

## Interactions entre les microsphérules silicatées atmosphériques et les surfaces de monuments en calcaire et en bronze

### *Abstract*

Airborne particles are various in origin and there is a major difficulty in characterizing their sources and their trajectories in the atmosphere. Their identification is based on physical (morphology, granulometry), chemical (elemental or molecular composition) or mineralogical features, and also on the statistical composition of entire populations of particles. In some cases, the attribution of a particle to a single source is difficult, due to the convergence of morphological, chemical and mineralogical properties of the different families of particles. Airborne particles emitted by coal burning power plants offer a good example of the possibilities of analytical electron microscopy. The melting of the mineral content of coal in the furnaces induces the emission of glassy silicate microspherules (fly-ash). Their chemical composition, obtained by Analytical Transmission or Scanning Electron Microscopy (ATEM or ASEM), and plotted on a pseudoternary system diagram  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Other Oxides}$ , is contained in a well defined area. Sulphur is also present on their surface.

The discrimination between natural (e.g. volcanic) and anthropogenic (industrial) sources of glassy microspherules is of importance for the understanding of mechanisms of emission but also for the understanding of the mechanisms of atmospheric transfers and interactions with the deposition substrates, e.g. cultural heritage.

Different crusts containing various amounts of gypsum have been sampled and studied by means of Analytical Electron Microscopy. They originate from weathered parts of two French monuments located in two contrasted areas (rural and urban) and built in different materials (stone and metal).

The *Fontevraud Abbey in the Loire Valley* was built in a calcareous « tuffeau ». The study has concerned the sculptured portal of the chapter-house in the Grand-Moûtier Cloister. The *non-weathered Tuffeau* is a chalky-limestone, siliceous in composition (up to 50 %) containing calcite, quartz, micas and coccoliths. In addition, siliceous microspherules, 10  $\mu\text{m}$  in diameter, with a lamellar surface morphology, are present. They are probably biogenic in origin. The crusts of the *weathered tuffeau* are green or black, and contain essentially gypsum. Microspherules are also observed in these weathered crusts. The chemical analysis (ASEM) of these spherules has been performed : they are

alumino-siliceous or metallic in composition. Potential sources providing such microspherules are : coal burning power plants (alumino-siliceous fly-ash) and other industrial activities (metallic microspherules).

The mineral content of the *air* at Fontevraud has been studied by the same analytical method after filtration of this air through calibrated (0.4  $\mu\text{m}$ ) porous membranes (Nuclepore). Alumino-siliceous and metallic microspherules have again been found. The back-trajectories of the air-masses arriving at Fontevraud during the air collection period demonstrate that they originate from european industrial regions.

The bronze group « *The Triumph of the Republic* » by J. Dalou, located at the Place de la Nation in Paris has been restored for the Bicentenary of the French Revolution. The patina contains copper salts : sulphates (Brochantite and Antlerite), chlorures (Atacamite and Paratacamite), carbonates (Malachite) and oxides (Cuprite). On the surface of patina, gypsum is always observed, containing alumino-silicate microspherules, probably industrial in origin.

In conclusion, mineralogists and chemists of the atmosphere demonstrated that industrial airborne particles carry sulphur from power plants to exposed materials (e.g. carbonatic outcrops and cultural heritage). Analytical Electron Microscopy (ATEM and ASEM) allows the possibility to discriminate microspherules of various origin (natural or industrial) inside various non-weathered and weathered substrates (gypsum crusts on stones and metals).

Les masses d'air en mouvement sont constituées par des aérosols, c'est-à-dire des mélanges de gaz et de particules solides et liquides en suspension, dont la vitesse de chute est négligeable. Celle-ci ne devient importante que lorsqu'à la suite de phénomènes de nucléation et de condensation, les gouttelettes liquides (pluie) voire solides (neige), entraînent des particules solides et des gaz dissous dans leur chute, lessivant ainsi l'atmosphère.

Les *particules solides* des aérosols atmosphériques sont de petite taille : micronique ou plurimicronique. Les unes sont organiques, les autres minérales. Parmi ces dernières, certaines sont d'origine naturelle, d'autres sont d'origine anthropogénique, industrielle pour la plupart.

Les interactions entre les *microparticules minérales* des aérosols atmosphériques et les substrats que sont les biens culturels seront illustrées par deux exemples de croûtes d'altération gypseuses étudiées l'une à la surface du tuffeau calcaire de l'Abbaye de Fontevraud (Val de Loire), l'autre à la surface des statues de bronze de J. Dalou, formant le groupe du *Triomphe de la République*, Place de la Nation, à Paris.

## I. LA MICROSCOPIE ANALYTIQUE DES MICROSPHÉRULES MINÉRALES ATMOSPHÉRIQUES

Parmi les différentes microparticules minérales présentes dans les aérosols atmosphériques, une catégorie joue un rôle important dans la consitution des croûtes gypseuses sur les monuments et les statues : les microparticules émises lors de la combustion du *charbon ou du fuel* dans les industries et les

centrales électriques thermiques (Del Monte *et al.*, 1984 ; Del Monte et Sabbioni, 1983, 1984 a). Elles constituent la famille des « *cen­dres volantes* » (fly-ash) et sont soit charbonneuses, soit alumino-silicatées. Morphologiquement, elles peuvent être parfaitement sphériques (microsphérules) ou de forme irrégulière, plus ou moins caverneuse.

