

ÉTUDE PORTANT SUR LES ALTERATIONS ET LA RESTAURATION DU VERRE ARCHÉOLOGIQUE

Lakhdar Saalim GUEBBOUB (1) ; P.R. Ali HAMLAOUI, décédé ; Dr. Massouad HAMIENE (2)

Résumé

L'altération du matériel vitreux résulte d'un processus extrêmement complexe ; il implique la composition chimique du verre et l'environnement auxquels il a été soumis. Notre travail se concentre sur l'étude des mécanismes de l'altération du verre au contact de l'eau.

L'objectif est une certaine clarification des premières phases de l'altération du verre exposé à l'atmosphère et l'établissement de moyens de sa restauration. Les échantillons proviennent de la collection du « Palais du verre archéologique Ahmed Bey de Constantine ».

Pour évaluer et mesurer ces altérations, des essais ont été effectués sur des échantillons de verre archéologique local. Ils ont porté sur l'analyse chimique RX, sur la longévité chimique, sur la morphologie par PSEM ainsi que sur la transmission optique de l'intensité du rayonnement ; une détérioration expérimentale accélérée a été entreprise en fonction du pH, du temps et de la température afin de comprendre les divers facteurs atmosphériques intervenant dans ces processus.

Le but de ce travail consiste à trouver des moyens de restauration ; nous avons opté pour la méthode du silicate de sodium (verre soluble) ; les résultats ont été traduits par le comportement spectral de la transmission de l'intensité du rayonnement des verres étudiés ; la méthode utilisée a confirmé son efficacité.

1. INTRODUCTION

Comme tous les matériaux le verre est soumis à l'action de son environnement et ce dès les origines de sa production ainsi qu'aux interactions successives plus ou moins continues qui changent son aspect et ses caractéristiques : il se détériore. Au début, ces interactions entre le verre et l'atmosphère créent des altérations, d'abord de sa surface externe [1], puis ces modifications avancent dans l'épaisseur, et pour finir c'est le cœur même de la paroi qui peut être atteint [2].

La pollution atmosphérique est le responsable principal de la détérioration des verres anciens [2] ; leur conservation pose actuellement beaucoup de problèmes en raison de la connaissance encore partielle des mécanismes de corrosion [3].

Les verres se présentent habituellement irisés et/ou opaques en ayant perdu leur transparence ou leurs couleurs d'origine : ils ont subi un phénomène d'altération dû aux hydrométéores 'a' [1.4], produisant une croûte foncée 'd A' en raison de l'activité bactérienne à la surface externe [5].

Les deux premiers mécanismes sont maintenant bien connus dans les verres facilement altérés de type médiéval [2], et à un moindre degré dans les verres non (ou plus difficilement) altérés de type moderne [6].

Ce travail vise à déterminer l'importance relative d'une exposition de verres archéologiques à chacun de ces mécanismes de pollution environnementale afin d'obtenir une certaine clarification des processus de leur altération en milieu aqueux et de leur restauration possible.

2. L'EXPÉRIMENTATION avec SES DÉTAILS

Les échantillons sont constitués par des fragments de verre de différentes couleurs : bleu, vert, jaune, pourpre, rouge et transparent ; ils proviennent d'une fenêtre du « Palais d'Ahmed Bey » (Constantine) et datent de 1832 environ.

Les formes principales des altérations produites sur le verre à vitraux peuvent être classées en deux types : a) par rupture purement accidentelle due à des facteurs normaux, mécaniques tels que la manipulation humaine, le vent, les tremblements de terre ; b) par des interventions humaines sur le verre lui-même par production de tensions internes en cours de fabrication et/ou des opacifications, de perte de transparence et des altérations de couleur. Le type d'altération b) est dû à l'interaction de la surface du verre avec plusieurs agents atmosphériques tels que l'humidité et les variétés de pluie différentes (plus particulièrement les pluies acides) favorisant le phénomène de lixiviation du verre (micro-pores et modification de l'aspect de la surface) [2] ; il est également dû à la composition des polluants d'air (particules, gaz) qui favorisent à leur tour la présence d'une pellicule mince sur la surface du verre coloré (opacification et perte de transparence) [5.7] ainsi qu'aux agents biologiques bactériens attaquant la surface du verre (gris et changement de couleur de la surface du verre) [8].

