

Des glaçures Renaissance au cristal moderne

Comportement du plomb dans les verres altérés

Anne Bouquillon, Sylvia Turrell, Laurianne Robinet et Cécile Charbonneau

Résumé La corrosion des verres au plomb est un phénomène qui concerne aussi bien les matériaux du patrimoine archéologique, en particulier les glaçures sur céramique, que les verres modernes (cristal ou verres spéciaux). Un travail d'équipes est mené depuis plusieurs années sur trois axes conjoints de recherches : la caractérisation de l'altération des glaçures plombifères en milieu d'enfouissement, les essais de simulation d'altérations en laboratoire pour comparaison et compréhension sur des verres standards modernes dans des « sols » simplifiés recréés, et l'utilisation de sol-gel de silice pour un traitement de conservation et de protection des œuvres du patrimoine. Cet article présente un aperçu synthétique des protocoles mis au point et des résultats obtenus sur les processus d'altération des verres plombifères.

Mots-clés Verre au plomb, altération, sol-gel, spectrométrie Raman, RBS.

Abstract **From Renaissance glazes to modern-day crystal: behaviour of lead in weathered glasses**
Leaching of lead glass is a phenomenon which concerns both modern glasses (crystal and other special glasses) and archaeological vitreous objects of importance to cultural heritage (in particular ceramic glazes). A great deal of work based on the combined efforts of several French and Italian research groups has been undertaken over the past few years to examine leaching phenomena in lead glasses. The work has focused on three axes: characterisation of lead glazes leached in buried environments, laboratory simulation of leaching of modern glasses in simplified "soils" and use of sol-gel techniques for the preservation and protection of works of art. This article will present a brief review of experimental protocols and results.

Keywords Lead-glass, alteration, sol-gel, Raman spectroscopy, RBS, glass protection.

L'usage du plomb comme fondant principal dans les matières vitreuses apparaît en Orient et en Occident vers la fin du premier millénaire avant J.-C. Il remplace, d'abord dans les glaçures des céramiques, les alcalins précédemment utilisés parce qu'il abaisse considérablement la température de fusion de la silice et qu'il contribue à obtenir, par une technologie plus simple, une couverte plus brillante, dans une gamme colorée renouvelée. Très vite, la technique va essaimer partout et perdure encore aujourd'hui.

En ce qui concerne le verre proprement dit, c'est bien plus tardivement que le verre au plomb, entre autres le cristal, est inventé grâce notamment à l'Anglais Georges Ravenscroft en 1676.

Glaçures et verres au plomb sont encore couramment employés dans les arts de la table, et ce type de verre trouve aujourd'hui de multiples utilisations nouvelles comme matériau de protection contre les radiations et dans les industries des fibres optiques, des tubes cathodiques, etc. Mais la présence de plomb dans des matrices vitreuses susceptibles de se dégrader fait que l'altération d'un verre au plomb à l'usage et au cours du temps n'intéresse pas seulement les conservateurs du patrimoine et les industriels spécialisés : elle concerne aussi les chercheurs de nombreuses disciplines impliqués dans la protection de l'environnement et la santé publique. C'est un sujet d'actualité.

Nous développerons dans cet article un exemple de coopération qui s'est construite entre le Centre de

Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), le Ministère de la Culture, les Universités de Lille 1 et de Paris 6-Jussieu, l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP), l'École Supérieure des Ingénieurs de Poitiers (ESIP), l'École polytechnique Paris et une industrie du cristal. Plus récemment, l'Université italienne de Padoue a apporté son savoir-faire au travail en cours. Ces recherches se sont triplement structurées au sein du groupement de recherche ChimArt I et II (GdR CNRS 2114), d'un PNRC⁽¹⁾, ainsi que du programme européen Eu-Artech.

Le parcours général prend en compte trois approches complémentaires :

- l'étude de l'altération de matériaux vitreux plombifères, retrouvés dans des contextes archéologiques d'enfouissement ;
- des essais de simulations d'altération de verres modernes industriels, dans des « sols » reconstitués et très simplifiés ;
- des tests de protection de verres au plomb par des méthodes sol-gel.

Altération de glaçures archéologiques : exemple des céramiques Renaissance de Bernard Palissy

Le verre n'est pas une matière « incorruptible » comme on l'a cru longtemps. Bernard Palissy, l'illustre céramiste de la Renaissance, dit déjà dans la *Recepte Veritable* : « Les pierres se consomment à l'humidité de l'air ; je te dis à

présent non seulement les pierres mais aussi le verre, auquel y a grande quantité de sel. [...] Les vitriers disent que la lune a ce fait, mais ils me pardonnent car c'est l'humidité des pluies qui a fait dissoudre quelque partie du sel dudit verre » [1].

Les techniques d'analyses modernes nous permettent aujourd'hui « d'étouffer » cette belle intuition en précisant les effets, les agents et les processus de ces altérations.

C'est avec les glaçures de Bernard Palissy (1510-1589) lui-même que nous illustrerons d'abord ce propos (figure 1). On a retrouvé sur l'emplacement de son atelier parisien des Tuileries [2-3] des milliers de fragments de terre cuite glaçurée, des moules en plâtre, un four, des éléments techniques (gazettes, supports, godets d'émaux, essais de palettes...) sur lesquels nous travaillons.