La mise en œuvre de méthodes d'investigation des microparticules des aérosols atmosphériques par microscopie électronique analytique dépend de la nature du prélèvement étudié.

### *1. Prélèvement des microparticules dans l'atmosphère*

Il est réalisé par filtration de l'air au travers de membranes calibrées de type Nucléopore (monocouche de polycarbonate, perforée de pores de 0,4 µm de diamètre) ou Millipore (enchevêtrement de fibres d'ester de cellulose, de porosité 0,4 µm) ou encore de filtres en fibres de verre. Les membranes de type Nucléopore permettent un transfert direct des particules recueillies sur des grilles de microscopie électronique à transmission tandis que celles de type Millipore, qui supportent des prélèvements plus importants, en atmosphère très chargée par exemple, doivent être brûlées à basse température. Les particules sont ensuite mises en suspension en phase liquide puis sont recueillies sur les membranes Nucléopore précédentes. Les filtres en fibres de verre, non sensibles aux variations hygrométriques, permettent de peser les prélèvements avec précision.

Dans l'étude du contenu minéral de l'air dans l'environnement de l'Abbaye de Fontevraud (voir ci-après), nous avons utilisé des membranes Nucléopore recouvertes, par évaporation sous vide, d'un film conducteur en carbone. Après la filtration de l'air, les microparticules recueillies ont été recouvertes d'un second film de carbone. L'ensemble, posé sur une grille métallique de microscopie électronique a été lavé, sous aspiration, par du chloroforme qui a dissout la membrane en polycarbonate et n'a laissé, posées sur la grille, que les particules enserrées dans leurs deux films de carbone qui les maintiennent.

L'étude par *Microscopie Électronique Analytique en Transmission (MEAT)* permet d'accéder successivement à la morphologie, la granulométrie, le comptage des différents types d'objets, l'analyse chimique élémentaire (par spectrométrie des rayons X émis sous l'impact électronique) et l'analyse cristallographique et minéralogique par microdiffraction des électrons transmis (à condition que les particules soient suffisamment fines pour être transparentes aux électrons : 50 à 60 nm).

Ces prélèvements de microparticules atmosphériques peuvent aussi être étudiés par Microscopie Électronique Analytique en Balayage, comme les croûtes d'altération.

## 2. Croûtes d'altération des substrats pétrographiques ou métalliques

Ces croûtes sont étudiées sans autre préparation que le dépôt d'un film conducteur de carbone. Cette étude se fait par *Microscopie Électronique Analytique en Balayage (MEAB)*. Elle concerne aussi bien la morphologie et la granulométrie que la chimie élémentaire (spectrométrie des rayons X émis par les échantillons). Cependant, la MEAB ne donne pas accès à la structure cristalline des objets étudiés, contrairement à la MEAT, et ne permet par conséquent pas de détermination minéralogique.

### II. LA CROÛTE NOIRE D'ALTÉRATION DU TUFFEAU DE L'ABBAYE DE FONTEVRAUD (VAL DE LOIRE)

Lors de travaux de restauration du portail de la Salle Capitulaire du Cloître du Grand Moûtiers de l'Abbaye de Fontevraud (Val de Loire), une étude approfondie des croûtes d'altération de différents types apparaissant sur la pierre, a pu être effectuée (Ausset, Lefèvre et Philippon, 1989). Le portail est sculpté dans une variété de tuffeau, calcaire local crayeux à forte teneur en silice. L'altération principale de la pierre consiste en une desquamation superficielle du tuffeau sous forme d'une croûte verte ou noire. La caractérisation minéralogique de cette croûte par diffraction des rayons X révèle une composition presque exclusivement gypseuse ( $\text{Ca SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ). L'étude par MEAB montre la présence de microcristaux calcaire de gypse, dont certains sont maclés en « micro-fers de lance » ou en « micro-roses des

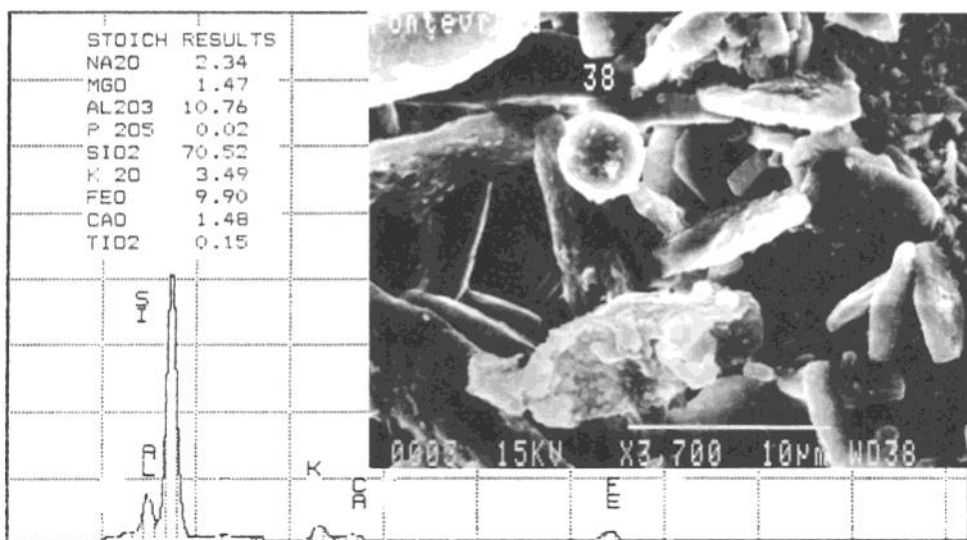


Fig. 1. Croûte gypseuse d'altération du tuffeau de l'Abbaye de Fontevraud, contenant une microsphérule siliceuse pauvre en aluminium (type B) se détachant sur un fond de microcristaux de gypse.