Nous considérons donc les dommages comme étant la conséquence d'une interaction entre l'atmosphère et la matière par le développement d'une surface de contact entre celles-ci.

Pour accentuer ces aspects, il est intéressant de procéder à l'analyse PSEM et à la mesure des charges de transmission optiques sur ces fragments de verre à vitraux du « Palais » afin d'établir le rapport développé entre la longévité structurale et l'étude des mécanismes d'altération, à savoir la perte de la fonction transparence. Fig. 1 et 2.

1.- Institut de l'Archéologie, Université d'Alger Sidi-bennour, Ville nouvelle Sidi Abdellah – Mahelma, Zéralda - Alger/Algérie.

Téléphone : (213) 20 35 85 56/57 ou (213) 772 30 24 88 ; Fax : (213) 20 35 85 67

Email : g.lakhdarsalim@yahoo.fr

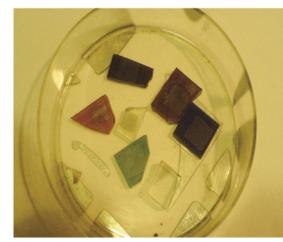
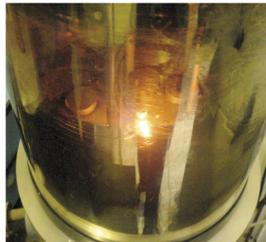
2.- Laboratoire des matériaux minéraux et composés, Université de Boumerdes.



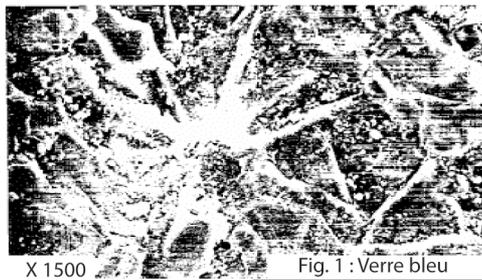
Microscope Electronique à Balayage de type SEM-505-philips (C.E.A/UDTS. Alger)



Evaporateur LEYBORLD-HERAEUS 330 (C.E.A/UDTS. Alger)

