Jaunissement de la pierre par laser : origines et remèdes

Marie Godet

▶ **To cite this version:**

Marie Godet. Jaunissement de la pierre par laser : origines et remèdes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS, 2017. Français. NNT : 2017MNHN0001 . tel-01714406

HAL Id: tel-01714406
https://theses.hal.science/tel-01714406

Submitted on 21 Feb 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

École Doctorale Sciences de la Nature et de l'Homme – ED 227

Année 2017

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

Spécialité : Science des matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Marie Godet

Le 7 novembre 2017

JAUNISSEMENT DE LA PIERRE PAR LASER : ORIGINES ET REMÈDES

Sous la direction de Madame Christine Andraud, Professeur

JURY :

M. Raul Arenal	Chercheur ARAID, INA, Espagne	Rapporteur
M. Georges Calas	Professeur, IMPMC, France	Rapporteur
Mme Carlotta Grossi Sampedro	Professeur associée, UEA, Royaume-Uni	Examinateur
Mme Mandana Saheb	Chargé de recherche, LISA, France	Examinateur
M. Thierry Zimmer	Conservateur général du patrimoine, LRMH, France	Examinateur
M. Didier Gourier	Professeur, IRCP, France	Examinateur
Mme Christine Andraud	Professeur, CRCC, France	Directeur de thèse
Mme Véronique Vergès-Belmin	Responsable du pôle pierre du LRMH, France	Co-directeur de thèse
M. Julien Decloux	Président de la société SILLTEC, France	Invité
M. Olivier Rolland	Conservateur-Restaurateur de sculptures, France	Invité

« Dans un monde qui contient l'instant présent, dit Neville, pourquoi faire des distinctions ? On ne devrait rien nommer de peur qu'en nommant quelque chose on ne le change. Laissons-la exister, cette rive, cette beauté et moi-même, inondé de plaisir. Le soleil est très chaud. Je vois la rivière. Je vois des arbres mouchetés et roussis par la lumière de l'automne. Des bateaux passent, traversent le rouge, traversent le vert. Au loin une cloche sonne, mais ce n'est pas pour la mort. Il y a des cloches qui sonnent pour la vie. Une feuille tombe, de joie. Oh, je suis amoureux de la vie. Regardez comme le saule fait jaillir ses embruns gracieux dans l'air ! Regardez comme le bateau passe au travers, chargé de jeune gens indolents, inconscients, bien bâtis. »

Virginia Woolf, *Les Vagues*

Remerciements

Ce manuscrit n'aurait jamais pu voir le jour sans l'aide précieuse de nombreuses personnes, rencontrées au fil de ces années de thèse.

Je désire tout d'abord remercier Christine Andraud et Véronique Vergès-Belmin de m'avoir si bien encadrée durant ces trois années. Grâce à vous, je pense que j'ai découvert le monde de la recherche dans les meilleures conditions possibles, que ce soit au niveau de votre rigueur scientifique imperturbable, de votre implication dans votre travail ou encore de votre bonne humeur (et humour), qui m'ont permis d'apprendre de nouvelles connaissances en restant toujours optimiste face aux difficultés. Un grand merci à Julien Decloux également pour ton encadrement : venir te voir de temps en temps à SILLTEC m'a permis de sortir de la vie de laboratoire et de découvrir l'effervescence d'une entreprise en plein développement ; une pensée spéciale pour toute l'équipe qui n'a cessé de s'agrandir au fil des années. Merci également à Vincent Detalle pour ton aide indispensable au début de la thèse. Enfin, toujours du côté de l'encadrement j'aimerai remercier tout particulièrement Mandana Saheb, pour ton aide constante et considérable, ta bienveillance, ta sérénité, la liste est longue.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des membres du jury présent lors de la soutenance de thèse. Je suis très honorée que Messieurs Georges Calas et Raul Arenal aient accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire. Merci à Didier Gourier, Thierry Zimmer, Carlotta Grossi-Sampedro et Mandana Saheb d'avoir été examinateurs, et merci à Olivier Rolland de m'avoir fait partager sa grande expérience en conservation-restauration de sculptures. Merci également à tout le comité de suivi de thèse qui a suivi et enrichi ce projet au fil du temps.

