui



(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 1.
(a) Façade de la Ca' Rezzonico sur le Grand Canal de Venise (Photo : R.-A. Lefèvre – LISA) : les parties hautes du palais, plus atteintes par la pluie, sont plus claires que les parties basses. Dans ces dernières, les parties de la façade, en particulier les colonnes, exposées à la pluie battante, sont lessivées et claires, tandis que des croûtes noires se développent dans les zones abritées. À la base du bâtiment, la conjugaison des actions de la pollution atmosphérique et des remontées capillaires d'eau chargée de sels entraîne le détachement de plaques noires et l'apparition d'un puzzle blanc-gris-noir.
(b) Lion en calcaire situé à l'entrée nord-ouest du pont Alexandre III à Paris (Photo : P. Ausset – LISA) : des croûtes noires gypseuses se développent à l'abri de la crinière et du cou de l'animal, tandis que le reste de son corps, battu par la pluie, demeure blanc.
(c) Équerre en pierre d'Istrie soutenant le balcon monumental du Palazzo Da Mula à Murano (Venise) (Photo : P. Ausset – LISA) : des croûtes noires gypseuses couvrent les parties non atteintes par la pluie et les ruissellements.
(d) Face extérieure d'un vitrail ancien de la cathédrale Saint-Gatien de Tours (Photo : R.-A. Lefèvre – LISA) : des croûtes gypseuses grises et brunes couvrent le verre, diminuant sa transparence. La colonnette en pierre poreuse de l'encadrement de la baie montre le phénomène du puzzle blanc-gris-noir par détachement périodique de plaques noires (Reproduit avec autorisation).

(a) Façade of the Ca'Rezzonico alongside the Canal Grande in Venice (Photo : R.-A. Lefèvre – LISA) : the higher parts of the palace, more attained by the rain, are clearer than the lower ones. These lower parts, in particular the columns, unsheltered from rain, are washed and clear, whilst black crusts develop in the sheltered zones. At the bottom of the building, by joint action of atmospheric pollution and capillary raising of salted water, black slabs detach and a white-grey-black puzzle appears.
(b) Lion in limestone located at the north-western entry of the Alexandre III Bridge in Paris (Photo : P. Ausset – LISA) : gypseous black crusts develop under the mane and the neck of the animal, whilst the rest of the body, beaten by the rain, remains white.
(c) Brace of Istria stone sustaining the monumental balcony of the Da Mula Palace in Murano (Venice) (Photo : P. Ausset – LISA) : black crusts cover the parts sheltered from rain and run-off.
(d) External face of an ancient stained glass window of the Saint Gatien Cathedral (Tours, France) (Photo : R.-A. Lefèvre – LISA) : grey and brown crusts cover the glass, reducing its transparency. The fine column of the window frame in porous stone shows the phenomenon of white-grey-black puzzle due to periodic detachment of black slabs. (Reproduced with permission).

favorise leur altérabilité (richesse en potassium, pauvreté en sodium).

Comme il a été dit plus haut, l'apparition de gypse est cantonnée à l'*interface* entre l'atmosphère contenant du soufre et la surface des matériaux à son contact : il se localise soit immédiatement *en dessous* de cette surface, soit immédiatement *au-dessus* d'elle.

Le gypse n'apparaît *en dessous* de la surface que si du calcium mobilisable est disponible dans le matériau, généralement sous forme de carbonate (calcite : $CaCO_3$) ; en revanche, le gypse apparaît *au-dessus* de la surface quelle que soit la nature du matériau, calcique ou non : pierres calcaires ou siliceuses, ciments, mortiers, bétons, briques, céramiques, verres, vitraux, métaux, bois, plastiques, peintures...

Dans le premier cas, le transfert du soufre se fait *de la surface du matériau vers sa profondeur* en suivant le réseau poreux du matériau sous forme gazeuse (SO_2) ou dissoute dans l'eau (H_2SO_4), et le gypse apparaît par transformation de la calcite, en entraînant souvent d'importants désordres structuraux macroscopiques car son volume molaire est plus grand que celui de la calcite : fracturation, cloquage, détachement de plaques...

Dans le second cas, la sulfatation se fait *de la surface du matériau vers l'extérieur*, par apport de soufre sous forme gazeuse, d'humidité sous forme de vapeur ou de microgouttelettes contenant éventuellement des composés soufrés et calciques dissous [5], et par dépôt de poussières diverses (anthropiques, terrigènes, marines, biogéniques...) elles-mêmes éventuellement porteuses de soufre et de calcium. L'ensemble aboutit à la croissance d'une croûte superficielle généralement plus sombre que le matériau sain, d'abord grise puis s'assombrissant progressivement jusqu'au noir (Figures 2a et 2b, ci-contre). Parmi ces particules atmosphériques, une attention particulière a été portée ces dernières décennies aux cendres volantes, émises principalement par la combustion du charbon et du fioul lourd (Figures 2c et 2d, ci-contre). Certaines sont en effet porteuses de soufre et de catalyseurs de la sulfatation (V, Ni, Fe...) ; elles pourraient ainsi jouer un rôle dans la synthèse du gypse.

En résumé, le mécanisme invoqué pour expliquer la présence et la croissance des croûtes noires sulfatées au-dessus de la surface des matériaux fait appel à la fois à l'apport continu de particules atmosphériques et à leur cimentation par croissance de cristaux de gypse provenant de la réaction entre le SO_2 atmosphérique et les ions Ca^{++} présents dans les gouttelettes de brouillard ou simplement dans les microparticules calciques en suspension dans l'air (gypse, calcite...). Un apport de calcium par le substrat, s'il en contient sous forme mobilisable, n'est pas indispensable à la formation des croûtes noires, comme le démontre la formation de croûtes gypseuses sur le bronze [6] ou sur le bois [7, 8]. En revanche, ce calcium mobilisable est indispensable dans les matériaux pour qu'ils se sulfatent vers leur profondeur.

Modalités et conséquences de la sulfatation en fonction de la porosité de la pierre : croûtes grises et noires, plaques blanches, grises et noires

Les deux phénomènes de sulfatation au-dessus et au-dessous de la surface des matériaux que nous venons de décrire peuvent être concomitants ou indépendants : ainsi, un marbre de Carrare peut très bien se couvrir de croûtes gypseuses sans se sulfater significativement sous sa surface, pourvu que l'humidité relative de l'air qui l'entoure ne soit pas supérieure à environ 80 %. Il en est tout autrement au-dessus de cette valeur : il va se sulfater en profondeur à grande vitesse car il est constitué de 100 % de calcite dont le calcium est facilement disponible dans ces conditions [9, 10].

Une pierre moyennement poreuse comme le calcaire lutétien qui a servi à bâtir les grands monuments (Louvre, Notre-Dame...) et les immeubles haussmanniens de Paris, présente plusieurs formes d'altération en relation avec la pollution atmosphérique :

- les parties exposées à la pluie peuvent être lessivées et érodées, comme nous l'avons dit, mais peuvent aussi présenter une forme originale d'altération structurale : la formation et le détachement de *plaques blanches*. L'épaisseur de ces plaques (quelques millimètres) semble correspondre très exactement à la profondeur de pénétration de l'eau lors d'une pluie battante qui sature rapidement le réseau poreux superficiel de la pierre avant de ruisseler à sa surface (phénomène du refus). Après la fin de la pluie, pendant la phase de séchage, l'eau s'évapore en profondeur de la roche, entraînant la cristallisation des sels qu'elle contenait à l'état dissout, essentiellement du gypse, développant ainsi un niveau de décollement qui entraîne le détachement de la plaque blanche parallèlement à la surface du mur et indépendamment de la stratification de la pierre. Ce phénomène peut s'observer, par exemple, dans la cour Carrée du Louvre ou sur l'église Saint-Eustache à Paris ;
- si une importante rugosité superficielle de la pierre se conjugue à une importante pollution particulaire, des particules déposées vont résister au lessivage et des croûtes noires pourront apparaître même dans les parties des façades exposées à la pluie. Ainsi, ce mécanisme d'évaporation-cristallisation va-t-il entraîner le détachement, parallèlement à la surface du mur, d'une *plaque* non plus blanche mais *noire*. Ce mécanisme explique la relative minceur des croûtes noires recouvrant ces plaques noires : elles n'ont pas le temps de croître comme leurs voisines abritées de la pluie, puisqu'elles se détachent spontanément et assez rapidement. C'est aussi ce mécanisme « *d'autonettoyage* » qui explique la *juxtaposition en puzzle*

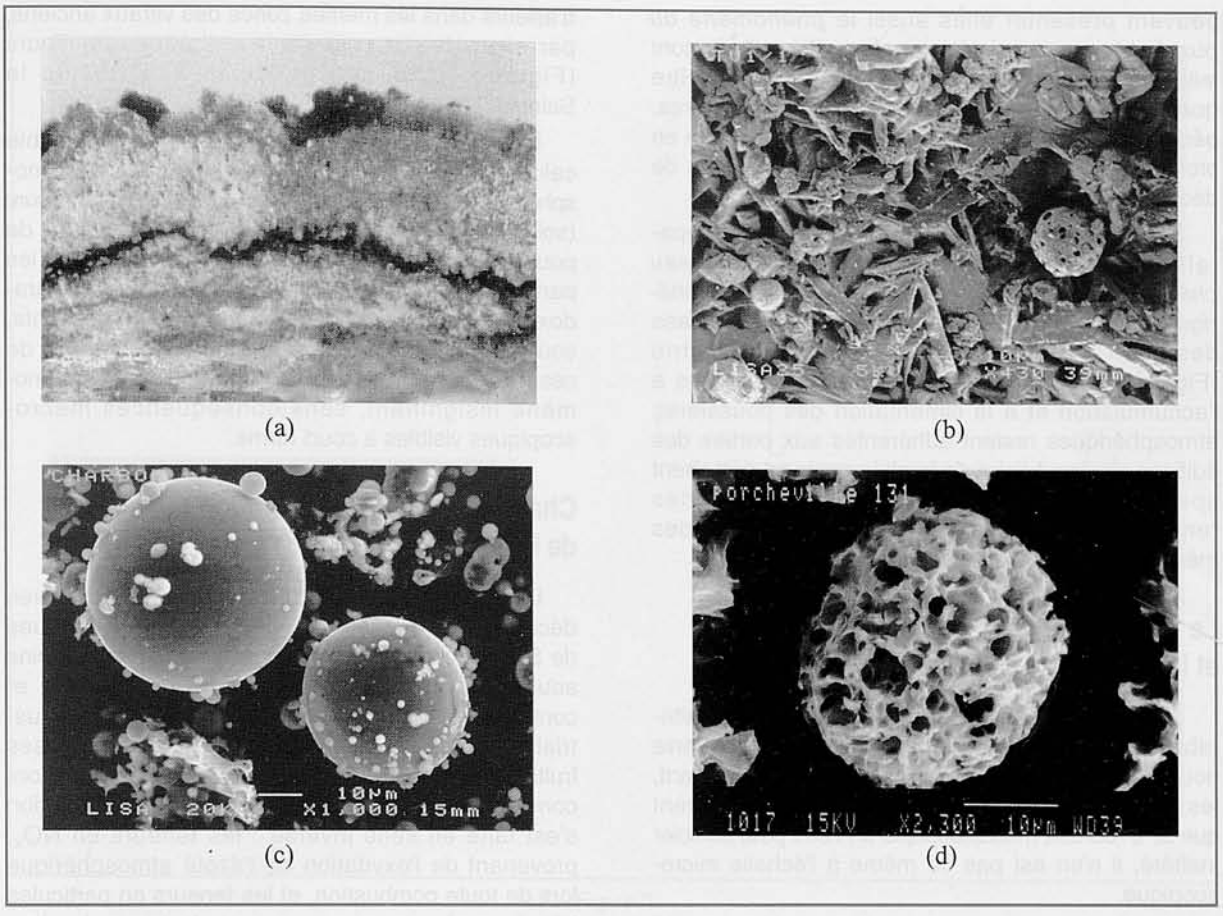


Figure 2.
(Photos : LISA).
(a) Coupe d'une croûte noire sur calcaire, vue au microscope photonique : la pierre occupe la partie inférieure du cliché, la croûte est faite d'un mélange irrégulièrement stratifié de gypse blanc et de particules noires.
(b) Surface d'une croûte grise sur un vitrail ancien de la cathédrale Saint-Gatien de Tours (*voir* Figure 1d) vue au microscope électronique en balayage (MEB) : des cristaux aciculaires de gypse voisinent avec des cendres volantes.
(c) Cendres volantes lisses de combustion de charbon.
(d) Cendres volantes spongieuses de combustion de fioul lourd.