Figure 1 - Plat de Palissy, Musée des Beaux-Arts de Lyon.
Numéro d'inventaire INV H476, © C2RMF, photo D. Bagault.

Palissy nous renseigne sur son travail en se gardant de dévoiler tous ses secrets. Il nous dit par exemple : « Les émaux dont je fais ma besogne sont faits d'estaing, de plomb, de fer, d'acier, d'antimoine, de saphre, de cuivre, d'arène, de salicort, de cendre gravelée, de litarge et de pierre de Périgord » [4]. L'étude des tessons palisséens, limitée ici à la seule couverte vitreuse, précisera d'une part les recettes utilisées et inventées par le céramiste, et nous apprendra d'autre part comment le matériau ainsi créé a résisté aux agents corrodants auxquels il a pu être soumis depuis 500 ans.

Au moins deux, voire trois types de glaçures ont été identifiés jusqu'à présent (figure 2) :

- les glaçures transparentes, très riches en plomb et en alumine, colorées dans la masse, le plus souvent par des oxydes métalliques classiques : de fer pour les jaunes, orangé ou bruns, de cuivre pour les verts, de cobalt pour les bleus, etc. ;
- les glaçures opaques, blanches ou colorées, toujours plombifères mais opacifiées par la cassitérite (SnO_2) ;
- la troisième, qui est encore sujet de polémique, serait une couverte vitreuse opalescente, semi-opaque – technique propre à Palissy – où l'étain métallique du mélange glaçurant cristalliserait localement sous l'influence du calcium et du soufre, parsemés ci et là [4].

L'observation à l'œil nu et au microscope optique de ces divers types révèle plusieurs aspects d'altération (figure 3). Bien que tous ces tessons aient été vraisemblablement soumis aux mêmes conditions d'enfouissement, certaines glaçures semblent intactes, tandis que sur d'autres

apparaissent des irisations formant parfois un voile continu. Souvent encore, la surface est parsemée d'encroûtements, piquetée, écaillée, ou montre un réseau de craquelures plus ou moins marqué (tressailage). Un même fragment peut présenter plusieurs de ces divers états.

Tout le problème, dans sa complexité, est de savoir à quoi correspondent ces observations : quelle est la part respective des agents altérants et des matériaux agressés ? Quels sont les mécanismes impliqués ? Comment les surfaces altérées évoluent-elles dans le temps ? Quelles perspectives peut-on envisager en termes de conservation et de protection du patrimoine ?



Figure 2 - Fragments de terre cuite glaçurée trouvés dans l'atelier parisien de Palissy et comportant deux types de glaçures (1 = gl. opaque ; 2 = gl. transparente).

Photo de gauche : © C2RMF, photo D. Bagault ; photo de droite : © O. Leconte.

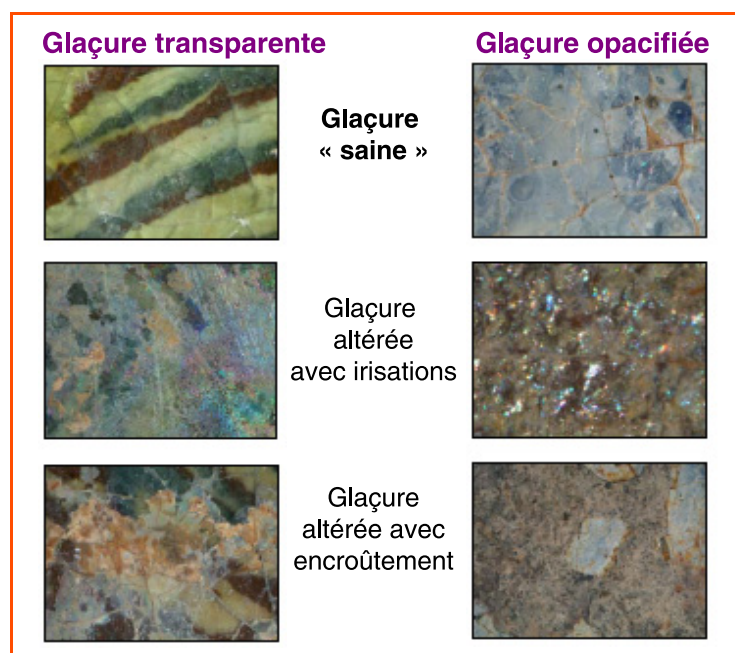


Figure 3 - Divers états d'altération observés à la loupe binoculaire sur deux types de glaçures.

© C2RMF, photo C. Charbonneau.