Le travail expérimental de cette thèse a été effectué grâce à de multiples collaborations. Je voudrais adresser mes premiers remerciements à Jean-Marie Jouvard et Luc Lavisse de l'Institut Carnot de Bourgogne pour m'avoir suggéré de collecter les poussières éjectées lors de l'irradiation laser. Ces poussières se sont révélées être des échantillons particulièrement adéquats pour la microscopie. Un grand merci à Laurent Binet pour les analyses RPE et l'aide pour leur interprétation. Merci à Aurélie Verney-Carron d'avoir effectué les analyses ICP-AES.

Une grande partie des résultats de ce travail provient d'observations et d'analyses au microscope électronique. Je souhaiterais donc remercier chaleureusement Judith Monnier, Eric Leroy et Julie Bourgon de l'Institut de Chimie et Matériaux de Paris-Est (ICMPE) à Thiais pour les heures passées ensemble au MEB et au MET. Grâce à vous j'ai découvert les plaisirs insondables de la microscopie et j'ai pu assister à la formation MET de l'ICMPE qui a certainement contribué à renforcer mon intérêt pour ces techniques. Cette formation m'a en outre fait découvrir l'existence des projets européens ESTEEM-2 et c'est ainsi que j'ai pu obtenir quelques jours d'expérience sur le Titan Qu-ant-Em (!) du laboratoire Electron Microscopy for Materials Science (EMAT) à Anvers. Un grand merci à Johan Verbeeck pour m'avoir aidée à rédiger le projet, ainsi qu'à Nicolas Gauquelin pour m'avoir fait découvrir les subtilités magiques du STEM-EELS et de la spectroscopie ELNES. Je remercie également Stijn Van den Broeck pour sa sollicitude lors de la préparation délicate des lames FIB. Après le projet ESTEEM-2, j'ai effectué une demande de projet METSA pour des expériences supplémentaires au Laboratoire de Physique des Solides (LPS) à Orsay. Même si elle n'a finalement pas aboutie, merci à Laura Bocher pour son aide précieuse lors de la rédaction de la demande.

Concernant les analyses effectuées au synchrotron SOLEIL, je souhaiterais remercier vivement Solenn Réguer et Christian Mocuta pour les analyses XAS et XRD sur Diffabs. Merci

beaucoup Solenn pour les heures passées ensemble ensuite à fitter des spectres EXAFS, et ce jusqu'à la toute fin de la thèse. Venir te voir sur Diffabs est toujours un plaisir. Un grand merci également à Rachid Belkhou et Sufal Swaraj pour avoir rendu possible des essais in-house d'analyses STXM sur Hermès qui ont donné des résultats très prometteurs, en espérant que cette belle collaboration perdure.

Les essais d'atténuation de la coloration jaune ont été effectués au Centre Interrégional de Conservation et Restauration du Patrimoine (CICRP) à Marseille. Merci à Philippe Bromblet et Alain Colombani pour leur chaleureux accueil durant cette semaine d'expériences.

Concernant la mission de terrain effectuée en 2016 sur le portail des Valois de la basilique Saint-Denis, je souhaiterais remercier Dominique Cerclet et Thierry Zimmer de la Direction Régionale des Affaires Culturelles (DRAC) Île de France, ainsi que Saadia Tamelikecht et François Henri Créteaux de l'Unité Départementale de l'Architecture et du Patrimoine (UDAP) de la Seine Saint Denis (93) pour avoir rendu possible cette étude. Un grand merci également à l'équipe de restauratrices qui a effectué le constat d'état, Hélène Dreyfus, Amélie Méthivier, Jeanne Cassier, Julie Volant, Véfa Le Bris du Rest et Fanny Kurzenne, j'ai beaucoup appris en vous regardant travailler et en discutant avec vous. En particulier, merci Hélène de m'avoir fait visiter ton atelier et merci Amélie de m'avoir invitée ensuite à venir voir la restauration laser de deux colonnes sculptées au Louvre. Merci également aux collègues du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) pour leur aide précieuse lors de cette mission, Lise Leroux pour ton regard expert sur la nature des pierres, David Giovannacci et Aurélia Azéma pour les analyses in-situ de fluorescence X et Dominique Bouchardon pour les somptueuses photographies. Enfin merci à Aurélie Tournié du Centre de Recherche et Conservation des Collections (CRCC) pour les analyses in-situ de réflexion diffuse, grâce auxquelles nous avons pu détecter 212 fois du gypse.