(Photos : LISA).
(a) Section of a black crust on limestone, observed by photon microscopy : the stone is visible at the bottom of the microphotography, the crust is made up by a mixture irregularly stratified of white gypsum associated to black fly-ash.
(b) Scanning electron microphotography of the surface of a black crust on ancient stained glass of the Saint-Gatien Cathedral (Tours, France) (*see* Figure 1d) : acicular crystals of gypsum and fly-ash.
(c) Smooth fly-ash from coal combustion.
(d) Spongy fly-ash from heavy fuel oil combustion.

de taches blanches, grises et noires dans ces parties des édifices exposées à la pluie : le détachement d'une plaque noire fait apparaître une zone intacte blanche qui, à son tour, va peu à peu devenir grise puis noire. Les taches blanches du puzzle sont donc celles soumises depuis peu au dépôt particulaire, les grises depuis plus longtemps et les noires depuis encore plus longtemps. Une plaque noire comporte de sa surface vers sa profondeur : une croûte noire, une tranche de pierre partiellement sulfatée, le niveau gypseux qui a entraîné son détachement. De tels *puzzles blanc-gris-noir* sont observables à Paris sur l'église Saint-Eustache.

Une pierre comme le tuffeau de Touraine, très poreuse et très rugueuse en surface, montre aussi de très nombreux exemples de tels puzzles. Ainsi, la cathédrale de Tours et les monuments ou les maisons du Val de Loire, devraient être entièrement noirs s'ils n'assuraient pas spontanément leur « *autonettoyage* » par le détachement régulier de plaques noires. Mais cet « autonettoyage », s'il dispense d'une intervention des entreprises d'entretien des façades, a une conséquence économique importante : s'il est inutile de les nettoyer, il faut remplacer les pierres, car chaque détachement de plaque entraîne une perte de matière et un sérieux recul de la surface de l'édifice. L'autonettoyage permanent entraîne la nécessité de chantiers permanents de remplacement de la pierre. Le phénomène peut être sensiblement freiné en substituant au tuffeau poreux une pierre moins poreuse comme la pierre de Richemont.

La cathédrale de Tours montre encore, par exemple dans le cloître de la Psalette qui lui est adossé au nord, que les *parties abritées de la pluie*

peuvent présenter elles aussi le *phénomène du puzzle blanc-gris-noir* : les condensations d'eau sont tellement importantes sous les voûtes de ce cloître que cette eau percole à travers les croûtes noires, pénètre dans la roche sous-jacente et s'y évapore en profondeur selon le mécanisme que nous venons de décrire dans les parties exposées à la pluie.

Enfin, un *puzzle blanc-gris-noir* peut encore apparaître lorsque des *remontées capillaires d'eau chargée de sels s'ajoutent à la pollution atmosphérique*. C'est le cas par exemple à Venise, à la base des palais construits en pierre blanche d'Istrie (Figure 1a, p. 573) où les croûtes noires dues à l'accumulation et à la cimentation des poussières atmosphériques restent adhérentes aux parties des édifices situées à l'abri de la pluie, mais se détachent spontanément en puzzle lorsque les sels des remontées capillaires cristallisent à la base des mêmes édifices qui sont baignés par l'eau de mer.

Le verre, les vitraux et la pollution atmosphérique

Le verre a la réputation d'être un matériau inaltérable. En effet, beaucoup d'objets anciens en verre nous parviennent apparemment intacts ; cependant, les instruments modernes d'investigation montrent que si, à l'échelle macroscopique un verre peut sembler inaltéré, il n'en est pas de même à l'échelle microscopique.

Le principal agent d'altération du verre est *l'eau*, qui provoque, lorsque son pH est inférieur à 9, un lessivage superficiel ou lixiviation des alcalins et alcalino-terreux, éléments dits « modificateurs » du réseau irrégulier de tétraèdres SiO_4, dits « formateurs ». Il en résulte la formation d'une couche de gel siliceux hydraté qui fait écran à la propagation de la lixiviation en profondeur. De fait, celle-ci ne progresse qu'à la faveur de fractures parallèles ou perpendiculaires à la surface du verre [11]. Lorsque le pH de l'eau dépasse 9, la structure en tétraèdres est elle-même détruite et le verre se corrode. Dans les conditions de la pollution atmosphérique, le pH est plutôt acide que basique et la lixiviation prédomine. Son intensité dépend essentiellement de la composition chimique du verre : les verres anciens, en particulier ceux des vitraux, sont généralement potassiques et sont peu durables ; les verres modernes sont sodiques et sont très durables.

L'action de la pollution atmosphérique contemporaine sur des échantillons de verre ayant une composition de vitraux anciens va consister en une lixiviation entraînant en surface l'apparition de *néocristallisations* dont la composition chimique reflète dans un premier temps la composition du verre et celle des polluants gazeux (sulfates et nitrates de calcium, sodium, potassium...). Mais, peu à peu le gypse devient le minéral dominant et l'on assiste au développement progressif d'une croûte noire gypseuse comme sur la pierre, dans les zones abritées de la pluie [12]. De telles croûtes gypseuses s'observent d'ailleurs dans les mêmes zones des vitraux anciens, par exemple sur ceux de la cathédrale de Tours (Figures 1d, p. 573 et 2b, p. 575) ou de la Sainte-Chapelle de Paris [4, 13].

Le principal dommage causé au verre durable calco-sodique contemporain par la pollution atmosphérique est d'ordre esthétique : il s'agit d'une *salissure* (soiling) provoquée par le dépôt et la rémanence de poussières à la surface du verre, y compris dans les parties exposées à la pluie, ce qui peut paraître paradoxal, et qui nécessite des nettoyages incessants, souvent à grands frais. En revanche, la lixiviation de ces mêmes verres modernes sodiques est un phénomène insignifiant, sans conséquences macroscopiques visibles à court terme.

Changements dus à l'évolution récente de la nature de la pollution atmosphérique

Le durcissement de la réglementation ces dernières décennies en matière d'émissions atmosphériques de SO_2, imposant l'utilisation de combustibles moins soufrés, voire l'abandon progressif du charbon, et contrôlant plus strictement les émissions fixes industrielles et les émissions automobiles, a porté ses fruits : les teneurs en SO_2 et en cendres volantes ont considérablement chuté. Cependant, une évolution s'est faite en sens inverse : les teneurs en NO_x, provenant de l'oxydation de l'azote atmosphérique lors de toute combustion, et les teneurs en particules très fines, les suies, provenant de la combustion d'autres carburants (essence, fioul léger, kérosène, gaz naturel...) n'ont pas diminué et occupent désormais le devant de la scène. Alors que les cendres volantes présentaient des différences de granulométrie, de morphologie et de composition chimique qui permettaient de leur attribuer une source avec une certaine fiabilité lorsqu'on les retrouvait dans les croûtes sulfatées, les suies sont d'une telle uniformité chimique et morphologique que cette attribution devient problématique (Figure 3, ci-contre).

Les pellicules noires fines, lisses et compactes que l'on voit actuellement se développer sur les bâtiments récemment nettoyés sont-ils des croûtes noires gypseuses naissantes ou un nouveau type de croûtes liées aux nouvelles conditions de la pollution atmosphérique ? Par ailleurs, la substitution des nitrates aux sulfates à la surface des matériaux est rarement observée, probablement du fait de leur très grande solubilité dans l'eau, qui les fait disparaître sitôt formés.

Des changements de nature de la pollution atmosphérique – et donc des dépôts sur les matériaux – se sont déjà produits dans le passé, quand la nature des combustibles avait changé

L'utilisation massive du *charbon*, puis des *dérivés du pétrole* aux XIXe et XXe siècles, a succédé à l'utili-