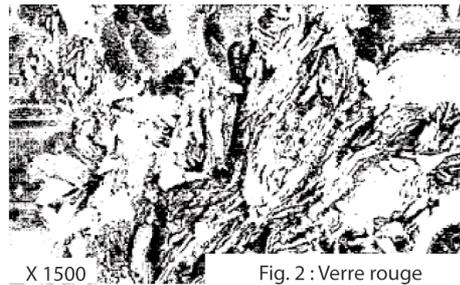


Les échantillons du verre archéologique métallisés



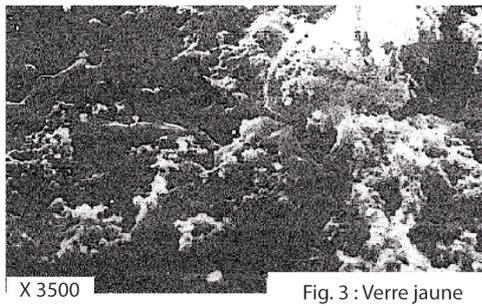
X 1500

Fig. 1 : Verre bleu



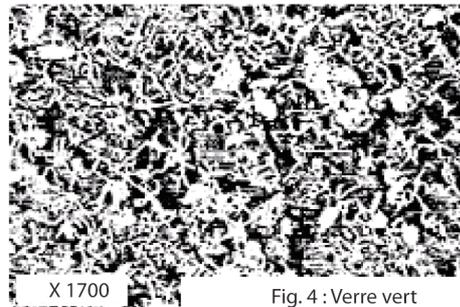
X 1500

Fig. 2 : Verre rouge



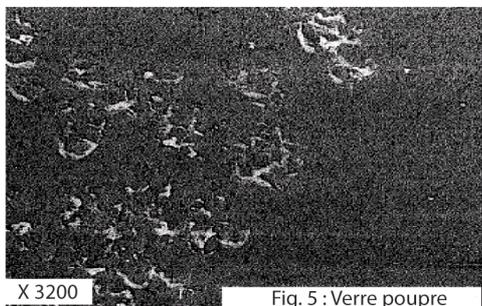
X 3500

Fig. 3 : Verre jaune



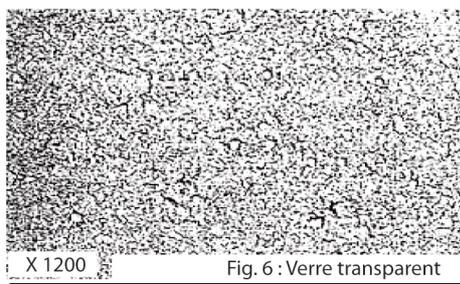
X 1700

Fig. 4 : Verre vert



X 3200

Fig. 5 : Verre pourpre



X 1200

Fig. 6 : Verre transparent

Fig. 1 à 6.- Observation de la surface du verre avec le microscope électronique à balayage

Des essais de vieillissement accéléré ont été entrepris pour évaluer et mesurer l'altération du verre. Les échantillons ont été immergés pendant 3 heures à une température de près de 100° C dans trois solutions basiques agressives (pH neutre de 7.3, faites d'un mélange pour moitié d'une mole de Na₂CO₃ et d'une mole NaOH de différents pH = 8, 9, 10, 11, 12, 13 et 14 et dans les acides extrêmes faits à partir d'acide chlorhydrique de 1 HCL de N avec différents pH = 1, 2, 3, 4, 5 et 6.

Les expériences à durée courte où le système est toujours loin de la saturation devaient mesurer les mécanismes de dissolution du verre et des dégagements différentiels des éléments et étudier le comportement du verre à différentes valeurs de pH. Par la suite ces expériences seront comparées aux résultats de lessivage obtenus par désagrégation normale.

L'altération de verres archéologiques dans des solutions physiologiques artificielles peut être exprimée par la perte de masse à mesurer ou, alternativement, par les courbes de dégagement de silice et autres substances mobiles (alcalin, terres alcalines, bore). Les données des pertes de masse mesurées sont probablement moins précises en raison du gain de poids (faible mais inconnu) lié à l'hydratation. On peut calculer toute la masse de verre dissoute (dissolution macroscopique conforme) à partir des quantités libérées de silice [9.10]. **Fig. 3 et 4.**

Pour atteindre le but de ce travail, à savoir caractériser, comprendre et mesurer les mécanismes d'altération affectant les verres archéologiques soumis à l'environnement, des fragments de verre à vitraux ont été prélevés au « Palais Bey de Constantine ».

Pour la première fois l'objectif était de décrire leur état de dégradation et d'évaluer la possibilité de techniques de restauration des verres employés dans les fenêtres du « Palais ».

Parmi les différentes possibilités, le choix de la technologie dépend de la faisabilité de l'application sur le verre de deux facteurs importants : la pièce et l'emplacement d'origine, comme le prouve une étude comparative de verre transparent (une mesure de transmission de l'intensité du rayonnement de verres de couleurs différentes et de verre transparent du « Palais ») avant et après restauration.

Après lavage à l'eau tiède à 50 ° C, la technique d'immersion employée consiste à plonger ces pièces témoin dans le bain d'une solution liquide de verre soluble (silicates de soude) avec un pH de 13.2 à 50° C pendant une durée de 10 heures, puis, sortie des verres ou lavage à l'eau chaude sous pression élevée.