Durant cette thèse, j'ai eu l'occasion de donner quelques enseignements aux étudiants de l'Institut National du Patrimoine et de l'école de Chaillot. Merci à ceux qui ont rendu possible cette expérience très formatrice. De plus, j'ai réalisé une petite enquête sur le nettoyage laser (et le jaunissement) auprès de praticiens de la conservation-restauration, un grand merci à tous ceux qui ont accepté de répondre à mes questions, en particulier Jean Delivré pour m'avoir fourni ces précieuses archives.

Cette thèse s'est déroulée entre deux laboratoires du Centre de Recherche sur la Conservation (CRC), le LRMH et le CRCC. Un grand merci à tous le personnel du LRMH pour avoir rendu ces trois années de thèse très agréables par la convivialité de la cantine à midi, les pots, les barbecues, les repas de Noël. De même, merci au personnel du CRCC pour avoir toujours insufflé une ambiance chaleureuse au laboratoire. Un merci spécial à Michel Sablier pour ton humour acéré, Céline Daher pour ta joyeuse énergie, Anne Michelin pour tes conseils toujours avisés.

Ces trois années ont également permis de rencontrer des personnes qui petit à petit deviennent des amis. Merci à toute l'équipe de « jeunes » du LRMH, Cécile qui m'a transmis le flambeau du projet, Laure, Mathilde, Teddy, Anne, Jean, Tiffanie et tous les autres pour les balades dans le parc du château et les verres à la montagne. Merci Tiffanie pour la réalisation de cet exquis petit croquis qui figure sur tous mes encadrés-bilan. Côté CRCC, merci Fabien, Théo, Bin et Victor pour votre humour et votre présence. Merci Victor pour ton amitié irremplaçable (et les soirées à Villejuif...). Je souhaiterais maintenant remercier mes proches pour avoir rendu la vie à côté de la thèse (oui oui il en existe une) si heureuse. Merci à toute ma famille pour son soutien et sa présence constante. Merci Harold pour m'avoir fait découvrir la beauté de la Bretagne, surtout du 5-6 rpz. Merci Cyril pour les discussions métaphysiques et les soirées gabber ; Isabelle pour tous ces verres à Montparnasse. Merci Perc pour ton énergie qui a égayé moult de mes soirées. Merci au café filtre Lavazza qui m'a tenue réveillée pendant la rédaction. Et enfin merci à toi Raphaël pour la douceur de ta présence, et ton humour ... infaillible.

Table des matières

Remerciements 5
Glossaire des acronymes utilisés 11
Glossaire d'oxydes et oxy-hydroxydes de fer 12
Résumé 13
Abstract 14
Introduction générale 17
Chapitre 1. État de l'art 21
1.1. L'encrassement 21
1.1.1. Préambule : la pollution atmosphérique 21
1.1.2. Les différents types d'encrassements 22
1.1.3. Perception esthétique de l'encrassement 28
1.2. Le nettoyage laser de la pierre encrassée 30
1.2.1. Introduction sur le nettoyage 30
1.2.2. Historique du nettoyage laser 32
1.2.3. Principes physiques du laser 34
1.2.4. Interaction rayonnement laser – pierre encrassée 38
1.3. Le jaunissement induit par nettoyage laser 43
1.3.1. Introduction 43
1.3.1. Historique : un problème esthétique 43
1.3.2. Origines du jaunissement 47
1.4. Remèdes au jaunissement 52
1.4.1. Atténuer le jaune laser 52
1.4.2. Ne pas produire le jaune laser 54
1.5. Objectifs de l'étude 57
Chapitre 2. Méthodologie, échantillons et techniques analytiques 61
2.1. Méthodologie analytique 61
2.2. Élaboration des croûtes noires synthétiques 65
2.2.1. Préparation du substrat en plâtre 65
2.2.2. Préparation de la croûte noire synthétique 65
2.2.3. Application de la croûte synthétique sur le substrat 66
2.2.4. Croûte noire naturelle : mises en forme spécifiques 68
2.3. Irradiation laser 68
2.3.1. Calibration de la fluence 68
2.3.2. Détermination des seuils d'ablation et de décoloration 69
2.3.3. Paramètres d'irradiation 69