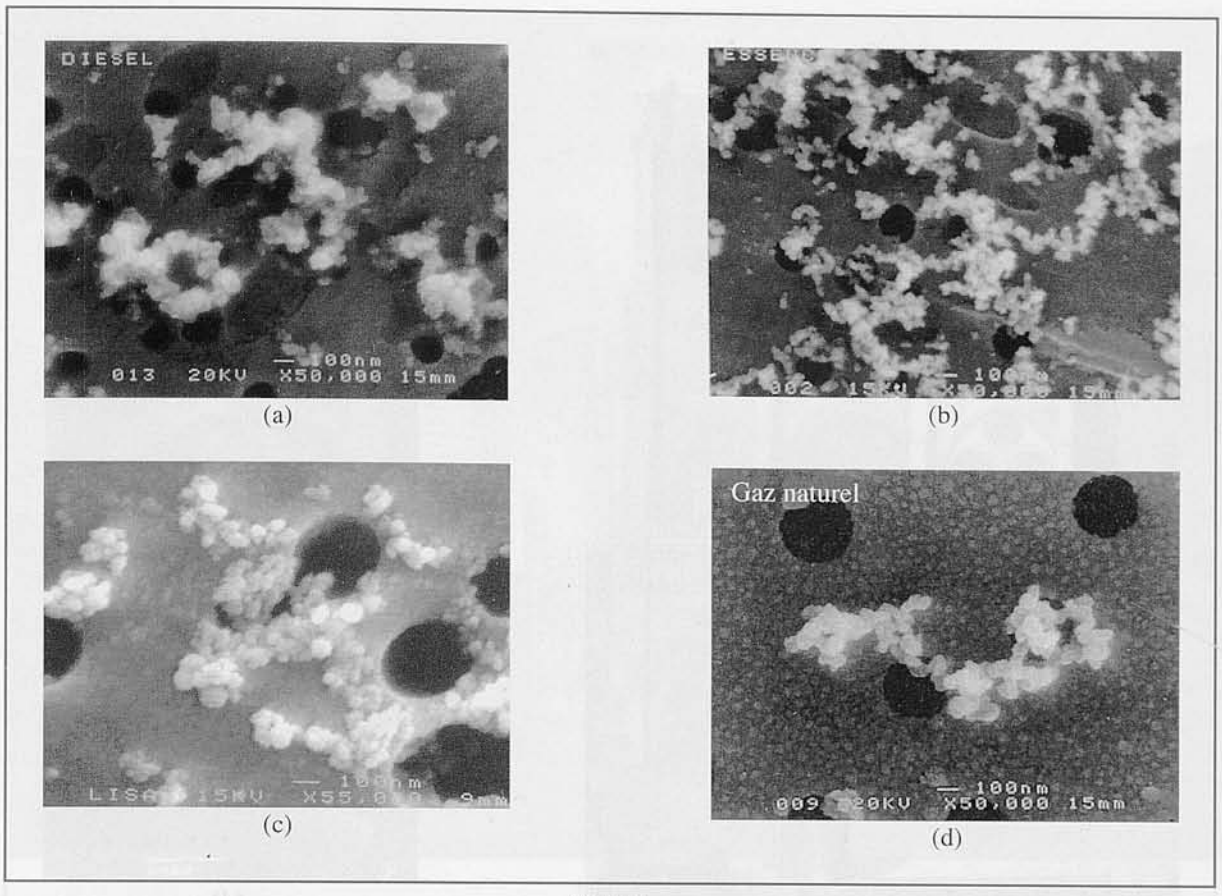


Figure 3.
(Photos : LISA).
(a) Suies de combustion de fioul léger dans un moteur diesel.
(b) Suies de combustion d'essence.
(c) Suies de combustion de kérosène.
(d) Suies de combustion de gaz naturel.

(Photos : LISA).
(a) Soots from light oil combustion in a diesel engine.
(b) Soots from gasoline combustion.
(c) Soots from kerosene combustion.
(d) Soots from natural gas combustion.

sation non moins massive du *bois*, combustible universel et unique pendant de nombreux siècles (cuisine, chauffage, artisanat...). Il en résultait alors une probable pollution atmosphérique dont on retrouve trace dans la littérature et même dans la peinture antérieure à la révolution industrielle et à l'invention de la photographie. On en retrouve aussi des reliquats sur des éléments de façade anciens, exposés à l'atmosphère anté-industrielle et qu'un concours de circonstances a épargnés ensuite de l'action de l'atmosphère industrielle. Un exemple démonstratif de tels reliquats est celui des Têtes des Statues des Rois de Juda, exposées au Musée national du Moyen Âge, en l'Hôtel de Cluny, à Paris.

Ces statues ont orné la façade de Notre-Dame de Paris depuis l'époque gothique (XIIe siècle) (Figure 4a, p. 578) jusqu'à la Révolution française (1793) lors de laquelle elles furent martelées, décapitées, et jetées à bas, avant d'être évacuées vers un lieu inconnu (1796). Au XIXe siècle, Viollet-le-Duc fit exécuter les copies que l'on voit actuellement sur la façade de la cathédrale. Vingt-et-une des vingt-huit têtes originelles furent retrouvées fortuitement en 1977, lors de travaux souterrains rue de la Chaussée d'Antin et transportées au musée où elles peuvent dorénavant être examinées (Figure 4b, p. 578). Cet examen révèle la présence de croûtes grises sur les faces des statues (Figure 4c, p. 578) mais pas sur les tranches des cous : cet encroûtement s'est donc produit antérieurement à leur enfouissement, c'est-à-dire durant leur exposition à l'atmosphère du centre de Paris entre le XIIe et le XVIIIe siècle. L'examen microscopique du contenu de ces croûtes grises montre d'abondants débris de bois (Figure 4d, p. 578) cimentés par une gangue minérale majoritairement calcitique et peu sulfatée [14]. Ce résultat prouve l'empoussièrement massif (au point d'en incruster les éléments des façades) de l'atmosphère parisienne anté-industrielle, la nature des poussières révélant celle du combustible dominant, le bois, et la nature

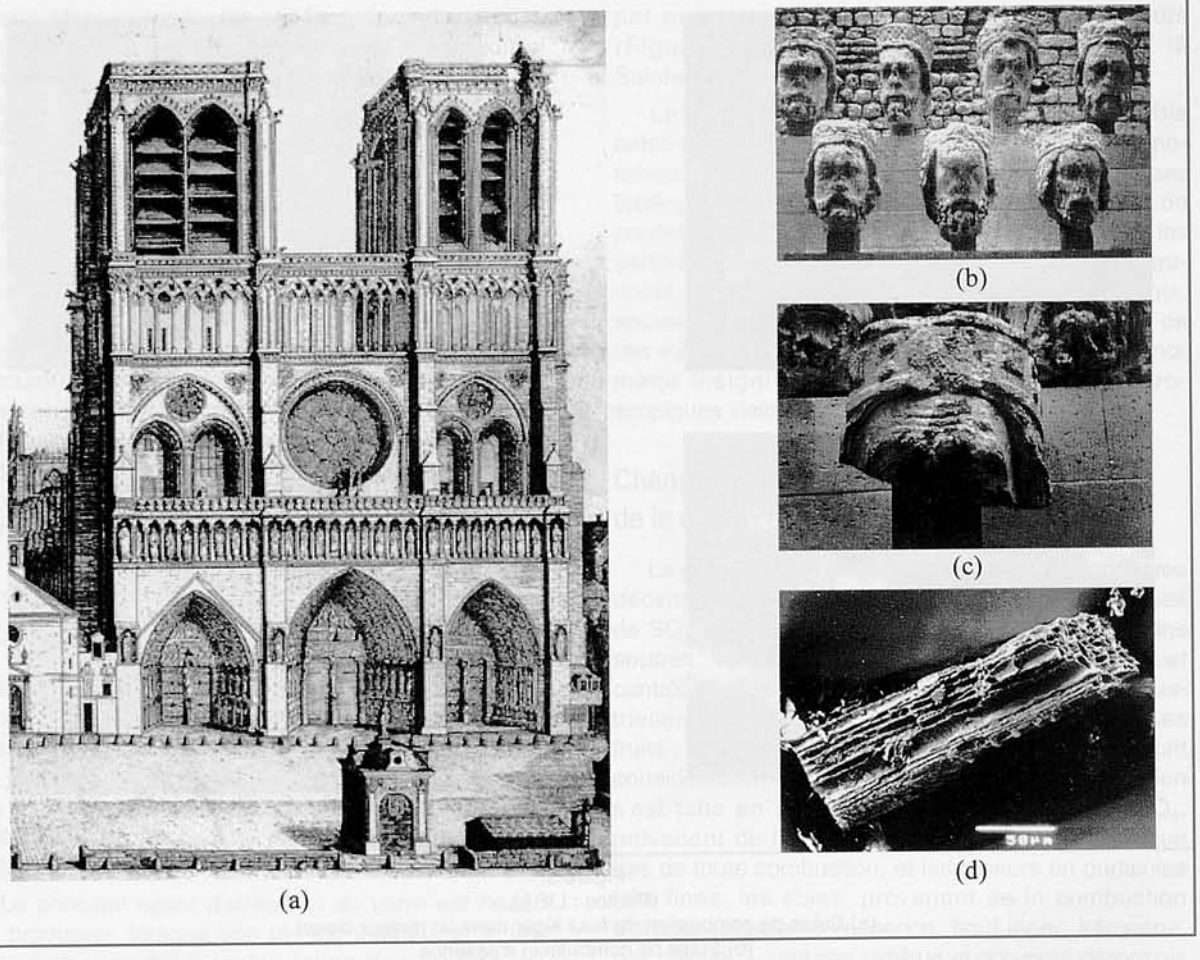


Figure 4.
(a) Notre-Dame de Paris en 1669, par Antier (Département des Estampes, Bibliothèque nationale) : la Galerie des Rois de Juda est située au-dessus des trois portails de la façade occidentale.
(b) Têtes des Rois de Juda exposées au Musée national du Moyen Âge, Hôtel de Cluny, Paris.
(c) Tête n° 16 : noter la présence d'une croûte grise sur le front.
(d) Débris de bois imbrûlé présent à l'intérieur de la croûte grise [14, 15].
[Photos (b) et (c) : R.-A. Lefèvre, reproduites avec l'autorisation du Musée national du Moyen Âge. Photo (d) : P. Ausset].

(a) Façade of Notre-Dame Cathedral in Paris in 1699 by Antier (French National Library, Stamps Department). The Gallery of Kings of Juda Statues is visible above the three portals.
(b) The heads of the Kings of Juda exposed in the Middle Age National Museum, Hôtel de Cluny, Paris.
(c) Head n° 16. Note the presence of a grey crust on the forehead.
(d) Unburnt wood debris present in the grey crust [14, 15].
[Photos (b) et (c) : R.-A. Lefèvre, reproduced with permission of the Middle Age National Museum. Photo (d) : P. Ausset].

du ciment révélant celle du gaz polluant dominant, le CO_2, accompagné de faibles doses de SO_2.

En 1770, Demachy peignit une toile intitulée « La démolition de l'église Saint-Barthélemy en la Cité » (Figure 5, p. ci-contre), exposée au musée Carnavalet à Paris, sur laquelle on observe clairement des croûtes grises aux endroits où on les attend, compte tenu des connaissances exposées ci-dessus (les parties de la façade de l'église abritées de la pluie, en particulier la partie haute des colonnes). De plus, la source occasionnelle de ces dégradations esthétiques est elle-même peinte : un brasero brûlant évidemment du bois. L'église Saint-Barthélemy en la Cité occupait l'emplacement actuel du Tribunal du Commerce, Boulevard du Palais, à 200 m de Notre-Dame où les mêmes causes produisaient les mêmes effets à la même époque.