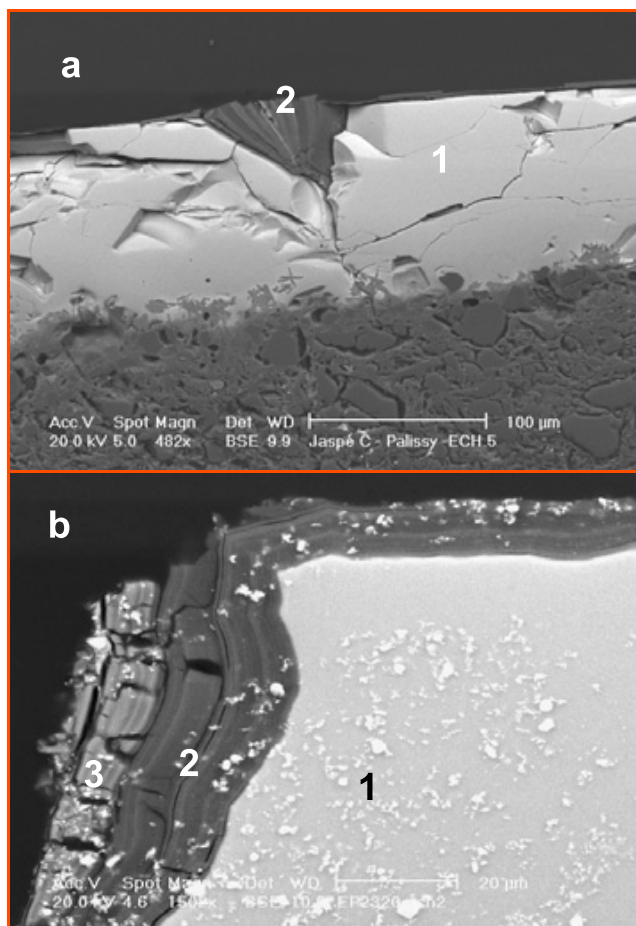


Figure 4 - Microphotographies de zones altérées sur des glaçures de Palissy (© C2RMF, photo C. Charbonneau).

a) glaçure transparente peu altérée : 1) zone saine ; 2) zone feuilletée ;
b) glaçure opaque : 1) zone saine (les points blancs sont des microcristaux de cassitérite) ; 2) zone irisée feuilletée ; 3) zone d'encroûtement.

Caractérisation des états d'altération des glaçures archéologiques palisséennes

Nous les illustrons avec deux tessons représentatifs de la production de Palissy (figure 4) : une glaçure transparente et une glaçure opaque.

• Par la microscopie électronique à balayage (MEB) avec couplage EDS sur microprélèvements inclus dans de la résine et polis au ¼ µm

a) Zones apparemment saines d'une glaçure transparente

Sur toute l'épaisseur de la zone vitreuse, soit environ 150 µm, le verre apparaît homogène, si ce n'est quelques fissures. L'analyse chimique élémentaire par la sonde EDS (spectromètre à dispersion d'énergie) montre une composition moyenne typique d'un verre résistant (tableau I) : l'intégrité apparente de la glaçure s'explique

sans doute par la présence d'alumine et de chaux qui stabilisent le réseau vitreux [5] et augmentent fortement sa résistance à la corrosion.

b) Zones irisées d'une glaçure transparente

Elles apparaissent en coupe comme une succession de fins feuilletés parallèles à la surface, structure typique d'une couche lixiviée. Ici, le sodium et une partie du plomb, éléments modificateurs du réseau vitreux, ont disparu et sont remplacés par de l'eau. Le calcium et le phosphore détectés sont dus à la présence de phosphates de calcium entre les feuilletés. L'étain, en traces, se concentre dans les zones altérées.

c) Zones irisées d'une glaçure opacifiée à la cassitérite (SnO₂)

Bien que les glaçures opacifiées (plus alcalines, moins alumineuses, plus riches en étain) aient une composition différente des transparentes, l'altération dans les zones irisées suit des voies semblables. Cependant, l'épaisseur de la zone altérée s'avère souvent plus importante. La présence de très nombreux microcristaux d'oxydes d'étain fragilise le verre initial qui, de plus, contient au départ moins d'éléments stabilisateurs (Al, Ca...). Enfin, dans la zone irisée, les feuilletés semblent alternativement riches en plomb et en silice.

d) Les encroûtements

Au-dessus des zones fortement altérées (cf. b et c) se développent des encroûtements constitués d'un mélange d'éléments provenant de la glaçure lixiviée et du milieu d'enfouissement. Ici, ces amas contiennent systématiquement du phosphore, du calcium (apports de l'extérieur) et du plomb (issu de la glaçure). D'après les quelques analyses faites par diffractométrie des rayons X, il s'agirait d'un mélange complexe d'argiles, de phosphates de calcium et/ou de plomb.

• Les méthodes non destructives

Pour vérification, et surtout pour adaptation du travail aux nécessités des études sur un patrimoine archéologique précieux, nous avons voulu mettre en place une approche multi-analytique entièrement non destructive dans le cadre d'un PNRC⁽¹⁾ entre 2003 et 2005. Fluorescence X portable, microspectrométrie Raman, goniospectrophotométrie et spectrométrie de réflectance dans le domaine du proche infrarouge ont apporté des informations concordantes et complémentaires [6-7]. Nous ne développerons ici que la microspectrométrie Raman qui a permis de conforter des collaborations durables (LASIR, Université Lille 1 notamment).

Grâce aux compétences nouvelles acquises sur des verres calco-alcalins, il est maintenant possible avec cette technique non destructive de distinguer les grandes familles de glaçures plombifères à partir des profils des spectres Raman, car les éléments plomb, alcalins et silicium ont une influence sur différentes régions spectrales (figure 5). Par ailleurs, la technique permet de rendre compte des

Tableau I - Compositions chimiques élémentaires des zones saines dans les glaçures transparentes (T) et opaques (O) de Palissy. Données EDS exprimées en % d'oxydes (Tr : traces, ND : non détectées).