sables ». Sur le fond de microcristaux gypseux se détachent des microsphérules de 1 à 5 µm de diamètre dont les compositions chimiques sont très variées : alumino-silicatées, combinées à d'autres oxydes, métalliques en général (Fig. 1, 2 et 3). Ces compositions chimiques, reportées sur le diagramme du pseudo-système ternaire  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Autres Oxydes}$  ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{TiO}_2$ ) (Ramsden et Shibaoka, 1982) (Fig. 4) se répartissent entre un groupe surtout alumino-silicaté (A), un

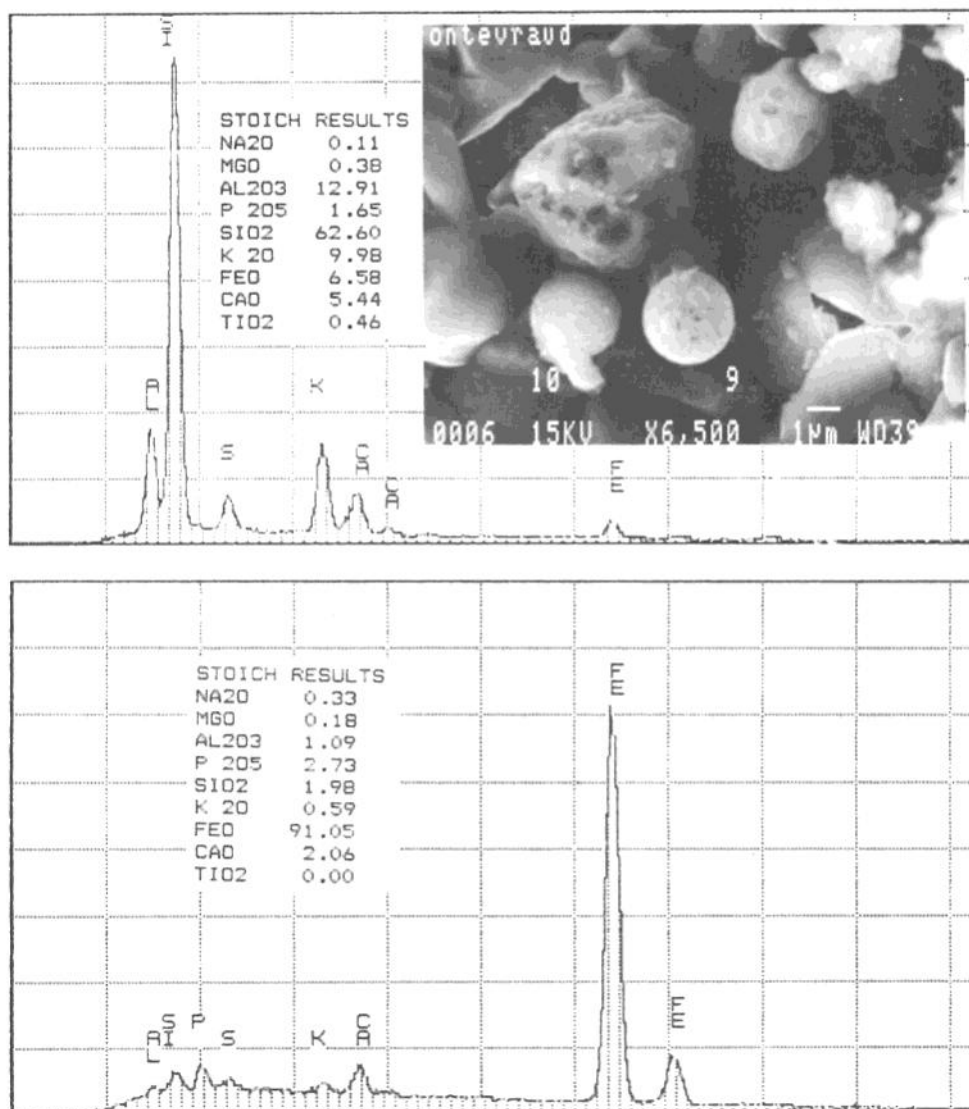


Fig. 2. Croûte gypseuse d'altération du tuffeau de l'Abbaye de Fontevraud, contenant des microsphérules de deux types : la première (n° 10) siliceuse mais peu alumineuse (type B) ; la seconde (n° 9), peu siliceuse et peu alumineuse, mais riche en fer (type C).