D'autres croûtes grises anté-industrielles ont été trouvées à Saint-Trophime d'Arles, à Bologne, à Rome... [16, 17] et d'autres exemples de représentations de croûtes noires, aux endroits où elles doivent être, existent sur les toiles de certains peintres vénitiens

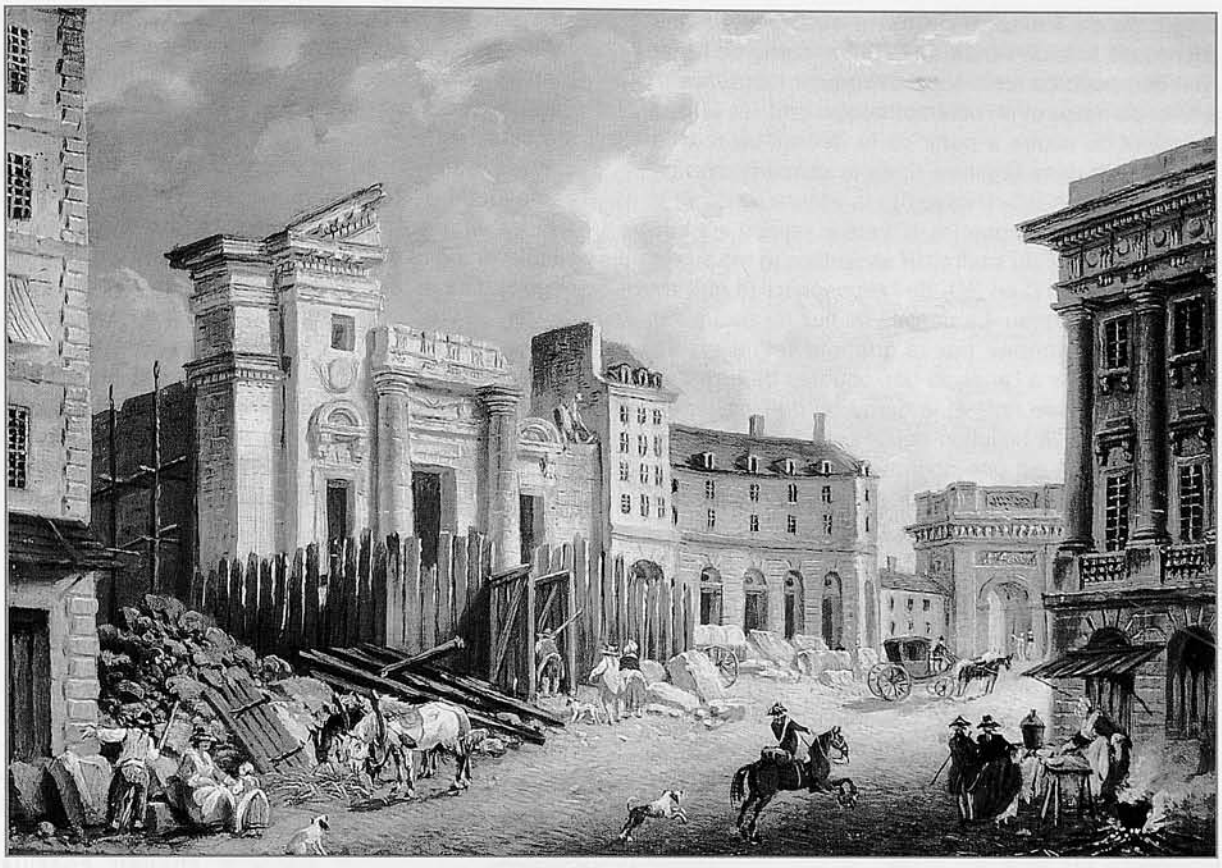


Figure 5.
« La démolition de l'église Saint-Barthélemy en la Cité », par Demachy, 1770 (Musée Carnavalet, Paris). Noter la présence de croûtes grises dans la partie supérieure des deux colonnes de la façade, ainsi que celle d'un foyer brûlant du bois.
(© Photothèque des Musées de la Ville de Paris/Habouzit.
Reproduit avec autorisation).

"The demolition of the Saint-Bathélemy Church in the City" by Demachy, 1770 (Musée Carnavalet, Paris). Note the presence of black crusts on the upper part of the two columns of the façade, as well as the presence on right of a wood burning fire.
(© Photothèque des Musées de la Ville de Paris/Habouzit.
Reproduced with permission).

du XVIIIe siècle bons observateurs (Canaletto, Guardi, Bellotto...), alors que chez leurs prédécesseurs (Titien, Véronèse...) les zones sombres ne résultent que du jeu de la lumière avec l'architecture. Les premiers ont peint ce qu'ils voyaient, les seconds ce qu'ils imaginaient...

Quantification des effets de la pollution atmosphérique sur la pierre : mesures sur les bâtiments

Le problème de la quantification des effets de la pollution atmosphérique sur le patrimoine bâti peut être abordé de trois façons : d'abord en faisant des *mesures sur des bâtiments* dont on sait qu'ils ont été exposés à une atmosphère polluée pendant une durée connue ; ensuite, *en exposant des échantillons sur des sites réels* pendant une durée fixée dans le protocole de l'expérience et en recueillant les données météorologiques et environnementales qui ont prévalu sur le site durant cette expérience ; enfin, en fixant des paramètres atmosphériques et environnementaux dans une *chambre de simulation* dans laquelle on introduit des échantillons de pierres. Dans les deux premières approches, les paramètres météorologiques et environnementaux sont imposés par la réalité du terrain et toutes les synergies entre eux se réalisent, souvent de façon inextricable ; dans la troisième approche, l'expérimentateur fixe ces paramètres a priori, mais est contraint d'adopter une démarche réductrice faisant difficilement intervenir les synergies entre facteurs atmosphériques. Nous allons illustrer ces trois démarches en décrivant les travaux du Laboratoire de Conservation de la Pierre de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, qui les a successivement adoptées.

Ce laboratoire a eu une approche quantitative du phénomène de sulfatation de la pierre en dessous de sa surface, grâce à la mise au point d'une technique

originale de fraisage de cette surface par pas successifs fins, de l'ordre de 0,1 mm, suivie de l'analyse des poudres ainsi successivement recueillies. Il a ainsi pu mesurer un paramètre important : la *vitesse de dépôt* du soufre à partir de la *densité du flux* de cet élément dans la pierre et de la *concentration* de l'atmosphère en SO_2 (Figure 6) : la *vitesse de dépôt V* du soufre dans la pierre (m. s^{-1}) est le rapport entre la *densité du flux F* du soufre sur sa surface ($g.m^{-2}.s^{-1}$) et la *concentration* C en SO_2 de l'atmosphère ($g.m^{-3}$) au contact du matériau. La densité du flux du soufre est de son côté donnée par la quantité totale (g) de soufre mesurée à l'analyse des poudres de fraisage, la surface fraisée (m^2) et la durée (s) de l'exposition de la pierre à la pollution soufrée. La concentration de l'air en SO_2 est une donnée moyenne obtenue à partir des mesures pratiquées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, ce qui peut la rendre peu précise si l'on fait des mesures sur des pierres de bâtiments anciens ayant été exposés depuis de nombreuses décennies à la pollution atmosphérique, mais qui est très précise s'il s'agit d'éprouvettes de pierre exposées à l'occasion de campagnes de terrain accompagnées de mesures atmosphériques précises ou dans une chambre de simulation où la concentration en SO_2 est strictement contrôlée. Les notions de vitesse de dépôt et de densité de flux permettent d'aborder celle de *fonction de transfert* du soufre de l'atmosphère vers les matériaux.

Ces définitions étant établies, ce laboratoire a pu mesurer les *densités moyennes de flux de soufre* déposé sur *différents* bâtiments suisses depuis leur construction avec la *même* pierre, la molasse de

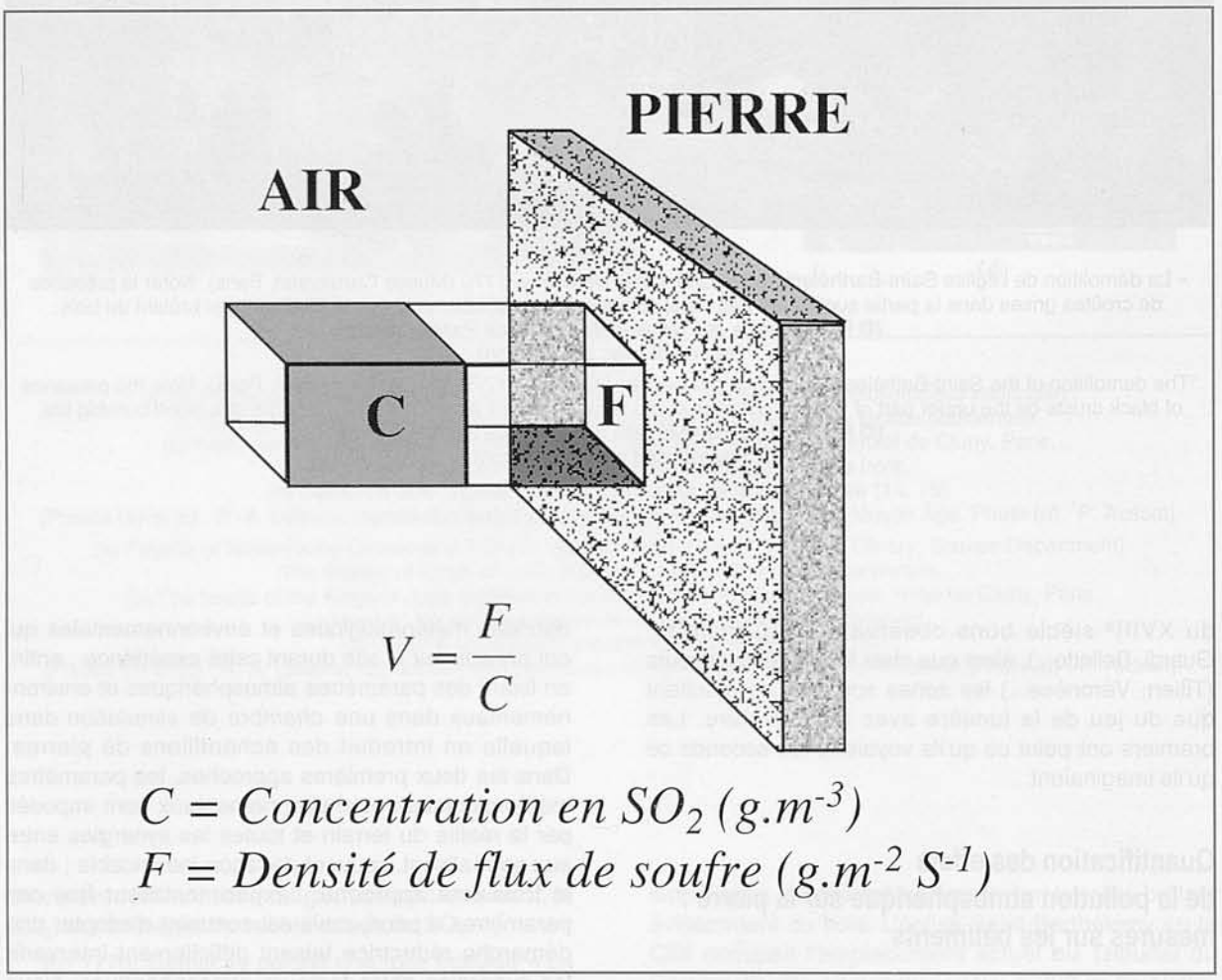


Figure 6.
Schéma représentant la vitesse V de dépôt de soufre à la surface d'une pierre en fonction de sa densité de flux F et de la concentration atmosphérique C en SO_2.
(D'après Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et réactivité des pierres. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 156-61 [9]. Reproduit avec autorisation).
Scheme representing the sulfur deposition velocity V onto the stone surface in function of its flux density F and of the SO_2 concentration C in the atmosphere.
(From Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et réactivité des pierres. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 156-61 [9]. Reproduced with permission).