La solution utilisée est le silicate de sodium AFR-KAVER-de-ALGÉRIE JIJEL avec les caractéristiques suivantes (tableau 1) :

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les observations PSEM des faces extérieures exposés à l'atmosphère montre le plus souvent une couche continue beaucoup plus large, consistant principalement en un précipité de produits responsables d'une partie de l'opacification de la surface des verres bleu, rouge et jaune. **Fig. 1, 2 et 3** [2]. Les mêmes aspects de micro-fissures apparaissent à la surface du vitrail en y provoquant des décollements et des écaille-

Formule	n SiO ₂ .Na ₂ O (n > 1)
Composition chimique	SiO ₂ =66.6%±0.5 et Na ₂ O=32.5% ±/ - 0.5%
Contenu de silicate solide	au moins 98%
Insoluble dans l'eau	au moins 2%
Fer	<0.10%
Poids moléculaire	122 g
Densité apparente	0.86g/cm ³
Point de fusion	1050°C
Rapport poids R.P=SiO ₂ /Na ₂ O	2.05 +/- 0.05% R _{max} =2.10%

Tableau 1.- Caractéristiques de la solution de silicate de sodium Afrkaver-de-Algérie Jijel.

ments gris sur des verres verts et pourpre. **Fig. 4 et 5** [3.5].

La **fig. 6** montre également la présence de micro-organismes, de mycètes, de bactéries et d'algues à la surface du verre [7].

L'observation des altérations des vitraux MED montre la formation d'une couche mince à la surface ; elle est due à plusieurs facteurs atmosphériques ainsi qu'à l'altération par tamponnage de produits, de matières biologiques (des micro-organismes, champignons, bactéries et algues) se traduisant par une perte de transparence de ces vitraux [7]. Pour les verres à faible transmission de l'intensité de rayonnement celle-ci varie entre 30 à 50% dans la partie du spectre visible de la surface perturbée de la transmission [1], elle est de 58% dans la transmission dans l'infrarouge et l'ultraviolet (**fig.7**).

Le verre vert présente deux crêtes de transmission : 400nm, soit 25% de transmission et 550nm, soit 40% de transmission dans le champ visible qui caractérise la visibilité de certaines couleurs à travers le verre, de 70% ou plus dans le champ infrarouge du verre considéré comme un filtre dans l'ultraviolet (**fig. 8**).

Dans le verre jaune, la transmission à 70% est tout à fait importante dans l'infrarouge, elle diminue dans le spectre visible jusqu'aux ondes filtrantes (500nm ou moins), cependant, une transmission élevée s'observe dans l'ultraviolet (**fig. 9**). Dans le verre bleu, la transmission est faible avec moins de 20% en raison de la présence de cobalt dans la transmission de 30% dans l'infrarouge et la transmission spectrale est élevée dans l'ultraviolet (**fig.10**) [8.11]. Le verre rouge est caractérisé par une transmission faible de 30% dans l'infrarouge et forte dans l'ultraviolet, cependant, elle est définie comme filtre dans le spectre visible en raison de la présence d'oxyde de cuivre et de manganèse (**fig. 11**) [7].

Finalement la transmission spectrale de verre violet se caractérise par une crête à basse intensité de 13% de transmission dans le visible et élevée de 72% dans l'infrarouge et considérée comme filtre ultraviolet dû à l'oxyde MnO (**fig. 12**).

La transmission des verres étudiés est généralement faible en raison de l'état de la surface atteinte par différents agents favorisant la formation d'une pellicule mince qui réduit la transparence [5, 7] ; la divergence de vues des scientifiques à propos du comportement du verre en raison de l'intermédiaire des champs de transmission est due aux différences de la composition chimique de l'élément de transition [8].

Le comportement global des différents objectifs face au pH peut être appréhendé avec l'évolution de leur perte de masse en fonction du pH.