		SiO ₂	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SnO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	CuO
Zone saine	T	38,9	50,5	1,0	1,2	1,9	4,9	Tr	1,3	ND	ND	Tr	Tr
Zone saine profonde	O	42,7	33,2	1,3	4,1	2,2	0,9	0,6	Tr	15,1	ND	Tr	Tr

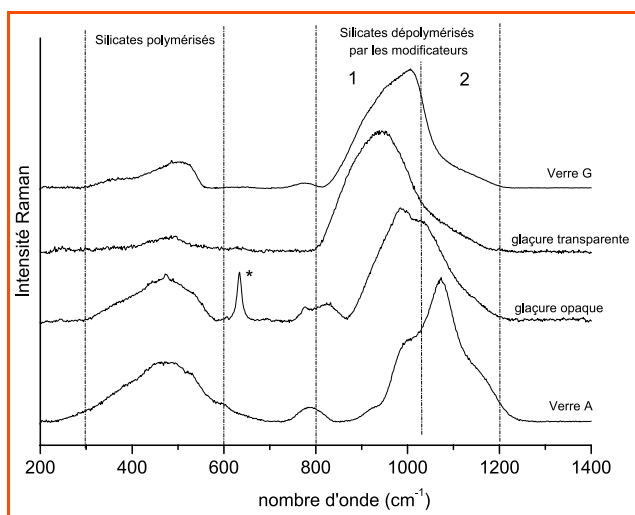


Figure 5 - Spectres Raman des glaçures et des verres utilisés pour la simulation (A et G).

Identification des zones spectrales affectées par la teneur en silice (silicates polymérisés) et modificateurs : plomb (1) et alcalins (2) ; * : pic associé à la présence de cassitérite.

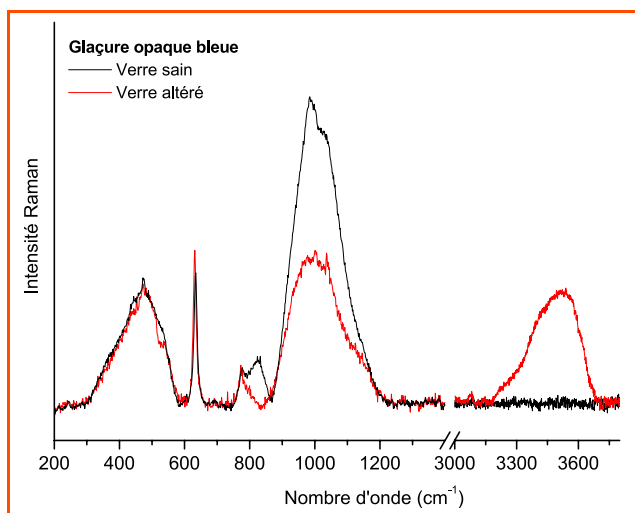


Figure 6 - Comparaison du spectre Raman de la glaçure opaque bleue saine et altérée.

modifications structurales liées aux altérations (figure 6). Ainsi, dans le cas de la glaçure opaque, on peut suivre le départ des éléments modificateurs du réseau révélé par la modification de profil et la diminution en intensité de l'ensemble des bandes autour de $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$, reliées aux vibrations $\text{Si-O}_{\text{non pontant}}$. En outre, l'hydratation de la structure est mise en évidence par le développement d'un

massif entre $3\ 200$ et $3\ 700\ \text{cm}^{-1}$, associée à la vibration d'élongation des groupements $-\text{OH}$ (figure 6).

Ces tout nouveaux résultats n'ont pu être obtenus que grâce à des études préalables minutieuses sur des verres étalons sains, contenant des proportions contrôlées en plomb et en alcalins. Une méthode de décomposition des spectres Raman a dû être développée, basée sur les techniques préalablement mises au point pour des verres calco-alcalins du patrimoine [8-9]. L'ensemble des données inédites sera publié ultérieurement [10].

Toutes ces études ont mis en relief la complexité des mécanismes de l'altération et soulevé la nécessité de développer des simulations en laboratoire.

Altérations expérimentales sur verres modernes

Il est toujours délicat d'appréhender la compréhension des processus d'altération des matériaux à partir de vieillissements accélérés sur des matériaux de référence. Cette approche, fondée sur une accélération des processus et une simplification des systèmes étudiés, représente néanmoins une étape indispensable pour mettre en évidence certains phénomènes et a montré tout son potentiel heuristique. De nombreux travaux sur l'altération de verres modèles dans le domaine des stockages de déchets nucléaires dans des matrices vitreuses [11-12] ou, plus proche de nos travaux, sur le vieillissement des verres historiques [13-14] existent déjà pour des verres alcalins, calco-alcalins ou plus complexes, mais ne contenant pas de fortes teneurs en plomb.

Notre démarche s'est articulée autour de choix spécifiques concernant les matériaux (verres au plomb), les milieux d'altération et les protocoles de vieillissement artificiel.

Les matériaux

Il n'était pas question d'utiliser des matériaux archéologiques, trop rares et non reproductibles dans leurs caractéristiques. Nous avons donc choisi deux verres industriels (tableau II), l'un contenant 25 % de PbO (correspondant à du cristal) et l'autre 66 % (servant de verre de protection). Les échantillons ont été découpés en cubes d'environ $1\ \text{cm}^3$, polis au $\frac{1}{4}\ \mu\text{m}$ avec de la poudre diamantée, puis recuits sous la température de transition vitreuse afin de relâcher les tensions liées à la découpe et au polissage.