Berne (grès calcareux), et les comparer avec la *densité de flux mesurée lors d'une année* particulièrement polluée, 1987 (Figure 7a) : on voit ainsi que le dépôt de soufre en 1987 a été systématiquement supérieur à la moyenne des dépôts précédents pouvant s'être produits jusque pendant 118 ans (à Zurich).

La méthode des fraisages par pas successifs fins a aussi permis de dessiner les *profils de concentration du soufre* en fonction de la profondeur dans une *même pierre*, encore la molasse de Berne, exposée en des *lieux différents* (Lausanne et Milan), pendant des *durées différentes* (de 1 à 83 ans) (Figure 7b) : on constate ainsi que le dépôt de soufre est d'autant plus important que le site est plus pollué (Milan plus que Lausanne) et que la durée d'exposition a été plus grande (1, 13 et 83 ans à Lausanne).

Expériences de quantification de la sulfatation sur sites réels avec des éprouvettes de pierre

Une vaste campagne d'exposition d'échantillons de pierres différentes a été organisée en 1986-87 par le Laboratoire de Conservation de la Pierre de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne sur des sites suisses, italiens, tchèque, allemand, français, anglais, portugais, belge et américain [19-21].

La *même pierre*, la molasse de Villarlod (grès calcareux), exposée sur les *différents sites*, se charge de quantités de soufre qui dépendent des concentrations en SO_2 de l'atmosphère de chacun des sites (Figure 8, p. 582).

Sur un *même site* (Milan), *différentes pierres* se chargent en soufre de façon différente selon leur composition chimico-minéralogique et leurs propriétés physiques (Figure 9, p. 582).

Tous ces résultats ont permis d'aborder une seconde notion importante, à côté de celle de vitesse de dépôt du soufre, celle de *fonction dose-réponse* pour une pierre donnée, c'est-à-dire la réponse de cette pierre (ici sa prise en soufre) à une dose qu'elle a reçue (ici le SO_2 atmosphérique). Cette fonction n'est autre que l'équation de la courbe reliant, pour chaque pierre, la concentration en SO_2 de l'atmosphère des différents sites d'exposition, au soufre mesuré dans les éprouvettes exposées sur ces sites (Figure 10, p. 583). On voit que ces corrélations sont remarquables et que les fonctions dose-réponse sont différentes pour chaque pierre : le gneiss, qui ne comporte pas de calcium mobilisable, ne réagit pratiquement pas, alors que la molasse de Berne, qui en contient une grande quantité, réagit le plus. Le marbre de Carrare, qui comporte 100 % de calcium mobilisable, réagit peu car sa porosité est très faible, mais surtout car l'humidité relative de l'air des différents sites d'exposition ne semble pas avoir été supérieure à 80 % pendant des durées suffisantes. La fonction

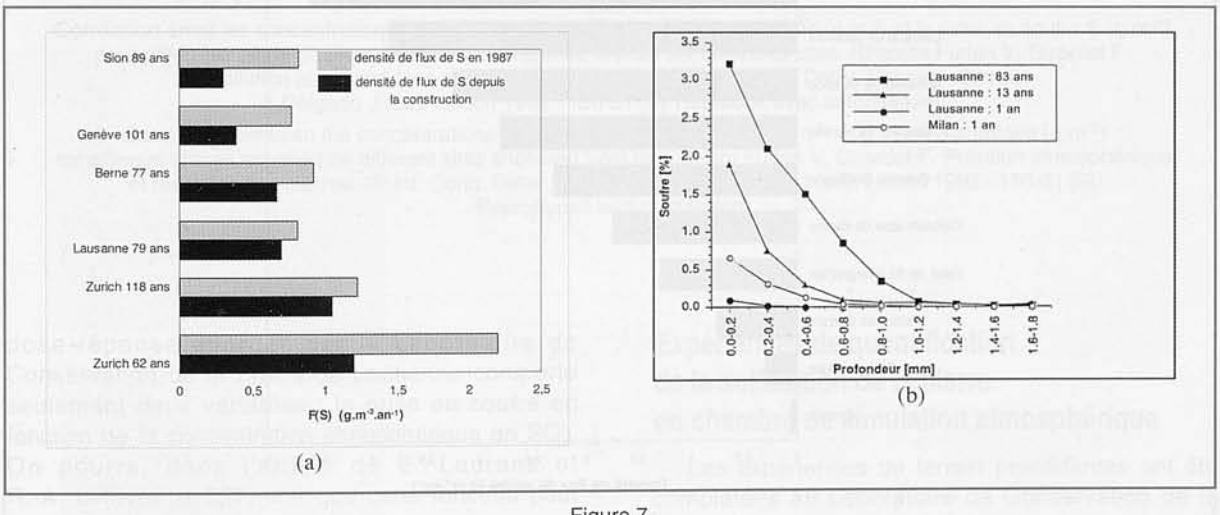


Figure 7.
(a) Densités moyennes de flux de soufre déposé sur différents bâtiments en molasse de Berne depuis leur construction et durant l'année 1987. (D'après Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et réactivité des pierres. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 156-61 [9]. Reproduit avec autorisation).
(b) Profils de concentration du soufre en fonction de la profondeur réalisés sur des pierres en molasse de Berne de bâtiments de différents âges à Milan et Lausanne. (D'après Connor M, Girardet F. Étude du mode de fixation du soufre sur un grès calcareux. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 407-16 [18]. Reproduit avec autorisation).
(a) Sulfur mean flux densities deposited onto different buildings in Bern sandstone since their construction and during the year 1987 (From Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et réactivité des pierres. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 156-61 [9], Reproduced with permission).
(b) Sulfur concentration profiles inside Bern sandstone on buildings of different ages in Milan and Lausanne. (From Connor M, Girardet F. Étude du mode de fixation du soufre sur un grès calcareux. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 407-16 [18]. Reproduced with permission).

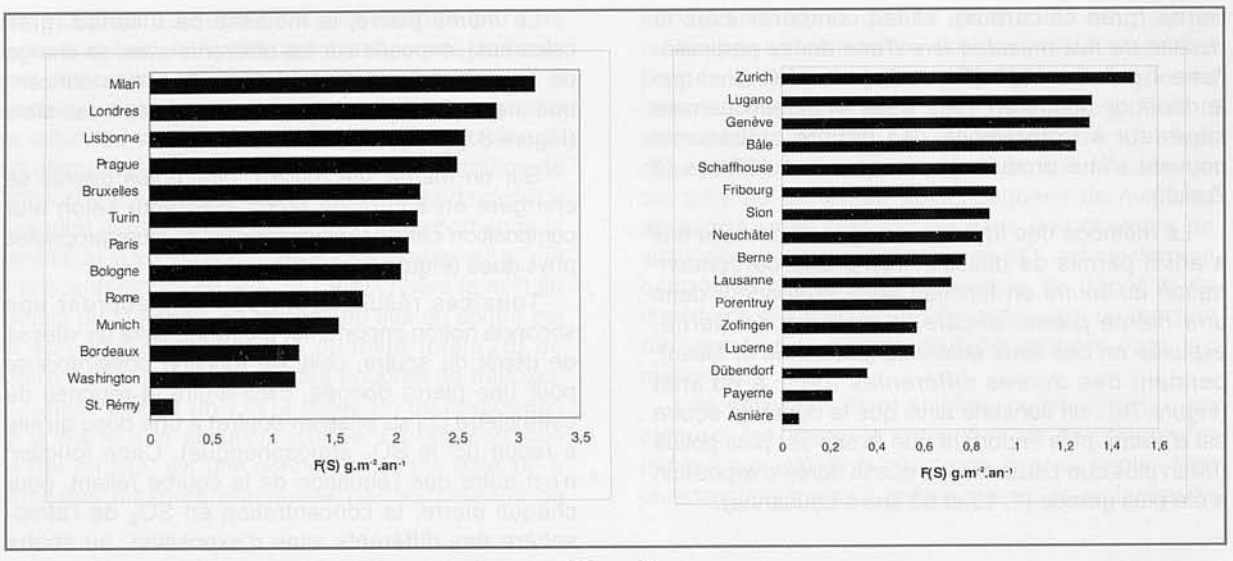


Figure 8.
Densité de flux de soufre déposé sur la molasse de Villarlod exposée durant un an dans différents sites en Europe et aux États-Unis. (D'après Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et réactivité des pierres. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 156-61 [9]. Reproduit avec autorisation).

Sulfur flux density deposited onto the Villarlod sandstone in different sites in Europe and United States.
(From Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et réactivité des pierres.
7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 156-61 [9]. Reproduced with permission).

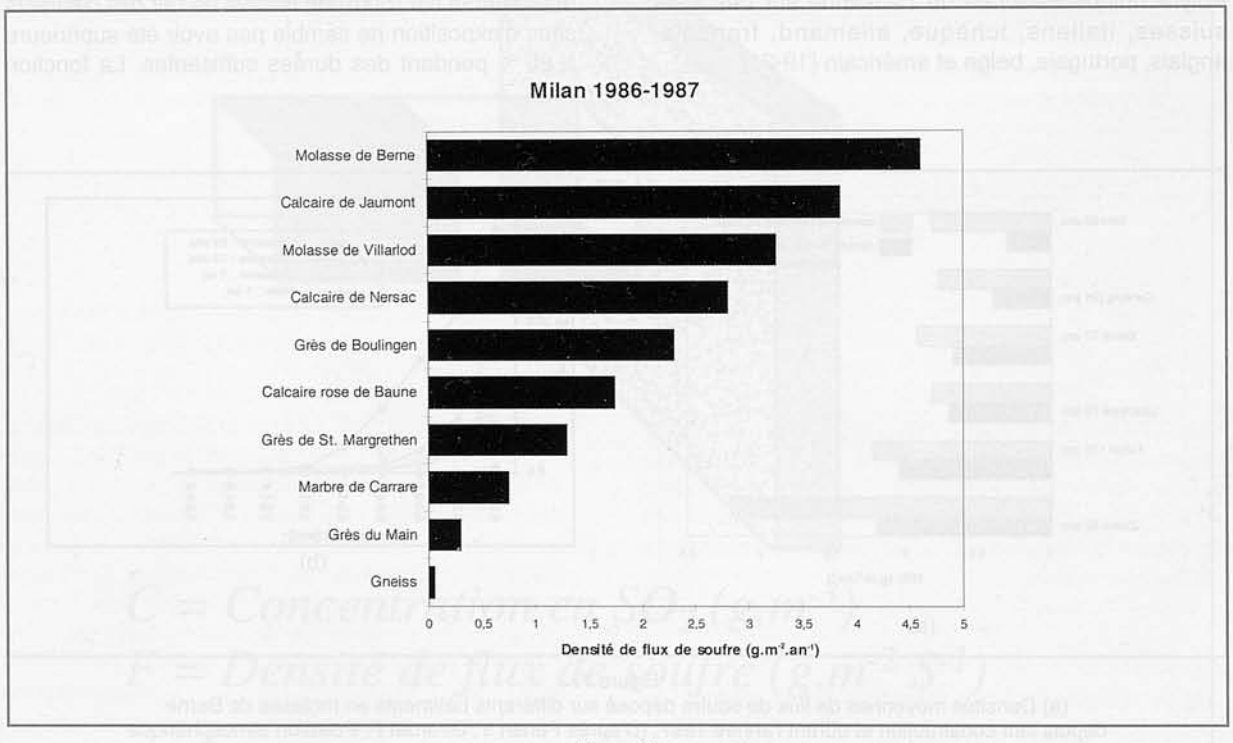


Figure 9.
Comparaison des densités de flux de soufre déposé sur différents types de pierres exposées à Milan durant une année (1986-87). On observe que des pierres qui possèdent des compositions chimico-minéralogiques et des propriétés pétrophysiques très différentes ont aussi une réactivité très différente pour la prise en soufre. (D'après Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et réactivité des pierres. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 156-61 [9]. Reproduit avec autorisation).