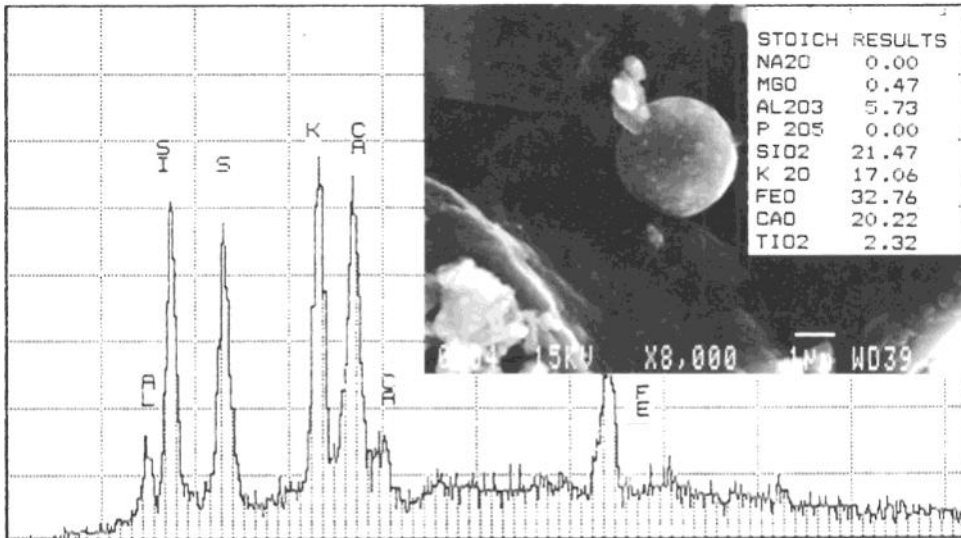


Fig. 3. Croûte gypseuse d'altération du tuffeau de l'Abbaye de Fontevraud, contenant une microsphérule peu siliceuse et peu alumineuse (type C) mais riche en autres oxydes et en soufre.

second silicaté pauvre en aluminium (B) et un troisième métallique (C). Ces microsphérules se distinguent morphologiquement (surface lisse), granulométriquement (taille micronique) et chimiquement (aluminosilicatées ou métalliques) d'autres sphérules à surface rugueuse (lamellaire), de granulométrie plus élevée (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) et de chimie exclusivement siliceuse (Fig. 5). Ces dernières, présentes dans le tuffeau sain, sont probablement biogéniques et contemporaines de la formation du tuffeau ou de sa diagenèse.

Dans le but de conforter l'hypothèse de l'origine atmosphérique des microsphérules alumino-silicatées de la croûte gypseuse d'altération, une analyse de la composition de l'air ambiant en microparticules minérales a été réalisée sur le site de l'Abbaye de Fontevraud.

Les *filtrations d'air* ont été faites sur membranes Nucléopore. Les microparticules recueillies ont été étudiées par MEAB. On observe parmi elles de nombreuses microsphérules de 0,8 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre (Fig. 6). Leurs compositions chimiques, reportées sur le diagramme du pseudo-système ternaire  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Autres Oxydes}$  (Ramsden et Shibaoka, 1982) se projettent dans le domaine des particules alumino-silicatées d'origine industrielle ou cendres volantes (« fly-ash ») (Fig. 7). Cette origine possible est encore corroborée par une étude des *rétrotrajectoires des masses d'air*, calculées pendant la période des filtrations : ces masses d'air avaient transité par les régions industrielles de l'Europe centrale et occidentale.