Tous les verres des fig.13 à 18 étudiés montrent généralement des comportements voisins selon le pH, la dis-



Spectrophotomètre de type Perkin lambda
(LMMC - Université de Boumerdes)

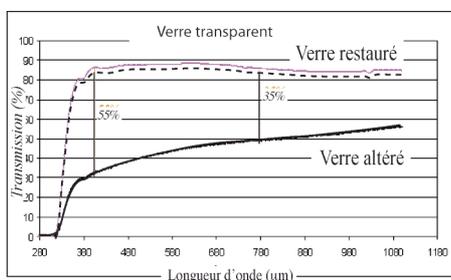


Fig. 7

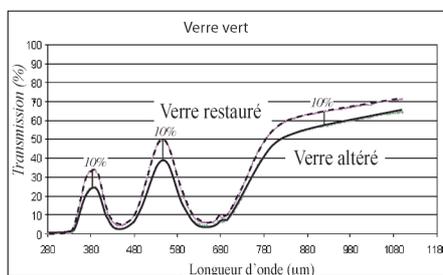


Fig. 8

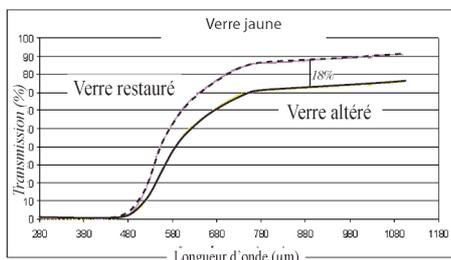


Fig. 9

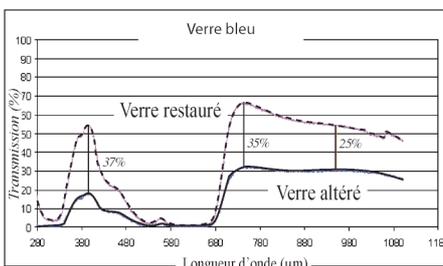


Fig. 10

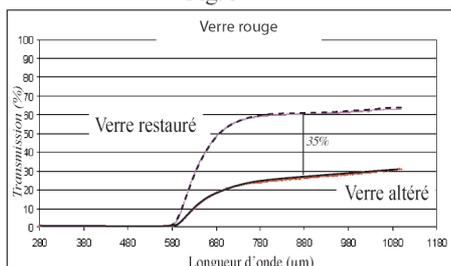


Fig. 11

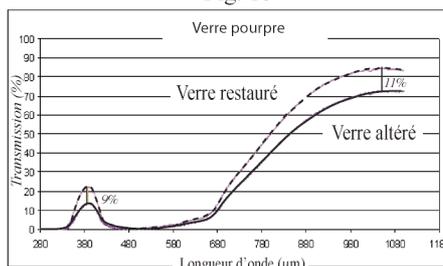


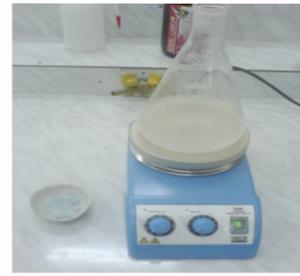
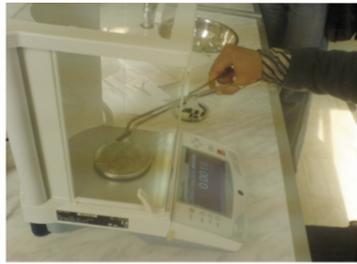
Fig. 12

Fig. 7 à 12.- Spectres de transmission des verres avant et après restauration

solution de ces verres diminue avec l'effet du pH = 1 à pH = 4, puis se stabilise jusqu'aux valeurs de pH = 8 et 9, au delà de cette valeur du pH la perte de masse accrue est remarquable.

La lixiviation aqueuse du verre est basée sur l'interaction des composants de la solution avec la surface du verre ; elle se caractérise par différentes étapes :

Dans des environnements acides, la dissolution du verre ternaire simple (SiO_2 CaO Na_2O) peut être décrite par deux mécanismes successifs, chacun avec sa propre cinétique [8, 9]. Un échange ionique initial sélectif libère rapidement des ions Na^+ et Ca^{2+} en laissant une couche résiduelle de silice hydratée complètement dissoute [10]. Le premier mécanisme de migration diffusionnelle (au dépens du verre attaqué