Comparison between the sulfur flux density deposited onto different stones exposed in Milan 1 year (1986-87). One observes that stones having various chemico-mineralogical compositions and petrophysical properties offer a very variable reactivity to sulfur deposition.
(From Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et réactivité des pierres.
7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 156-61 [9]. Reproduced with permission).

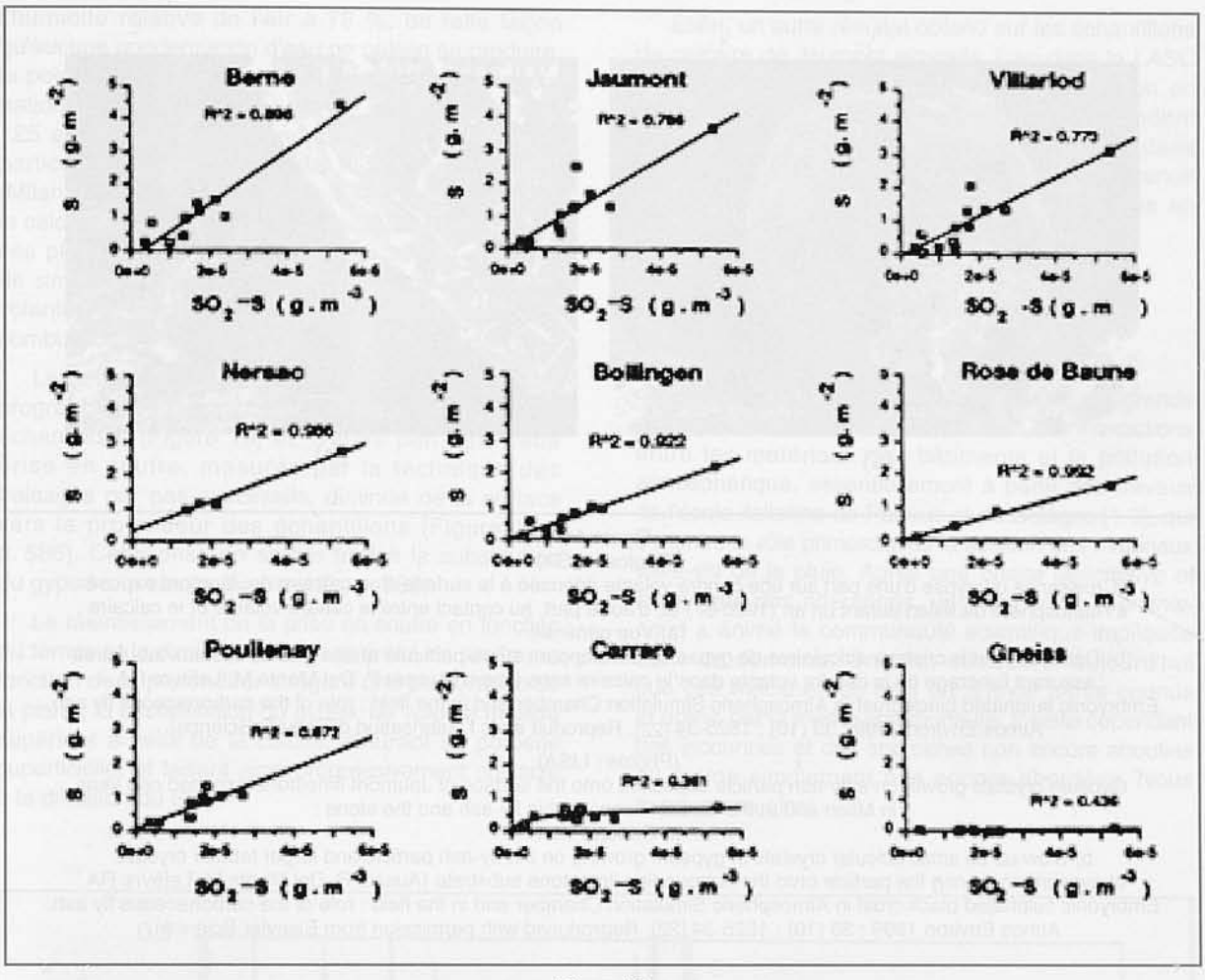


Figure 10.
Corrélation entre les concentrations en soufre apporté par le SO_2 atmosphérique ($g.m^{-3}$) et la prise en soufre S ($g.m^{-2}$) pour différents types de pierres exposées à l'abri de la pluie sur différents sites. (D'après Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et réactivité des pierres. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 156-61 [9]. Reproduit avec autorisation).

Correlation between the concentrations of S in the atmospheric SO_2 ($g.m^{-3}$) and the sulfur uptake ($g.m^{-2}$) for different stones exposed on different sites sheltered from rain. (From Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et réactivité des pierres. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 156-61 [9]. Reproduced with permission).

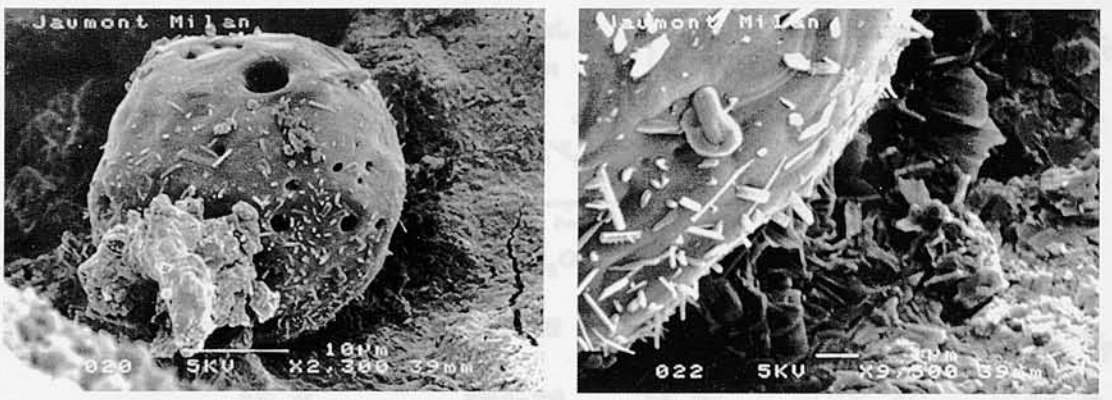
dose-réponse abordée par le Laboratoire de Conservation de la Pierre de Lausanne comporte seulement deux variables : la prise en soufre en fonction de la concentration atmosphérique en SO_2. On pourra, dans l'article de E. Laurans et R.-A. Lefèvre, p. 557, voir que cette fonction peut comporter de multiples variables.

Pour en terminer avec les expériences d'exposition d'éprouvettes de pierre à la pollution atmosphérique, ajoutons que celles-ci ont permis, sur les échantillons du site le plus pollué, celui de Milan, d'observer le *stade embryonnaire* de la formation des croûtes noires gypseuses : des cendres volantes sont ancrées sur la surface du calcaire de Jaumont par des cristaux de gypse. Ces cristaux sont hérissés à la surface de ces cendres volantes et à la surface du calcaire qui les environne [22] (Figure 11, p. 584).

Expériences de quantification de la sulfatation de la pierre en chambre de simulation atmosphérique

Les expériences de terrain précédentes ont été complétées au Laboratoire de Conservation de la Pierre (LCP) par une expérimentation en *chambre de simulation atmosphérique* dans ses locaux de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, à l'occasion d'une étude soutenue par la Commission européenne, associant le LCP, le LISA, l'Université de Bologne et le CNRS de Strasbourg. Il s'agit de la LASC : Lausanne Atmospheric Simulation Chamber (Figure 12, p. 584) [23, 24].

L'expérience a duré une année, avec des prélèvements d'échantillons à 3, 6, 9 et 12 mois. Dans les cellules, la température a été maintenue à 13 °C et



(a) (b)

Figure 11.
(Photos : LISA).
Croissance de gypse d'une part sur une cendre volante déposée à la surface d'un calcaire de Jaumont exposé à l'atmosphère de Milan durant un an (1986-87) et, d'autre part, au contact entre la cendre volante et le calcaire :
(a) Vue générale.
(b) Détail des petits cristaux aciculaires de gypse se développant sur la particule et des grands cristaux tabulaires assurant l'ancrage de la cendre volante dans le calcaire sous-jacent (Ausset P, Del Monte M, Lefèvre RA. Embryonic sulphated black crust in Atmospheric Simulation Chamber and in the field : role of the carbonaceous fly ash. Atmos Environ 1999 ; 33 (10) : 1525-34 [22]. Reproduit avec l'autorisation d'Elsevier Science).

(Photos : LISA).
Gypsum crystals growth on a fly-ash particle deposited onto the surface of Jaumont limestone exposed one year in Milan and at the contact between this fly-ash and the stone :
a) General view.
b) Blow up on small acicular crystals of gypsum growing on the fly-ash particle and larger tabular crystals of gypsum anchoring the particle onto the surrounding limestone substrate (Ausset P, Del Monte M, Lefèvre RA. Embryonic sulphated black crust in Atmospheric Simulation Chamber and in the field : role of the carbonaceous fly ash. Atmos Environ 1999 ; 33 (10) : 1525-34 [22]. Reproduced with permission from Elsevier Science).