2.3.4. Protocole d'irradiation ... 69
2.3.5. Mise en forme des échantillons ... 70
2.3.6. Irradiation de la croûte noire naturelle ... 71
2.4. Techniques analytiques ... 72
2.4.1. Mesure de la couleur ... 72
2.4.2. Spectrométrie d'émission atomique à plasma (ICP-AES) ... 76
2.4.3. Diffraction des rayons X (DRX) ... 77
2.4.4. Spectroscopie de résonance magnétique électronique (RME) ... 78
2.4.5. Absorption des rayons X (XAS) ... 81
2.4.6. Spectrométrie Raman ... 87
2.4.7. Microscopies ... 87
2.4.8. Échantillons de référence ... 96
2.5. Méthodologie spécifique à l'étude de cas ... 97
2.6. Essais de remédiation au jaunissement ... 98
2.6.1. Lampes UV-B à 313 nm ... 99
2.6.2. Laser UV Nd :YAG QS à 355 nm ... 99
Chapitre 3. Caractérisation multi-échelle du jaune laser ... 105
3.1. Les croûtes noires modèles ... 105
3.1.1. Caractérisation macroscopique ... 105
3.1.2. Caractérisation microscopique ... 114
3.1.3. Caractérisation nanoscopique ... 126
3.2. Les croûtes noires reconstituées ... 138
3.2.1. Caractérisation macroscopique ... 138
3.2.2. Caractérisation microscopique ... 144
3.2.3. Caractérisation nanoscopique ... 156
3.3. Étude de cas – le portail des Valois ... 160
3.3.1. Introduction ... 160
3.3.2. Historique – un portail sujet à de multiples expérimentations ... 160
3.3.3. Problématique de l'étude ... 164
3.3.4. Analyses in-situ/sur le terrain ... 164
3.3.5. Résultats des analyses de prélèvements ... 167
3.3.6. Bilan ... 170
Chapitre 4. Remèdes au jaunissement – quelques essais ... 173
4.1. Les lampes fluorescentes ... 173
4.2. Le laser UV ... 175
4.2.1. Irradiations directes IR et UV – comparaison ... 175
4.2.2. Atténuation de la coloration jaune par irradiation UV ... 177