Influence du pH sur la vitesse de détérioration du verre

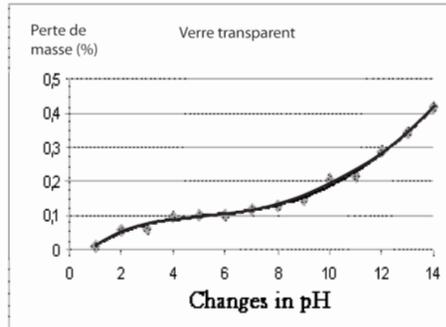


Fig. 13

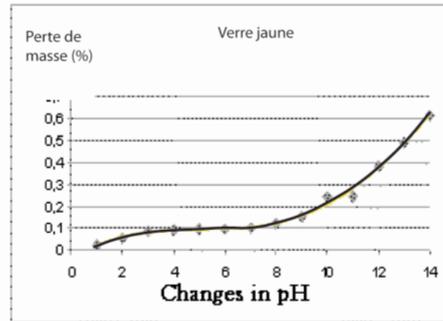


Fig. 14

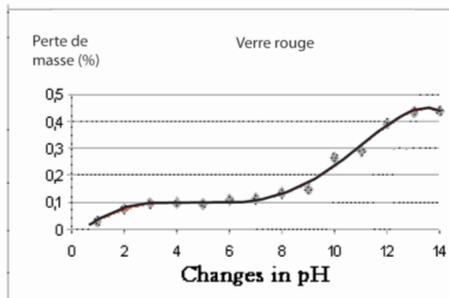


Fig. 15

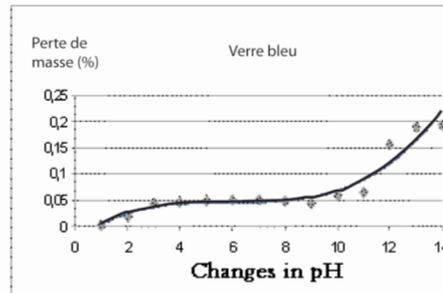


Fig. 16

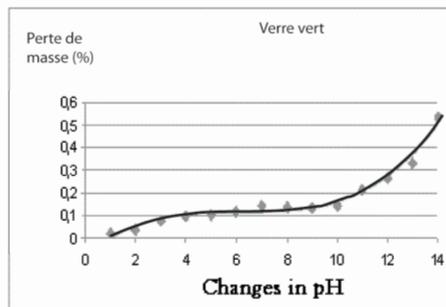


Fig. 17

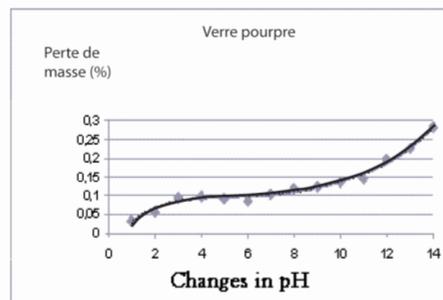


Fig. 18

Fig. 13 à 18.- Courbes d'évolution de la perte de masse en fonction du pH

par le H⁺) à travers la couche extérieure est ralenti tandis que le second a une vitesse à peu près constante [6]. Ce scénario, probablement compliqué par la précipitation des phases secondaires impliquant une couche résiduelle de silice aluminée ou plus complexe peut être reporté à la plupart des verres de silicate [11]. La dissolution dans les solutions acides est fortement caractérisée par un dégagement rapide de tous les éléments [9]. Sa durée est variable et dépend de la tempé-
 re et de la modification de la composition du verre. Dans cette région, tous les facteurs mono- et bivalents se dissolvent sélectivement comparé au silicium des différents verres étudiés [12].

Le scénario en question décrit une perte de masse inversement proportionnelle comparée au contenu en ions d'hydronium ; et cela en dépit de la dissolution par l'échange intense des cations avec la matrice du verre (réseaux de modi-

ficateurs et d'entraîneurs tels que les Al, Fe et alcalis) due au phénomène des imbibitions de gel formées à la surface qui accroît son volume (par conséquent tout le poids du verre). [8]

Un pH presque neutre appelle une lixiviation des alcalis commandée par diffusion à travers une petite couche résiduelle perméable de faible solubilité ; et l'échelle d'observation macroscopique se comporte comme si la dissolution était conforme à la surface et à la vitesse de corrosion probablement stabilisée et pratiquement constante dans tous les échantillons du verre [10]. Dans ce champ et au bout de quelque temps la vitesse d'extraction des alcalis par échange ionique H^+ est décroissante et sera ainsi égale à la vitesse de décomposition de l'ensemble des décompositions du verre – OM.