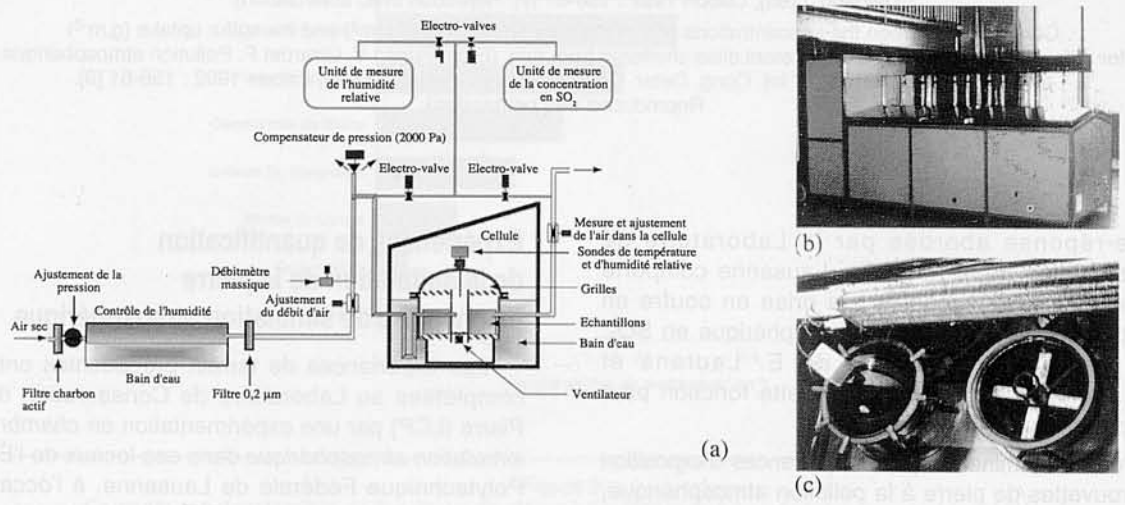


Figure 12.
(a) Représentation schématique de la chambre de simulation atmosphérique de Lausanne [24].
(b) Vue externe du corps principal.
(c) Vue de deux cellules.
(a) Schematic representation of the Lausanne Atmospheric Simulation Chamber.
(b) External view of the main part.
(c) View of two cells. [24].

l'humidité relative de l'air à 78 %, de telle façon qu'aucune condensation d'eau ne puisse se produire, le point de rosée n'étant jamais atteint. Les concentrations en SO_2 et en NO_2 ont été respectivement de 125 et 50 ppb, correspondant à celles d'une ville particulièrement polluée dans les années 1970-80 (Milan). Deux types de pierres avaient été choisies : le calcaire de Jaumont et la molasse de Berne. Enfin, ces pierres avaient été introduites dans la chambre de simulation soit nues, soit recouvertes de cendres volantes de combustion de fioul lourd ou de suies de combustion de fioul léger.

Les résultats [24] montrent d'une part une diminution progressive de la quantité de soufre captée par les échantillons (Figure 13) et, d'autre part, que cette prise en soufre, mesurée par la technique des fraisages par pas successifs, diminue de la surface vers la profondeur des échantillons (Figure 14a, p. 586). Cette prise en soufre traduit la substitution du gypse à la calcite (Figure 14b, p. 586).

Le ralentissement de la prise en soufre en fonction du temps et la diminution de la quantité de soufre en fonction de la profondeur suggère une *passivation* de la pierre, la cristallisation du gypse, de volume molaire supérieur à celui de la calcite, obturant sa porosité superficielle, et faisant ainsi progressivement obstacle à la diffusion du SO_2.

Enfin, un autre résultat obtenu sur les échantillons de calcaire de Jaumont exposés 1 an dans la LASC à une atmosphère contenant une concentration en SO_2 similaire à celle qui existait à Milan pendant l'expérience d'exposition du même calcaire dans cette ville, pendant la même durée, est la présence des mêmes croûtes gypseuses embryonnaires en surface des échantillons [22] (Figure 15, p. 586).

Conclusion : de nombreuses questions encore sans beaucoup de réponses

Les deux dernières décennies ont vu de grands progrès se faire dans la connaissance des interactions entre les matériaux des bâtiments et la pollution atmosphérique, essentiellement à partir des travaux de l'école italienne de Padoue et de Bologne [1-3], qui a montré le rôle primordial de la position des matériaux vis-à-vis de la pluie. Après une *phase descriptive et analytique* des altérations, une démarche *mécanistique* a animé la communauté scientifique impliquée dans ce domaine. On peut considérer aujourd'hui que ces mécanismes sont en grande partie connus et admis par la même communauté. Il reste cependant des inconnues et des approches non encore abouties ou même simplement non encore abordées. Nous évoquerons ainsi :

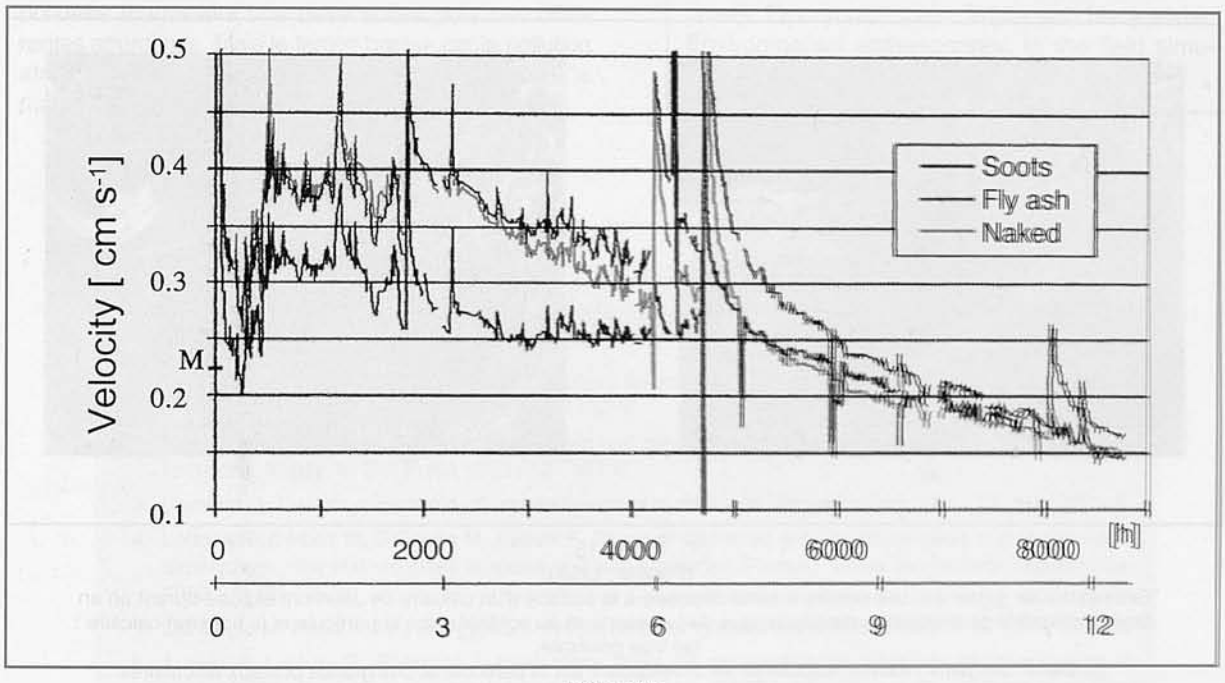


Figure 13.
Vitesse de dépôt de SO_2 ($cm.s^{-1}$) sur le calcaire de Jaumont nu, recouvert de cendres volantes ou de suies durant 12 mois d'expérimentation dans la chambre de simulation atmosphérique de Lausanne ((Ausset P, Crovisier JL, Del Monte M, Furlan V, Girardet F, Hammecker C, Jeannette D, Lefèvre RA. Experimental study of limestone and sandstone sulphation in polluted realistic conditions : the Lausanne Atmospheric Simulation Chamber (LASC), Atmos Environ 1996 ; 30 (18) : 3197-207 [24]. Reproduit avec l'autorisation d'Elsevier Science).

SO_2 deposition velocity ($cm.sec^{-1}$) onto the Jaumont limestone naked, covered by fly-ash or by soots during 12 months of exposition in the Lausanne Atmospheric Simulation Chamber (Ausset P, Crovisier JL, Del Monte M, Furlan V, Girardet F, Hammecker C, Jeannette D, Lefèvre RA. Experimental study of limestone and sandstone sulphation in polluted realistic conditions : the Lausanne Atmospheric Simulation Chamber (LASC), Atmos Environ 1996 ; 30 (18) : 3197-207 [24]. Reproduced with permission from Elsevier Science).

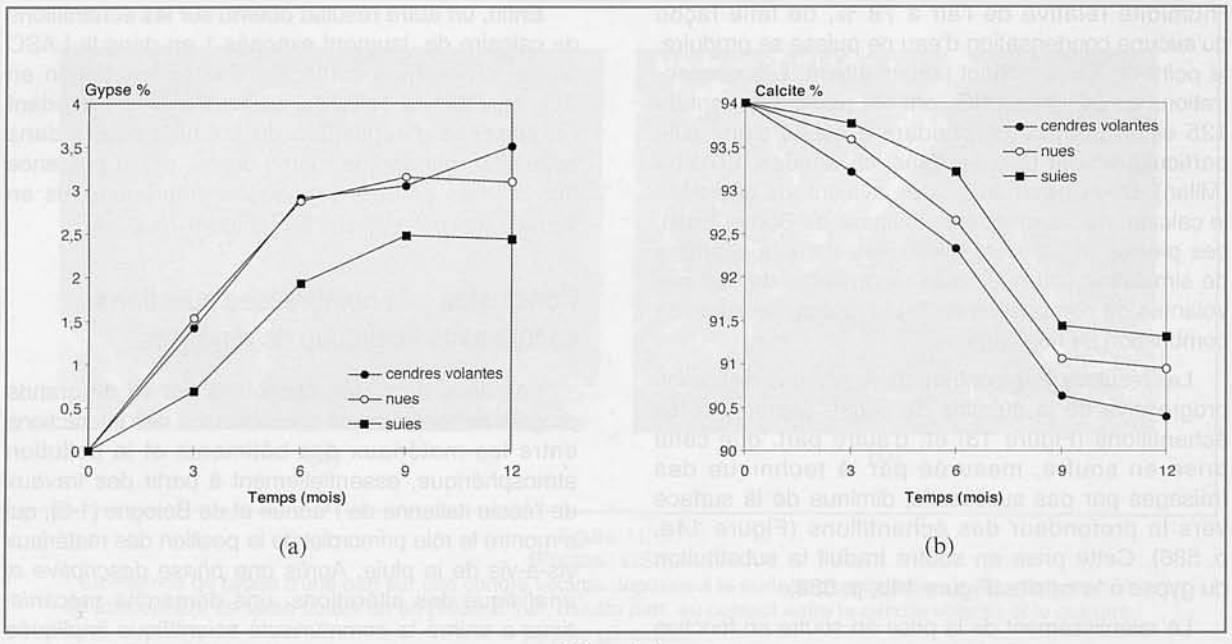


Figure 14.
Évolution de la concentration (%) en gypse (a) et en calcite (b), en fonction du temps (mois) sous la surface d'un échantillon de calcaire de Jaumont exposé 1 an dans la chambre de simulation atmosphérique de Lausanne.

Evolution of the gypsum (a) and calcite (b) concentrations (%), in function of time (months) under the surface of a Jaumont limestone exposed 1 year in the Lausanne Atmospheric Simulation Chamber.