4.2.3. Bilan 177
Chapitre 5. Discussion générale 181
5.1. Monuments historiques et jaunissement laser 181
5.2. La croûte noire de la basilique Saint-Denis et les composés susceptibles de réagir au laser 182
5.3. Jaunissement de croûtes noires synthétiques et présence de résidus 184
5.3.1. Jaunissement des croûtes modèles à base d'hématite 184
5.3.2. Jaunissement des croûtes reconstituées à partir de croûte naturelle 186
5.3.3. Synthèse de l'étude des croûtes synthétiques 187
5.4. Les couleurs du portail des Valois 189
5.5. Remèdes au jaunissement : quel est l'effet du rayonnement UV ? 190
5.5.1. Nettoyer sans jaunir 190
5.5.2. Atténuer la coloration jaune 191
5.6. Existe-t-il une couleur « jaune laser » ? 193
5.6.1. Jaunissement et variations chromatiques 193
5.6.2. Signature optique de l'effet jaune et lien avec les nanostructures 195
5.7. Bilan et perspectives 196
Conclusion générale 201
Annexes 205
Annexe n°1 : Enquête sur le nettoyage et jaunissement laser menée auprès de praticiens de la conservation-restauration 205
Annexe n°2 : Chantiers utilisant le nettoyage laser entre 2003 et 2017 en France (d'après l'enquête menée auprès des restaurateurs) 213
Annexe n°3 : Lettre de M. Jean Delivré à Mme Isabelle Pallot-Froissard (1994) 214
Annexe n°4 : Etude de la couleur des oxydes de fer de référence 217
Annexe n°5 : Localisation des analyses et prélèvements sur le portail des Valois 219
Annexe n°6 : Publication dans « Science and Art : A Future for Stone : Proceedings of the 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone» 223
Annexe n°7 : Spectres Raman d'oxydes de fer de référence 231
Annexe n°8 : Images MET de la surface irradiée (croûte modèle) 232
Annexe n°9 : Article en cours de publication dans « Laser for the Conservation of Artworks XI : Proceedings of LACONA XI » 233
Annexe n°10 : Images MET de la surface irradiée (croûte reconstituée) 247
Annexe n°11 : Cartographie des types de pierre du portail des Valois 248
Annexe n°12 : Coordonnées colorimétriques du portail des Valois 249
Annexe n°13 : Article en cours de publication dans *Journal of Cultural Heritage* 265
Bibliographie 272
Liste des figures 286

Liste des tableaux **292**

Glossaire des acronymes utilisés

DRX : Diffraction des Rayons X

EDX : spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (« Energy Dispersive X-Ray spectroscopy »)

EELS : spectroscopie par pertes d'énergie des électrons (« Electron Energy-Loss Spectroscopy »)

ELNES: « Electron Energy-Loss Near Edge Structure»

ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (« Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy »)

IR : Infra-Rouge

MEB : Microscope/Microscopie Électronique à Balayage

MET : Microscope/Microscopie Électronique à Transmission

MO : Microscope Optique

QS : commutateur Q (« Q-Switched »)

RME : Résonance Magnétique Électronique

UV : Ultra-Violet

XAS : spectroscopie d'absorption X (« X-ray Absorption Spectroscopy »)

XANES : spectroscopie fine d'absorption X près du seuil (« X-ray Absorption Near Edge Structure »)

EXAFS : spectroscopie fine d'absorption X étendue (« Extended X-ray Absorption Fine Structure »)

Glossaire d'oxydes et oxy-hydroxydes de fer

source : (Cornell & Schwertmann, 2003)

Nom	Formule chimique	Valence du fer	Géométrie	Magnétisme	Couleur	Transitions à l'origine de la couleur
hématite	α-Fe_2O_3	3	octaédrique	antiferromagnétique (faiblement ferromagnétique)	rouge	champ cristallin (d-d) par couplage magnétique et transfert de charge Fe-O
maghémite	γ-Fe_2O_3	3	octaédrique et tétraédrique	ferrimagnétique	brun	champ cristallin (d-d) par couplage magnétique et transfert de charge Fe-O
magnétite	Fe_3O_4	2 et 3	octaédrique et tétraédrique	ferrimagnétique	noir	transfert de charge d'inter-valence Fe^{2+} - Fe^{3+}
wustite	FeO	2		antiferromagnétique	noir	-
goethite	α-FeOOH	3	octaédrique	antiferromagnétique	jaune	champ cristallin (d-d) par couplage magnétique et transfert de charge Fe-O
lépidocrocite	γ-FeOOH	3	octaédrique	antiferromagnétique	orange	champ cristallin (d-d) par couplage magnétique et transfert de charge Fe-O
ferrihydrite	$Fe_5HO_8.4H_2O$	3	octaédrique	spéromagnétique	brun-rouge	champ cristallin (d-d) par couplage magnétique et transfert de charge Fe-O