En conclusion, les similitudes notées entre les deux populations de

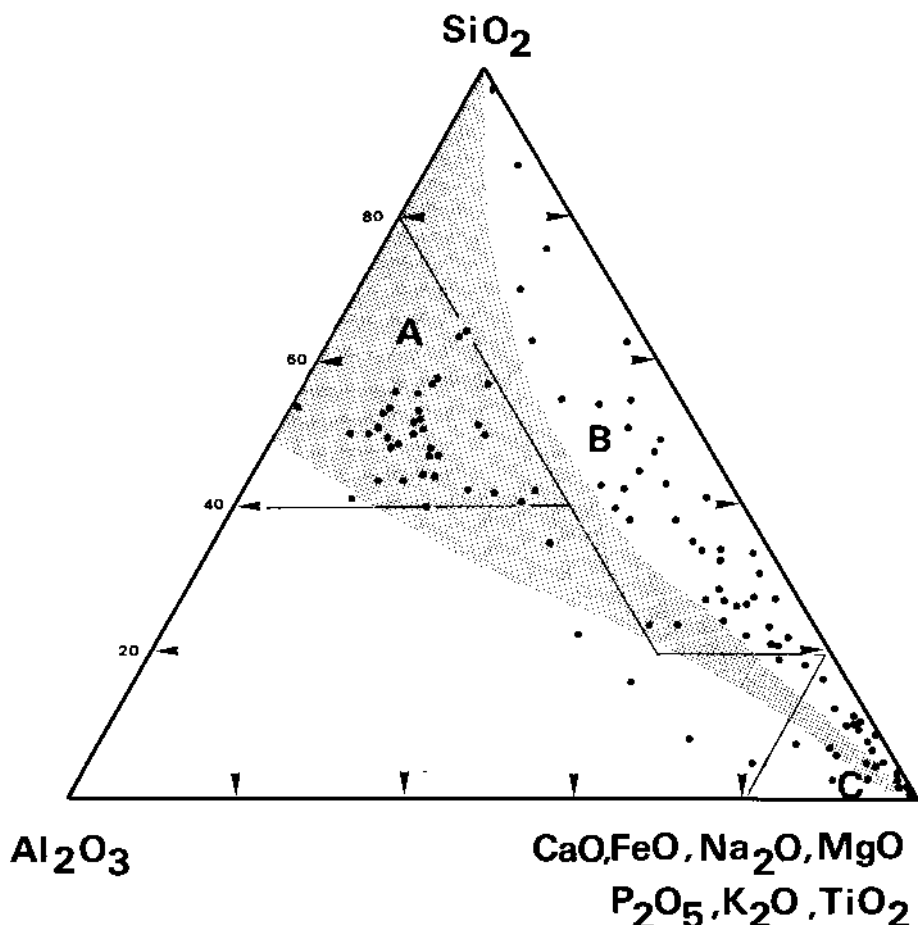


Fig. 4. Compositions chimiques de 108 microsphérules de la croûte d'altération du tuffeau de l'Abbaye de Fontevraud, reportées sur le diagramme du pseudo-système ternaire SiO<sub>2</sub> — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — Autres oxydes (Ramsden et Shibaoka, 1982). A : sphérules siliceuses (SiO<sub>2</sub> > 40 %) et alumineuses (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 20 %) ; B : sphérules siliceuses (SiO<sub>2</sub> > 20 %), mais peu alumineuses (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 20 %) ; C : sphérules peu siliceuses et peu alumineuses (autres oxydes > 80 %).

microsphérules alumino-silicatées (croûte d'altération du tuffeau et air) permettent de supposer une origine industrielle pour leur ensemble. Les travaux des minéralogistes et chimistes de l'atmosphère, entre autres italiens (Camuffo *et al.*, 1982, 1983 ; Del Monte et Sabbioni, 1980, 1983, 1984 a et b, 1986 ; Del Monte *et al.*, 1981, 1984, 1986, 1987), anglais (Butlin, 1988) et belges (Leyssen *et al.*, 1989), ont bien montré que les cendres volantes, tant charbonneuses qu'alumino-silicatées, pouvaient être des vecteurs d'espèces soufrées et être ainsi, au moins en partie, à l'origine de la formation des croûtes sulfatées sur les substrats carbonatés.

Cette hypothèse est sans doute à retenir dans le cas du tuffeau de l'Abbaye de Fontevraud : une partie au moins du gypse trouvé dans la croûte noire pourrait provenir de l'apport de soufre par les particules d'origine industrielle.

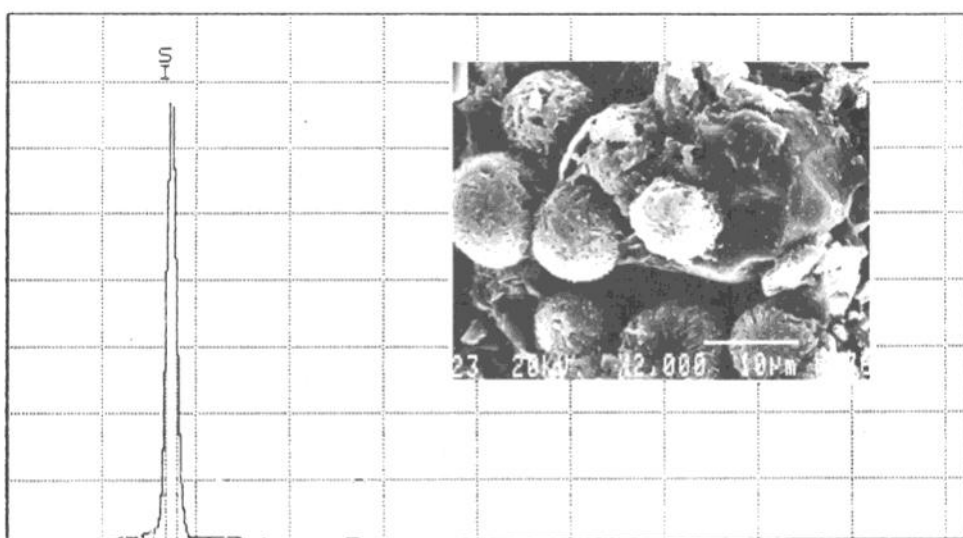


Fig. 5. Sphérules du tuffeau sain de l'Abbaye de Fontevraud, à surface lamellaire, uniquement siliceuses et probablement biogéniques.

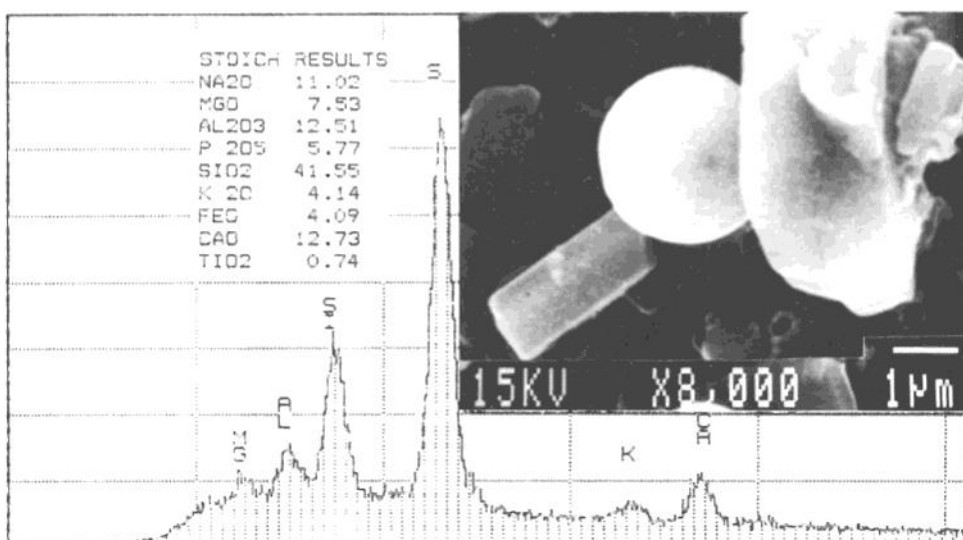


Fig. 6. Microparticules recueillies par filtration de l'air ambiant dans l'Abbaye de Fontevraud. Une microsphère aluminosilicatée véhicule une quantité importante de soufre.