L'accroissement de la lixiviation du soluté d'hydroxyle majoré favorise la dégradation du squelette de SiO_2 (le verre structural) et la formation des silicates hydratés comme produit de tamponnage, détériorées par la suite et réagissant avec une migration des ions d'alcali dans la solution [10.12].

Ainsi basé sur la nature des détériorations, les verres ont une perte de poids élevée comparée aux environnements acides dus à leur classification comme verres de silicate (la silice en tant que matière principale) [2]. Le changement de perte de poids des différentes couleurs du verre est due à la présence d'autres oxydes métalliques (couleurs) de même que le changement du contenu en Na_2O et de silice dans la composition chimique [12]. Par conséquent l'accélération de la dissolution (corrosion du verre) par accroissement du pH est lié à la solubilité de l'alcali et de la terre alcaline (qui consomme les protons) [10].

Les verres montrent une amélioration variable des propriétés optiques restaurées dans tous les champs de transmission spectrale : dans le verre restauré, la valeur de transmission atteint 90% dans le visible avec un écart de 55% et dans l'infrarouge avec un écart de 35% par rapport à son origine (**fig. 7**). Le verre rouge restauré (**fig. 11**) se trouve loin d'une transmission de 35% pour faire la moyenne dans le spectre visible et l'infrarouge et maintient le même comportement (filtre) dans le champ de l'observation ultra-violet et remarquable dans le verre jaune (**fig. 9**) ; la valeur y augmente approximativement de 70% à 90% (l'écart est de 18%). Dans les verres pourpres et verts, la différence varie de 9 à 11% dans le spectre visible (la transmission spectrale augmente la valeur de 13% à 23% (verre pourpre, **fig.12**), et de 23% à 33% avec 1 point et de 40% à 50% avec une 2ème pointe (verre vert), et le IR de la transmission peut atteindre 84% au maximum au lieu de 74% (**fig.12**), et 71% au lieu de 61% (**fig. 8**).

En définitive dans le verre bleu restauré (**fig.10**) le spectre de transmission a le même comportement que celui d'origine avec une croissance significative observée dans tous les champs étudiés, de même que les variations de valeur ont atteint une moyenne de 35% dans le spectre visible (dont la pointe de 380nm de la valeur maximum est de 55% au lieu de 18%, jusqu'à 680 nm en étant de 78% au lieu de 33%) et l'IR 25% avec une valeur maximum de 55% au lieu de 30%.

Ainsi la technique de restauration des verres propo-

sée permet d'améliorer leur transparence ; ils ont toujours conservé le même spectre, celui de leur origine ; ces observations permettent de dire que cette technique de traitement n'a aucun effet secondaire sur les verres archéologiques grâce aux méthodes de nettoyage utilisées pour éliminer le dépôt de la couche de verre détériorée par les agents aqueux et biologiques [3.8] ; l'utilisation de la solution de restauration avec ses caractéristiques (nature, concentration) et la méthode de son application (temps, température) ont amélioré l'état de surface [13] grâce au nettoyage secondaire (élimination du reste de la désagrégation du dépôt de gel à la surface du verre par dissolution).

Le dépôt d'une solution (de verre soluble) à la surface renforce le verre et forme une couche protectrice contre les agents détériorants [12]. Sans interaction secondaire (altération) de celle-ci sur la surface du verre due au pH et aux composants, elle procure un dépôt de verre avec les mêmes propriétés générales avec une consolidation des fissures des verres reconstitués au lieu d'une désagrégation.