Milieux d'altération

L'altération en solutions simples acides ou basiques a déjà fait l'objet de plusieurs études approfondies [15]. Ici,

Tableau II - Composition chimique des verres (A et G) utilisés pour les simulations d'altération en laboratoire. Données ICP-AES du CRPG Nancy.

	Oxydes	SiO_2	PbO	K_2O	Na_2O	CaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	BaO	ZrO
A	% pondéral	59,3	25,2	9,3	3,1	1,3	0,1	0,02	0,01	-	-
	% molaire	26,5 Si	3,1 Pb	5,9 K	2,7 Na	0,6 Ca	0,06 Al	0,02 Mg	0,02 Fe		
G	% pondéral	28	66	0,3	-	-	-	-	-	4,1	1,3
	% molaire	22,3 Si	14,3 Pb	0,3 K						1,3 Ba	0,5 Zr

pour nous rapprocher un peu plus de conditions naturelles d'enfouissement, nous avons créé des milieux minéraux artificiels. Cet article présente les travaux préliminaires réalisés en collaboration avec le Pr. J.H. Thomassin de l'ESIP, travaux effectués sur des sables de Fontainebleau d'une part et des argiles kaolinitiques⁽²⁾ d'autre part, mélangés avec une solution d'acide acétique diluée.

Protocole et déroulement

Dans des autoclaves de téflon, les cubes de verre ont été enfouis au sein des milieux tests constitués de 50 g de matière (sable ou argile) et de solution d'acide acétique à pH initial 2, de telle sorte que le rapport surface du verre/volume de solution (S/V) soit de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Les temps d'attaque choisis ont été de 7, 14 et 28 jours.

Sachant qu'une élévation de la température accélère le processus de lixiviation, nous avons travaillé à 90°C afin d'essayer de développer des niveaux d'altération tels qu'on les trouve sur les objets archéologiques. Parallèlement, d'autres expérimentations ont été menées à 40°C pour se rapprocher des températures des sols.

À chaque étape et pour chaque milieu, la solution a été analysée par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) et par pH-métrie. Le verre altéré a été étudié par MEB muni d'une sonde EDS, par spectrométrie Rutherford (RBS) et par microspectrométrie Raman. Quelques coupes ultra-minces observées au microscope électronique à transmission (MET) ont permis de caractériser la couche d'altération.

Les résultats

On retrouve sur ces verres beaucoup de caractéristiques d'altération semblables à celles repérées sur les glaçures anciennes :

- irisation rapide due à la perte des alcalins et d'une partie du plomb, perte proportionnelle à l'augmentation de l'hydratation dans la pellicule altérée ;
- détérioration des surfaces (*figure 7*) (tressailages, piqûres, fissures) ;
- développement irrégulier de l'épaisseur de la couche altérée sur une même surface en dépit de l'homogénéité de départ du verre ;

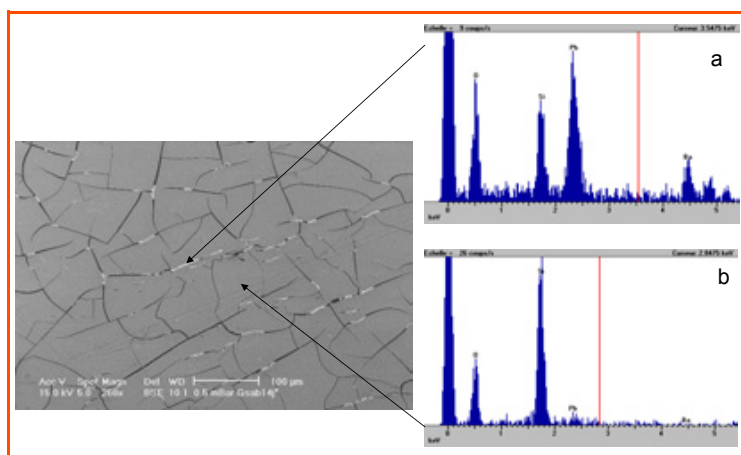


Figure 7 - Microphotographie de la surface du verre G altéré en milieu sableux pendant 14 jours.

a) spectre EDS d'un filet blanc (zone enrichie en plomb) ; b) spectre EDS de la surface du verre (le plomb a disparu). © C2RMF, photo C. Bonnet.

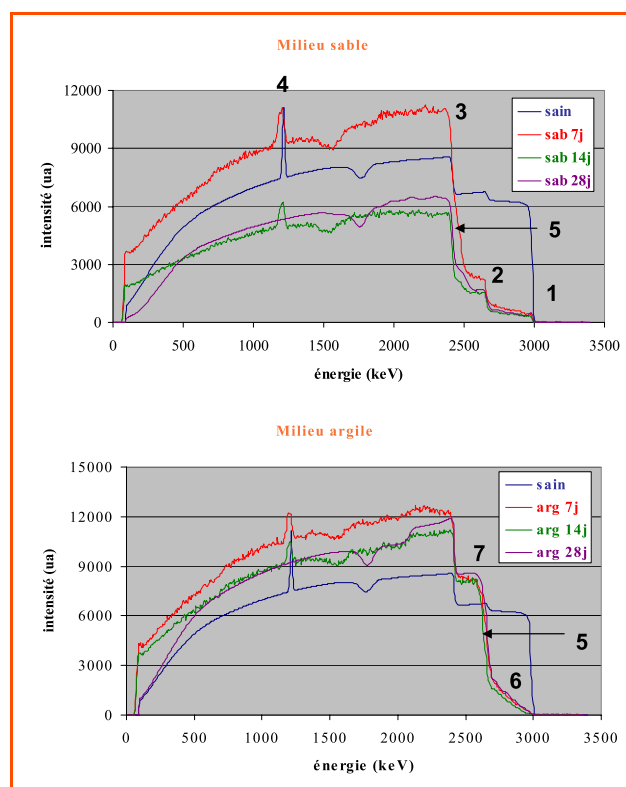


Figure 8 - Spectres RBS-protons (spectres non normalisés en dose).