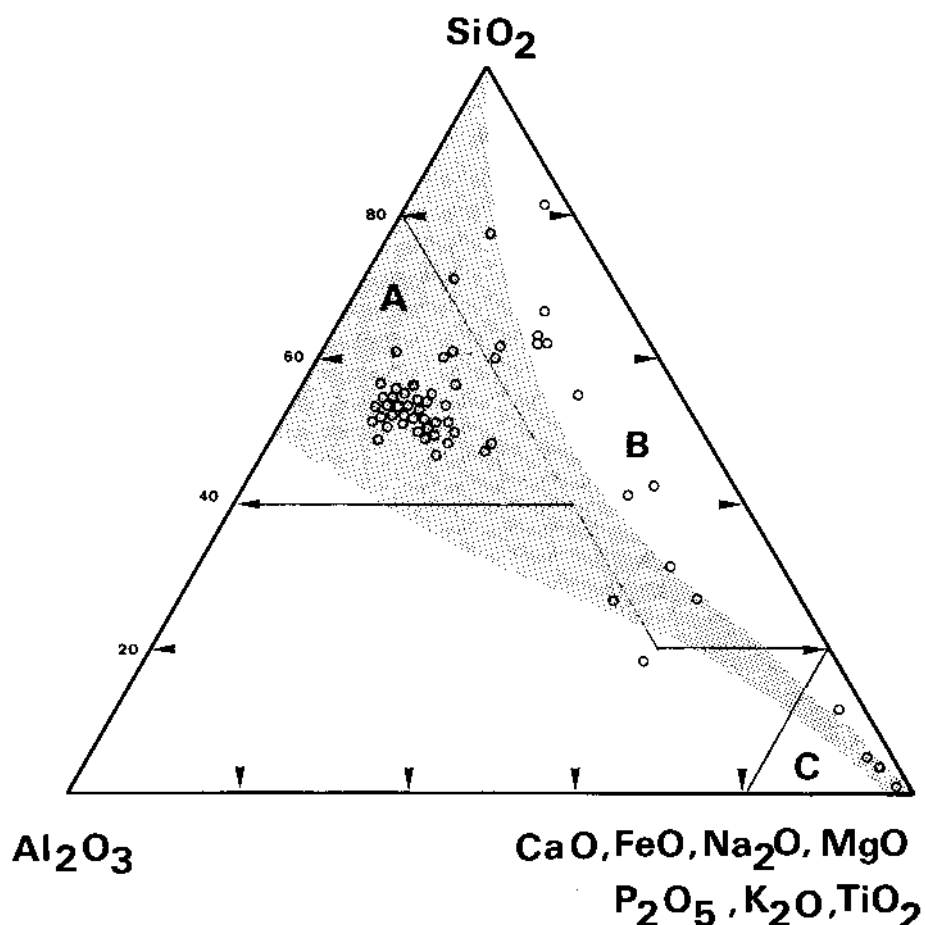


Fig. 7. Compositions chimiques de 59 microsphérules récoltées dans l'air ambiant de l'Abbaye de Fontevraud, reportées sur le diagramme du pseudo-système ternaire  $\text{SiO}_2$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — Autres oxydes (Ramsden et Shibaoka, 1982) - A, B et C : domaines des trois populations de microsphérules définis fig. 4.

### III. DÉPÔTS GYPSEUX EN SITE URBAIN : LE GROUPE EN BRONZE LE TRIOMPHE DE LA RÉPUBLIQUE À PARIS

À l'occasion du Bicentenaire de la Révolution Française, des travaux de restauration ont été entrepris sur le groupe en bronze de J. Dalou intitulé *Le Triomphe de la République*, situé Place de la Nation à Paris. La composition chimique du bronze dépend de la technique de fonte utilisée (à cire perdue ou au sable) ; cependant, le cuivre est toujours prédominant (90 %) suivi de l'étain (4 à 7 %), du zinc (1 à 5 %) et du plomb (1 %).

Les patines et les croûtes de surface du bronze ont été systématiquement échantillonnées (Auset, Philippon *et al.*, 1989). Sur 15 échantillons analysés

par diffraction des rayons X, deux catégories de minéraux aux origines différentes ont pu être mises en évidence : patines ou altérations du bronze lui-même et dépôts exogènes.

Dans la première catégorie, on trouve des minéraux classiques des patines « nobles » du bronze et les corrosions de celui-ci. Selon les couleurs (du vert très clair au noir), on observe la prédominance des sulfates (Brochantite  $\text{Cu}_3 \text{SO}_4 (\text{OH})_6$ , Antlérîte  $\text{Cu}_3 (\text{SO}_4) (\text{OH})_4$ ) et des chlorures (Atacamite  $2 \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Paratacamite  $\text{Cu}_2 (\text{OH})_3 \text{Cl}$ ). Plus rarement, on rencontre des carbonates (Malachite  $\text{Cu}_2 \text{CO}_3 (\text{OH})_2$ ) et des oxydes (Cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). L'ensemble de la couche de patine atteint une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  environ.