4. CONCLUSION

Cette étude s'est concentrée sur le comportement du verre archéologique dans différentes solutions et moyens agressifs de restauration. La désagrégation expérimentale a été entreprise pour comprendre les différents aspects des altérations dus aux facteurs atmosphériques sur les verres étudiés. Les résultats du travail effectué sur les altérations des verres archéologiques provenant du « Palais en Ahmed Bey de Constantine » montrent ce qui suit : L'étude a principalement porté sur le degré de désagrégation (perte de poids), sur la morphologie et sur la condition extérieure (transparence).

– L'observation des altérations sur des verres à vitraux MEB se caractérise par la formation d'une couche mince à la surface due à plusieurs facteurs atmosphériques ou à la poussière, la pluie, l'humidité (particulièrement du côté extérieur) ou à l'activité macrobienne qui se traduit par une perte de transparence. La transmission spectrale des verres étudiés est généralement faible en raison des différents états du champ affecté par des organismes divers favorisant la formation d'une pellicule mince réduisant la transparence. Les opinions des scientifiques varient en fonction de l'intermédiaire des champs de transmission spectrale et s'expliquent par les différences de composition de l'élément chimique de transition. La transmission varie généralement de 13 à 50% dans le champ spectral visible.

– Les moyens de restauration constituent le but de ce travail. Nous avons opté pour une méthode nouvelle utilisant le silicate de sodium (verre soluble). Les résultats sont significatifs et montrent une amélioration remarquable dans la transmission spectrale des verres étudiés, avec une transmission dans le spectre visible de 13 à 50% qui passe de 23 à 90% dans le verre reconstitué, confirmant ainsi l'efficacité de la méthode.

En outre, cette technique de traitement n'a aucun effet secondaire sur les verres archéologiques.

Ainsi avec cette technique proposée de restauration, la transparence des verres s'améliorent, tout en conservant le spectre de l'intensité du rayonnement de leur origine.

5. REFERENCES

1. Römich H., et Böhm T., *Détérioration de verre par attaque atmosphérique, effets climatiques et atmosphériques de CEEES sur les matériaux et l'équipement*, 2, 1999.
2. Elibieta Greiner - Wronowa-Leszek Stoch, Influence d'environnement sur la surface des verres antiques. *Journal de Solids non cristallin*, 1996.
3. Davison, S., *Conservation et restauration de verre*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2003.
4. N. Carmona, M. Garcia-Heras, C. Gilca, *Dégradation de Villegas-Produit chimique de mA des verres sous la chimie et la physique marines simulées de milieu-matériels*, avril 2005.
5. Les verres de biodétérioration de L. Laiz ont sali Cartuja de Miraflores historique (Espagne). Juin 2006
6. Tiziana Lombardo, *Mécanismes du changement de verre de sodium de calcium en atmosphère urbaine polluée*, Université de Paris XII - Val de Marne. Décembre 2002.
7. Comment les additions SM-ambres de CALCIN de WEISER affectent la transmission en verre ambre l'industrie du verre, vol. 69, n°13, pp. 13-16, 1988
8. La JM Fernandez Navarro, vidrio d'EL, troisième ed. CSIC, Madrid, 2003.
9. PAUL A, *Longévité chimique des verres ; une approche thermo-dynamique*, J. Mater. Sci, 12, 2246-2268. 1977
10. EL-Shamy TM, Lewin J. DOUGLAS RW, La dépendance du pH de la décomposition des verres par le soluté, *Technol en verre.*, 13, 3, 160 - 165. Avril 1972.
11. Jupille J., *la surface de la structure en verre et la physico-chimie*, C.R. Acad. Sci. Paris. T. 2, série IV. 2001
12. DUFFER P., Comment le verre réagit avec de l'eau et cause la surface de corrosion, *Industrie du verre*, avril, 22-28. 1995.
13. Gonzalez, Saiz-Jimenez, C-Application des techniques à base d'acide nucléiques moléculaires pour l'étude des communautés microbiennes en monuments, *Microbiologie internationale*, mars 2005.

Traduit par Tea-Karin FEDERSPIEL-ARNOLD