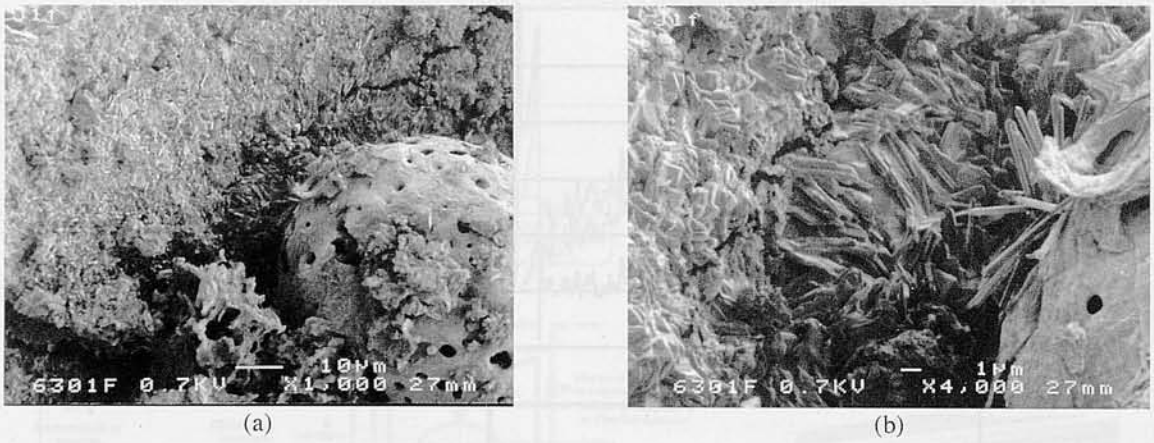


Figure 15.
(Photos : LISA).
Croissance de gypse sur une cendre volante déposée à la surface d'un calcaire de Jaumont exposé durant un an dans la chambre de simulation atmosphérique de Lausanne et au contact entre la particule et le substrat calcaire :
(a) Vue générale.
(b) Détail des petits cristaux aciculaires se développant sur la particule et des grands cristaux aciculaires assurant l'ancrage de la cendre volante au calcaire sous-jacent (Ausset P, Del Monte M, Lefèvre RA. Embryonic sulphated black crust in Atmospheric Simulation Chamber and in the field : role of the carbonaceous fly ash. Atmos Environ 1999 ; 33 (10) : 1525-34 [22]. Reproduit avec l'autorisation d'Elsevier Science).

(Photos : LISA).
Gypsum crystals grown at the contact between a fly-ash particle and the Jaumont limestone substrate after 12 months in the Lausanne Atmospheric Simulation Chamber.
(a) General view.
(b) Blow up of acicular gypsum, attached to the fly-ash particle, anchoring it to the surrounding limestone substrate (Ausset P, Del Monte M, Lefèvre RA. Embryonic sulphated black crust in Atmospheric Simulation Chamber and in the field :role of the carbonaceous fly ash. Atmos Environ 1999 ; 33 (10) : 1525-34 [22]. Reproduced with permission from Elsevier Science).

- le peu d'études concernant l'action des *polluants autres que le soufre* sur les matériaux du patrimoine bâti : NO_x, O_3, COV...
- le peu d'études concernant d'*autres matériaux* que la pierre et le verre : les ciments, mortiers, bétons, céramiques, briques, métaux, peintures, matières plastiques [25-28]...
- la détermination des *seuils et charges critiques ou acceptables* pour les matériaux est encore à faire pour la France...
- la *cartographie du risque* pour les matériaux dû à la pollution atmosphérique, à partir de l'établissement de *fonctions dose-réponse multivariables* est aussi un chantier qu'il faudrait mener dans notre pays...
- l'approche économique en terme de *rapport coût-bénéfice* des mesures d'abattement de la pollution atmosphérique vis-à-vis de la dégradation du patrimoine bâti est peu abordée par les économistes et les urbanistes...
- enfin, l'évaluation des avantages respectifs des *politiques d'entretien des bâtiments*, selon que l'on opte pour une conservation préventive légère et continue ou pour des interventions de maintenance lourde, ponctuelles et coûteuses, comme on l'a vu ces dernières années sur les monuments de nos villes, est elle aussi à faire...

Les acquis scientifiques récents concernant les dégradations des matériaux dans les atmosphères polluées fournissent une base solide pour ces différentes approches. Mais le temps presse car la pollution atmosphérique change de nature et d'intensité, et le risque existe d'étudier des phénomènes fossiles.

Remerciements

Ces travaux ont bénéficié du soutien financier du Conseil Régional d'Ile-de-France (Programme SESAME 1995), de la Commission européenne (Contrats "LASC" EV5V-CT92-0116 et "ARCHEO" ENV4-CT95-0092), du Programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques, du Programme Géomatériaux du CNRS, du Programme PRIMEQUAL du ministère de l'Environnement, de l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie et du Programme International Coopératif des Nations Unies « Effets de la pollution atmosphérique sur les matériaux, incluant les monuments historiques et culturels ».

Mots clés

Pierre. Verre. Sulfatation. Gypse. Croûtes noires. Croûtes embryonnaires. Plaques blanches et noires. Archéométrie environnementale. Simulation sur le terrain. Chambre de simulation atmosphérique.

Keywords

Stone. Glass. Sulphation. Gypsum. Black crusts. Embryonic crusts. White and black slabs. Environmental archaeometry. In the field simulation. Atmospheric Simulation Chamber.

Références

1. Camuffo D, Del Monte M, Sabbioni C. Wetting deterioration and visual features of stone surfaces in urban area. Atmos Environ 1982 ; 16 (9) : 2253-9.
2. Camuffo D, Del Monte M, Sabbioni C. Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone. Water Air Soil Pollut 1983 ; 19 : 351-9.
3. Camuffo D. The influence of run-off on weathering of monuments. Atmos Environ 1984 ; 18 (10) : 2273-5.
4. Lefèvre R, Derbez M, Grégoire M, Ausset P. Origin of sulphated grey crusts on glass in polluted urban atmosphere : the stained-glass windows of Tours Cathedral (France). Glass Sci Technol Glastech Ber 1998 ; 71 (3) : 75-80.
5. Del Monte M, Rossi P. Fog and gypsum crystals on building materials. Atmos Environ 1997 ; 31 : 1637-46.
6. Ausset P, Lefèvre R, Philippon J. Interactions entre les microsphérules silicatées atmosphériques et les surfaces de monuments en calcaire et en bronze. PACT, J Eur Group Phys Chem Math Biol Applied to Archeology 1991 ; 33 (II-3) :135-47.
7. Del Monte M, Lefèvre R. Particulate Matter in the Atmosphere. Advanced Study Course "Sciences and Technologies of the materials and of the environment for the protection of stained glass and stone monuments", Paris, Research report N° 14, European Commission Ed. 2001 : 99-107.
8. Del Monte M, Lefèvre R. Weathering of stone and glass of monuments by atmospheric pollution. Advanced Study Course "Sciences and Technologies of the materials and of the environment for the protection of stained glass and stone monuments", Paris, Research report N° 14, European Commission Ed. 2001 : 123-31.

9. Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et réactivité des pierres. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 156-61.
10. Vergès-Belmin V. Pseudomorphism of gypsum after calcite, a new textural feature accounting for the marble sulphation mechanism. Atmos Environ 1994 ; 28 (2) : 295-304.
11. Libourel G, Barbey P, Chaussidon M. L'altération des vitraux. La Recherche 1994 ; 262 : 168-88.
12. Munier I, Lefèvre RA, Losno R. Atmospheric factors influencing the formation of neocrystallisations on low-durability glass exposed to urban atmosphere, XIXth International Congress on Glass, Edinburgh 2001.
13. Munier I, Lefèvre R. Comparison of the particles and cements of sulphated crusts from stained-glass, lead and stone of the Sainte-Chapelle in Paris. 5th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Seville 2000 : 36.
14. Del Monte M, Ausset P, Lefèvre R, Thiébault S. Evidence of pre-industrial air pollution from the Heads of Kings of Juda Statues from Notre-Dame Cathedral in Paris. Sci Total Environ 2001 ; 273 (1-3) : 101-9.
15. Ausset P, Del Monte M, Lefèvre R, Thiébault S. Past air pollution recordings on stone monuments : the Heads of the King of Juda statues from Notre-Dame Cathedral (Paris). 9th Inter. Cong. Deter. Conserv. Stone, Venice 2000 ; 1 : 339-47.
16. Ausset P, Bannery F, Del Monte M, Lefèvre RA. Recording of pre-industrial atmospheric environment by ancient crusts on stone monuments. Atmos Environ 1998 ; 32 (16) : 2859-63.
17. Del Monte M, Forti P, Ausset P, Lefèvre R, Tolomelli M. Air pollution records on selenite in the urban environment. Atmos Environ 2001 ; 35 (22) : 3885-96.
18. Connor M, Girardet F. Étude du mode de fixation du soufre sur un grès calcareux. 7th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone. Delgado J (ed), Lisbon 1992 : 407-16.
19. Girardet F, Furlan V. Mesure de la vitesse d'accumulation des composés soufrés sur des éprouvettes de pierre exposées en atmosphère rurale et urbaine. 4th Int. Cong. Deter. Preserv. Stone Objects, Louisville 1983 : 159-68.
20. Furlan V, Girardet F. Vitesse d'accumulation des composés atmosphériques du soufre sur diverses natures de pierres. 6th Int. Cong. Deter. Conserv. Stone, Torun 1988 : 187-96.
21. Furlan V, Girardet F. Pollution atmosphérique et durabilité des pierres de construction. Coll. Int. Dét. Mat. Constr., La Rochelle 1991 : 79-91.
22. Ausset P, Del Monte M, Lefèvre RA. Embryonic sulphated black crust in Atmospheric Simulation Chamber and in the field : role of the carbonaceous fly ash. Atmos Environ 1999 ; 33 (10) : 1525-34.
23. Girardet F, Ausset P, Del Monte M, Furlan V, Jeannette D, Lefèvre RA. Étude expérimentale de prise en soufre de deux pierres calcaires dans la chambre de simulation atmosphérique de Lausanne. 8th Int. Cong. Deterioration and Conservation of Stone, Berlin 1996 ; 1 : 349-58.
24. Ausset P, Crovisier JL, Del Monte M, Furlan V, Girardet F, Hammecker C, Jeannette D, Lefèvre RA. Experimental study of limestone and sandstone sulphation in polluted realistic conditions : the Lausanne Atmospheric Simulation Chamber (LASC), Atmos Environ 1996 ; 30 (18) : 3197-207.
25. Martinez-Ramirez S, Puertas F, Blanco-Varela MT, Thompson GE. Effect of dry deposition of pollutants on the degradation of lime mortars with sepiolite. Cement and Concrete Research 1998 ; 28 (1) : 125-33.
26. Rendell F, Jauberthie R. The deterioration of mortar in sulphate environments. Construction and Building Materials 1999 ; 13 : 321-7.
27. Demirbas A, Oztürk T, Karatas FO. Long-term wear on outside walls of buildings by sulfur dioxide corrosion. Cement and Concrete Research 2001 ; 31 : 3-6.
28. Sabbioni C, Zappia G, Riontino C, Blanco-Varela MT, Aguilera J, Puertas F, Van Balen K, Toumbakari EE. Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars. Atmos Environ 2001 ; 35 : 539-48.