1 : front du plomb, 2 : front du silicium, 3 : front de l'oxygène, 4 : hélium, 5 : recul du front du plomb, 6 : gradient de plomb, 7 : augmentation de Si et O, → : diffusion.

- présence de dépôts en surface contenant à la fois des argiles et du plomb sur le verre altéré en milieu argileux.

Bien que jusqu'à présent nous n'ayons pas réussi à reproduire la structure en feuillets si caractéristique et si fréquente sur les verres anciens altérés, des hypothèses peuvent être formulées sur l'origine de la formation de cette structure. Ces feuillets résultent peut-être d'une auto-organisation de la couche altérée, comparable au phénomène des anneaux de Liesegang, qui ne se produirait que sur le long terme [16] et qui est donc difficile à reproduire dans un temps accéléré.

Grâce à ces expérimentations, nous avons acquis un certain nombre d'éclaircissements sur le rôle joué dans l'altération par divers paramètres pour des milieux et des conditions simplifiés :

- La durée des attaques : à 7 jours, à 90°C , dans les deux milieux, les spectres de RBS montrent que les altérations se sont rapidement développées. Les cinétiques ralentissent et même se stabilisent en milieu argileux (*figure 8*).
- La température : les expériences menées à 40°C montrent les mêmes phénomènes mais très ralentis.
- La composition du milieu : au bout de 28 jours, en milieu sableux, l'épaisseur de la couche altérée sur le verre G atteint plus de $100 \mu\text{m}$; en milieu argileux, cette même couche ne dépasse pas $30 \mu\text{m}$. Les spectres RBS (*figure 8*) montrent qu'en milieu sableux le recul du front du plomb est franc dans le verre altéré. Mais en milieu argileux, des phénomènes de diffusion se manifestent ainsi qu'une augmentation en surface du silicium et de l'oxygène, qu'on peut penser liés à la kaolinite du milieu.

• D'autres expérimentations menées dans de l'argile mais avec des acides différents (acide citrique à divers pH) prouvent que l'intensité de l'altération est très liée aux types d'acide et paraît plus forte quand le pH est plus faible [17]. Cette observation est importante pour toutes les recherches concernant les verres de stockage, mais les processus mis en œuvre sont extrêmement complexes [18] et des expérimentations sur le long terme sont nécessaires.

• La composition du verre : dans des conditions identiques, le verre A, moins riche en plomb et plus alcalin, se révèle beaucoup plus résistant à l'altération qu'un verre très plombifère et plus dépolymérisé, dans lequel le plomb joue à la fois le rôle de modificateur et de formateur de réseau ; c'est ainsi qu'il est très difficile de mettre en évidence, sauf peut-être par spectrométrie Raman, une quelconque couche altérée sur le verre A (25 % PbO), même par RBS. Quand la teneur en plomb augmente dans le verre et (ex. verre G), la corrosion est plus forte et l'épaisseur de la couche lixiviée augmente. Ces phénomènes nettement observés précédemment lors d'altération en solutions acides simples [19] se confirment ici dans des « sols » reconstitués, mais suivant des modalités particulières à expliciter davantage.

Ainsi, les simulations en laboratoire nous aident à comprendre un peu mieux les phénomènes d'altération des verres au plomb. Mais ce qui importe, surtout dans le domaine du patrimoine, c'est la mise au point de protocoles de conservation et de restauration. Cette dernière phase se nourrit des précédentes.

Protocoles de protection des verres au plomb

Ces recherches sont pilotées par l'équipe du Pr. Bertonecello du Département des Sciences chimiques de l'Université de Padoue qui nous a associés à ses démarches.

Le problème est de savoir comment protéger les verres plombifères anciens des phénomènes d'altération sans modifier leur aspect. On teste l'idée de protéger les verres plombifères par des couches de silice, obtenues par voie sol-gel. Les recherches ont montré jusqu'à présent que la procédure appliquée habituellement aux verres alcalins – solution acide (HCl) de TEOS (tétraéthyl orthosilicate) dans l'alcool éthylique (C₂H₅OH) et l'eau désionisée – ne convient pas aux verres plombifères.

Pour ces derniers, la procédure expérimentale a été la suivante : trois solutions précurseur ont été composées avec de l'éthanol comme solvant, du TEOS comme précurseur, de l'eau désionisée comme agent d'hydrolyse ; elles varient seulement au niveau du catalyseur : absence de catalyseur, HCl ou Pb(NO₃)₂⁽³⁾. Elles sont agitées pendant huit jours à température ambiante. Les films obtenus sur des verres au plomb C et G après trempage dans chacune des solutions ont été analysés par AFM (« atomic force microscopy »), XPS (« X-ray photoelectron spectrometry ») et SIMS (« secondary ion mass spectrometry »). Les résultats montrent que l'acide chlorhydrique du « sol » (de sol-gel) attaque lui-même le verre au plomb. En revanche, l'utilisation de Pb²⁺ qui joue le rôle de catalyseur dans le « sol » donne des résultats très prometteurs, et cette procédure est actuellement testée sur des verres étalons [20].