Une seconde catégorie de dépôts est mise en évidence par diffraction des rayons X. Il s'agit essentiellement de gypse  $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , qui peut même devenir prédominant. Il ne peut s'agir que d'un dépôt exogène, les éléments constitutifs du gypse n'existant pas dans le bronze.

L'étude par MEAB montre tout d'abord que le soufre est concentré en surface des patines du bronze. Dans les zones des statues protégées de la pluie, le gypse peut former de véritables « croûtes noires » de quelques millimètres d'épaisseur, dans lesquelles apparaissent des cristaux plus ou moins automorphes. La composition chimique élémentaire moyenne des zones gypseuses fait apparaître l'aluminium, le silicium, le soufre, le chlore, le calcium et le fer, en plus du cuivre et de l'étain du bronze lui-même (Fig. 8).

Des microsphérules de 1 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre sont présentes dans les croûtes gypseuses (Fig. 9). Leur composition est essentiellement silico-alumineuse, accessoirement potassique et ferrifère. Elles sont évidemment à rapporter à la famille des cendres volantes industrielles, comme celles évoquées précédemment à Fontevraud. Leur rôle de vecteurs de soufre semble ici encore évident et leur contribution à la formation des croûtes sulfatées ne peut être négligée.

En conclusion, la croissance de croûtes gypseuses sur des substrats métalliques avait déjà été notée par certains auteurs (Riederer, 1972 ; Camuffo *et al.*, 1983) qui les attribuèrent en partie à l'apport de soufre et de calcium par les poussières atmosphériques, spécialement celles issues de la combustion du fuel ou du charbon. L'observation d'une telle croûte contenant ces microparticules industrielles dans l'altération du bronze constituant le groupe monumental du *Triomphe de la République* apporte un nouvel exemple d'un tel processus d'attaque du métal en milieu urbain.

Les études par microscopie analytique des microsphérules de la croûte gypseuse d'altération et du tuffeau sain de l'Abbaye de Fontevraud (Fig. 1 à 5), de l'air filtré à Fontevraud (Fig. 6 et 7) et de la croûte gypseuse d'altération du bronze du *Triomphe de la République* (Fig. 8 et 9) ont été effectuées sur le Microscope Électronique à Balayage JEOL 840 A, équipé

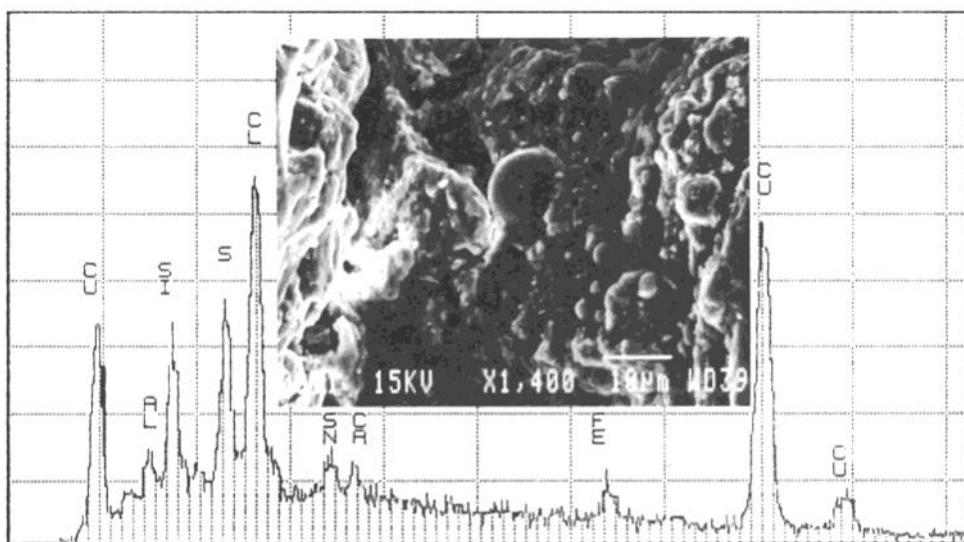


Fig. 8. Croûte gypseuse d'altération du bronze du Triomphe de la République : en plus du cuivre et de l'étain du bronze, apparaissent des éléments chimiques exogènes (aluminium, silicium, soufre, chlore, calcium et fer).

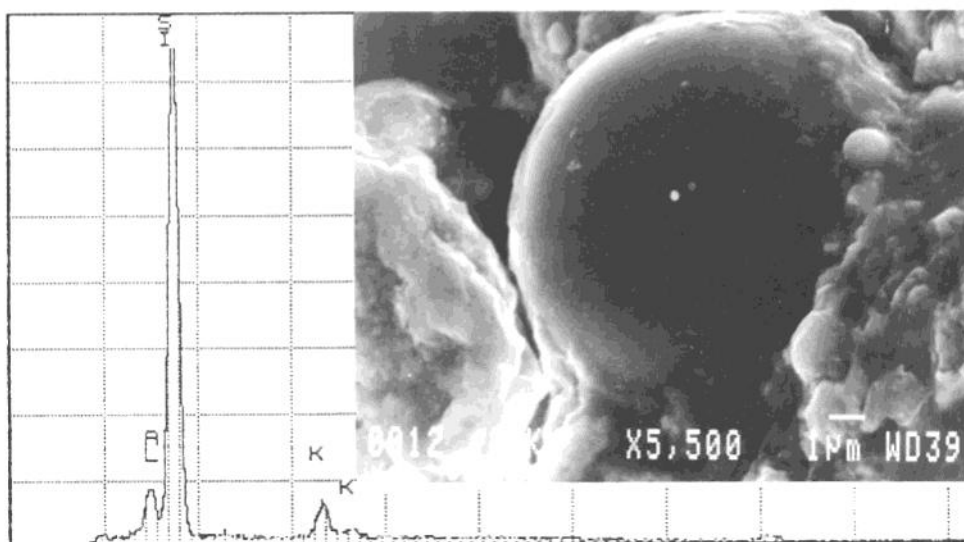


Fig. 9. Microsphérule aluminosilicatée de la croûte gypseuse d'altération du bronze du Triomphe de la République.