Il est toutefois important de souligner que les méthodes par sol-gel conduisent à des actions définitives sur les verres et ne sont pas réversibles ; dans le cas des matériaux du

patrimoine, elles sont de nature à poser de graves questions déontologiques aux conservateurs et aux restaurateurs.

Conclusion

L'approche mise en place a permis d'éclairer quelques processus généraux présentés ci-dessus en une synthèse rapide. Les principaux acquis semblent être pour l'instant les suivants :

- l'utilisation conjointe du MEB, de l'ICP et des techniques par faisceaux d'ions, de la microspectrométrie Raman, permet de suivre les processus de lixiviation et l'évolution d'une couche altérée externe sur des verres au plomb ;
- une méthode inédite de décomposition des spectres Raman a été développée pour application aux verres alcalino-plombifères ;
- une corrélation satisfaisante apparaît entre observations chimiques et structurales à la fois sur les verres anciens et modernes.

La poursuite du travail implique maintenant une complexification croissante des milieux altérants et une comparaison toujours plus affinée entre observations sur verres anciens et résultats des expérimentations en laboratoire.

Dans le domaine du patrimoine en particulier, toute étude de corrosion doit déboucher sur la mise au point de protocoles de conservation ; ce que nous apportons sur le comportement du plomb en milieu acide permet aux spécialistes des méthodes sol-gel de modéliser de nouveaux films protecteurs.

Enfin, nous pouvons souligner que l'exploration de ces problèmes est un sujet éminemment fédérateur. Notre démarche, d'abord essentiellement axée sur la conservation du patrimoine, est de nature à se greffer et à se ramifier dans beaucoup d'autres domaines.

Notes et références

- (1) *PNRC* : Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel. Ce programme a rassemblé cinq structures de recherche : C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France), LRMH (Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques), Arc'antique, IMPMC-UMR CNRS 7590 (Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés), INSP-UMR CNRS 7588 (Institut des Nanosciences de Paris).
- (2) *Argiles kaoliniques* : argiles à feuillets de 7 Å, à deux couches, Al₄[Si₄O₁₀](OH)₈.
- (3) C₂H₅OH/TEOS = 10,05 (rapports molaires), H₂O/TEOS = 3,09 et HCl/TEOS = 0,034, Pb(NO₃)₂ = 3.10⁻⁶.
- [1] Palissy B., *Recette Véritable* - 1563, Édition de Frank Lestringant, Macula, collection Argo, Paris, 1996, p. 115.
- [2] Amico L.N., *À la recherche du Paradis terrestre* - Bernard Palissy et ses continuuateurs, Flammarion, Paris, 1997.
- [3] Dufay B., de Kisch Y., Poulain D., Roumegaux Y., Trombetta P.-J., L'atelier parisien de Bernard Palissy, *Revue de l'Art*, 1987, 75, p. 33.
- [4] Perrin I., Velde B., Mac Arthur D., Les glaçures de Bernard Palissy : une technique originale d'opacification, *Techné*, 1997, p. 58.
- [5] Ledieu A., Altération par l'eau des verres borosilicatés : expériences, modélisation et simulations Monte Carlo, *Thèse École polytechnique*, 2004.
- [6] Bouquillon A. (coord.), Mesure *in situ* de l'altération des verres du patrimoine. Approche multi-technique non destructive à micro-échelle et compréhension des processus mis en jeu, *Programme national sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel*, 2005, inédit.
- [7] Charbonneau C., Elias M., Frigerio J.M., Non-destructive study of lead glasses' alteration by reflectance spectroscopy, *Optics Communications*, 270, p. 280.
- [8] Robinet L., Couptry C., Eremin K., Hall C., The use of Raman spectroscopy to predict the stability of historic glasses, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37(7), p. 789.
- [9] Robinet L., Couptry C., Eremin K., Hall C., Raman investigation of the structural changes during alteration of historic glasses by organic pollutants, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37(11), p. 1278.

- [10] Robinet L., Bouquillon A., Hartwig J., Correlation between Raman parameters and elemental composition in lead- and lead-alkali silicate glasses, *Journal of Raman Spectroscopy*, accepté.
- [11] Curti E., Crovisier J.L., Morvan G., Karpoff A.M., Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): a kinetic and mineral alteration study, *Appl. Geochem.*, **2006**, 21(7), p. 1152.
- [12] Munier I., Crovisier J.L., Grambow B., Fritz B., Clément A., Modelling the alteration gel composition of simplified borosilicate glasses by precipitation of an ideal solid solution in equilibrium with the leachant, *J. Nucl. Mater.*, **2004**, 324, p. 97.
- [13] Römich H., Simulation of corrosion phenomena of historical glasses on model glasses: an up date, *Riv. Stn. Sper. Vetro*, **2000**, 6, p. 9.
- [14] Carmona N., Oujja M., Rebollar E., Römich H., Castillejo M., Analysis of corroded glasses by laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B*, **2005**, 60, p. 1155.
- [15] Bonnet C., Bouquillon A., Turrell S., Deram V., Mille B., Salomon J., Thomassin J.H., Fiaud C., Alteration of lead silicate glasses due to leaching in heated acid solutions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, 323, p. 214.
- [16] Vialle S., Étude de glaçures plombifères archéologiques altérées en milieu enfoui - Contribution à l'interprétation des figures de zonation, *Mémoire de DEA*, Institut Physique du Globe, **2003**, inédit.
- [17] Icheck S., Dhamelincourt M.C., Kinowski C., Robbe-Cristini O., Thomassin J.H., Turrell S., Bouquillon A., Micro-Raman studies of the influence of the pH and the nature of the leaching environment on the alteration of lead-silicate glasses, *Poster, ICORS*, Yokohama, Japon, 20-25 août **2006**.
- [18] Lemmens K., The effect of clay on the dissolution of nuclear waste glass, *J. Nucl. Mater.*, **2001**, 298, p. 11.
- [19] Bertoncello R., Milanese L., Bouquillon A., Dran J.C., Mille B., Salomon J., Leaching of lead silicate glasses in acid environment: compositional and structural changes, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **2004**, 79(2), p. 193.
- [20] Bertoncello R., Milanese L., Dran J.C., Bouquillon A., Sada C., Sol-gel deposition of silica films on silicate glasses: influence of the presence of lead in the glass or in precursor solutions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352(4), p. 315.



A. Bouquillon



C. Charbonneau

Anne Bouquillon est ingénieur de recherche, **Laurianne Robinet** est post-doctorante et **Cécile Charbonneau** est ingénieur ENSIACET au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)*.

Sylvia Turrell est professeur au Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, CNRS UMR 8516, Université des Sciences et Technologies de Lille**.



L. Robinet



S. Turrell

* Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris.

Courriel : anne.bouquillon@culture.gouv.fr

** Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, CNRS UMR 8516, Bât. C5, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Courriel : Sylvia.Turrell@univ-lille1.fr

La version électronique de l'AC

Depuis novembre 2005, le nouveau site de *L'Actualité Chimique*, www.lactualitechimique.org, est officiellement en ligne et reçoit la visite d'un nombre croissant d'internautes (environ 8 600 en octobre 2006). Outre la présentation de la revue et de la rédaction et l'accès à des brèves, il permet de rechercher et de télécharger des articles (gratuits ou payants) parus dans nos colonnes ou des numéros. Cette fonctionnalité a été testée par notre rédacteur en chef, qui vous la présente ci-dessous.

Avantages d'une version électronique

La technique de la publication électronique concurrence déjà, dans un nombre croissant de cas, la publication d'exemplaires papier.

Pour le lecteur, elle permet d'utiliser toutes les possibilités de l'archivage électronique, de diffuser (à caractère privé) des articles à ses correspondants par courrier électronique, et d'utiliser (à usage personnel) des éléments des articles pour des présentations orales.

Que contient la version électronique de l'AC ?

Sont numérisés, à fin 2006, les **articles** des numéros thématiques, années 1999 à 2006, et les articles des numéros à rubriques, années 2001 à 2006. Ils sont disponibles en format pdf. Certains sont accessibles gratuitement, mais les articles les plus spécialisés sont vendus au prix de 4 €.

Les **numéros complets**, depuis ceux de 2005, sont également disponibles en format pdf. Le travail de numérisation des numéros thématiques plus anciens se poursuit. Ils peuvent être acquis aux prix de 15 € le numéro pour les numéros à rubriques, 20 et 28 € pour les numéros thématiques simples ou doubles, respectivement.

Comment choisir et acheter un article ou un numéro ?

- Via le moteur de recherche

Aujourd'hui, la recherche d'un article peut se faire à l'aide d'un moteur de recherche qui explore à la fois les mot-clés donnés par les auteurs et les résumés des articles numérisés. On y accède dans la page « La revue », « Rechercher ».

- Accéder aux articles d'un numéro identifié

Depuis la page d'accueil du site, on accède à la page « La revue ». Après avoir sélectionné l'année, on clique sur le numéro recherché – sous-titre rouge sous la reproduction de la couverture (ex. N°300 août-septembre de l'année en cours). Le sommaire s'affiche alors ; on clique sur l'article recherché – qui s'affiche en format pdf sur l'écran – ou sur « acheter cet article pour 4 € ». Le nombre d'articles ainsi placés dans le panier s'affiche à côté de l'icône représentant le panier.

L'achat proprement dit se fait via un nouveau clic, soit sur l'icône représentant le panier, soit via la rubrique « Achats ». L'identification de l'acheteur se fait par son adresse électronique. Après un clic sur « paiement en ligne », on donne ses coordonnées de carte bancaire. En validant, on reçoit aussitôt un avis donnant les références de la transaction qu'il est avisé de conserver en l'imprimant. Simultanément, on reçoit un courriel donnant accès au téléchargement du ou des articles achetés et fournissant le mot de passe nécessaire.

L'achat d'un numéro se fait suivant la même procédure.

S'abonner

Les abonnements se font par année calendaire. Ils donnent évidemment l'accès à l'ensemble des numéros concernés en pdf. Les tarifs sont indiqués sur le site à la rubrique « Tarifs » en fonction de la situation du souscripteur. En 2006, un abonnement coûtait 170 € pour une institution, 95 € pour un lycée ou 80 € pour un particulier. Ces tarifs ont été conservés pour 2007.