d'un système de microanalyse chimique par sélection des énergies des rayons X TRACOR TN 4200, du Service Commun n° 27 de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Faculté de Médecine de l'Université de Paris XII - Val de Marne à Créteil).

P. AUSSET

Institut Français de Restauration des Œuvres d'Art  
1, rue Berbier du Mets  
F - 75013 PARIS

R. LEFÈVRE

Laboratoire de Microscopie Analytique Appliquée  
Université Paris XII - Val de Marne  
F - 94010 CRETEIL

J. PHILIPPON

Institut Français de Restauration des Œuvres d'Art  
1, rue Berbier du Mets  
F - 75013 PARIS

#### REFERENCES

- AUSSET, P., LEFÈVRE, R. et PHILIPPON, J., 1989, *Microsphérules minérales aluminosilicatées dans la croûte noire d'altération du calcaire de l'Abbaye de Fontevraud (France)*, dans *Int. Symp. Science, Technology and European Cultural Heritage*, Bologna.
- AUSSET, P., PHILIPPON, J., AMARGER, A. et DUBOS, J., 1989, *Restauration du groupe en bronze de J. Dalou, Le Triomphe de la République, Place de la Nation à Paris*, dans *Journées sur la Conservation des Biens Culturels*, ARAAFU, Paris.
- BUTLIN, R.N., 1988, *A Study of Limestone Decay*, dans *Eur. Cult. Herit. Newsletter on Res.*, 2, n° 3, p. 18-26.
- CAMUFFO, D., DEL MONTE, M., SABBIONI, C. et VITTORI, O., 1982, *Wetting, Deterioration and Visual Features of Stone Surfaces in an Urban Area*, dans *Atm. Env.*, 16, p. 2253-2259.
- CAMUFFO, D., DEL MONTE, M. et SABBIONI, C., 1983, *Origin and Growth Mechanisms of the Sulfated Crusts on Urban Limestone*, dans *Water, Air and Soil Pollution*, 19, p. 351-359.
- DEL MONTE, M. et SABBIONI, C., 1980, *Authigenic Dolomite on Marble Surface*, dans *Nature*, 288, p. 350-351.
- DEL MONTE, M. et SABBIONI, C., 1983, *Particelle emesse da processi di combustione di impianti industriali*, dans *Acqua e aria*, 4, p. 375-387.
- DEL MONTE, M. et SABBIONI, C., 1984 a, *Morphology and Mineralogy of Fly-ash from a Coal-Fueled Power Plant*, dans *Arch. Met. Geoph. Biocl.*, ser. B 35, p. 93-104.
- DEL MONTE, M. et SABBIONI, C., 1984 b, *Gypsum Crusts and Fly-Ash Particles on Carbonatic Outcrops*, dans *Arch. Met. Geoph. Biocl.*, ser. B 35, p. 105-111.
- DEL MONTE, M. et SABBIONI, C., 1986, *Chemical and Biological Weathering of an Historical Building: Reggio Emilia Cathedral*, dans *The Science of the Total Environment*, 50, p. 165-182.

- DEL MONTE, M. et SABBIONI, C., 1987, *Glassy Spherical Particles on Stone*, dans *Eur. Cult. Herit. Newsletter on Res.*, Interdisciplinary note 1, n° 4, p. 4-7.
- DEL MONTE, M., SABBIONI, C., VENTURA, A. et ZAPPÀ, G., 1984, *Crystal Growth from Carbonaceous Particles*, dans *The Science of the Total Environment*, 36, p. 247-254.
- DEL MONTE, M., SABBIONI, C. et VITTORI, O., 1981, *Airborne Carbon Particles and Marble Deterioration*, dans *Atm. Env.*, 15, p. 645-652.
- DEL MONTE, M., SABBIONI, C. et ZAPPÀ, G., 1986, *Calcite Deposition from Carbonaceous Particles Scavenged by Snow*, dans *The Science of the Total Environment*, 50, p. 147-163.
- LEYSEN, L., ROEKENS, E. et VAN GRIEKEN, R., 1989, *Air Pollution Induced Chemical Decay of a Sandy Limestone Cathedral in Belgium*, dans *The Science of the Total Environment*, 78, p. 263-287.
- RAMSDEN, A.R. et SHIBAOKA, M., 1982, *Characterization and Analysis of Individual Fly-Ash Particles from Coal-Fired Power Stations by a Combination of Optical Microscopy, Electron Microscopy and Quantitative Electron Microprobe Analysis*, dans *Atm. Env.*, 16, p. 2191-2206.
- RIEDERER, J., 1972, *No Destruction of Stone by Air Pollution*, dans *1<sup>er</sup> Colloqu<sup>e</sup> Int. « Détérioration des pierres en œuvre »*, CREO, La Rochelle, p. 119-124.