Résumé

Le nettoyage laser Nd:YAG Q-switched (1064 nm) confère souvent aux surfaces nettoyées un aspect plus jaune que les autres techniques de nettoyage. Cet effet jaune peut conduire à l'obtention de contrastes de couleur inesthétiques si différentes techniques de nettoyage sont utilisées sur un même ensemble architectural, comme c'est le cas par exemple pour le portail des Valois de la basilique Saint-Denis près de Paris. Une des hypothèses émises pour expliquer le phénomène est que le jaunissement laser serait lié à la présence de résidus d'irradiation nanométriques formés par interaction du faisceau laser avec la salissure, en particulier les croûtes noires gypseuses communément observées sur les monuments en pierre. Dans le cadre de cette thèse, une méthodologie analytique multi-échelle allant jusqu'à l'échelle nanométrique a été développée pour observer et caractériser les composés néoformés responsables de la coloration jaune. Des éprouvettes de croûtes modèles à base d'hématite et de croûtes reconstituées à partir de croûte noire naturelle ont été élaborées. La croûte noire naturelle a été caractérisée pour déterminer les composés susceptibles de réagir au faisceau laser et donc de contribuer au jaunissement. Des oxydes de fer (hématite, magnétite, maghémite) et des cendres volantes silico-alumineuses issues de la combustion du charbon ont ainsi pu être mis en évidence. La nature chimique et structurale des produits de l'irradiation laser des éprouvettes a ensuite été examinée à l'aide d'un panel de techniques incluant entre autres la microscopie électronique à transmission (MET) couplée à la diffraction électronique et aux spectroscopies de rayons X par dispersion d'énergie (EDX) et de perte d'énergie des électrons (EELS). Des nanostructures cristallisées sous forme de nano-sphères et de nano-résidus ont ainsi pu être observées. La caractérisation de la composition chimique à l'échelle nanométrique a permis de révéler la présence de fer dans toutes les nanostructures. Une étude approfondie de la couleur a en outre permis de relier les propriétés colorimétriques du processus de jaunissement à la nature des nano-composés néoformés par irradiation laser. D'autre part, le portail des Valois de la basilique Saint-Denis a été le sujet d'une étude de cas qui est venue complémenter la recherche tout en ancrant l'étude dans la réalité du monde de la conservation des monuments historiques. Enfin des essais de remédiation ont démontré les potentialités de l'utilisation d'un rayonnement UV pour atténuer ou ne pas produire de jaunissement. In fine, ce travail a permis de démontrer que le phénomène de jaunissement laser observé à l'échelle *macroscopique* est intimement lié à des transformations de matière à l'échelle *nanométrique*, induites par l'interaction du rayonnement laser avec les oxydes de fer et les cendres volantes présents dans les encrassements.

Mots-clefs

Nettoyage laser, croûte noire, jaunissement, colorimétrie, fer, XAS, MET, EELS

Abstract

Nd:YAG Q-Switched laser cleaning of soiled stone at 1064 nm can sometimes result in yellower appearances than other conventional cleaning techniques. This yellowing effect can lead to unsightly colour contrasts if different cleaning techniques are used on the same architectural complex, as is the case for the Valois Portal of the Saint-Denis basilica near Paris. One argument made to explain the phenomenon is that the laser yellowing is linked to the creation of nano-sized irradiation residues through the laser beam interaction with soiling matter such as black gypseous crusts. In this study, a multi-scale analytical method extending to the nanoscale has been used to observe and characterize the neo-formed compounds accountable for the yellow discoloration. Samples of model crusts containing hematite and reconstituted crusts prepared with natural black crust have been synthetized. The natural black crust has been characterized in order to identify the compounds that may react under the laser beam and thus contribute to the yellowing effect. Iron oxides (hematite, magnetite and maghemite) and aluminosilicate fly-ashes originating from coal combustion have been discovered. The chemical and structural nature of irradiation products has then been investigated by several techniques including in particular transmission electron microscopy (TEM) coupled with electronic diffraction and energy-dispersive X-ray (EDX) and electron energy-loss (EELS) spectroscopies. Iron containing nanostructures crystallized in the form of nano-spheres and nano-residues have been evidenced and characterized. By studying thoroughly the colour, the colorimetric properties of the yellowing process have been linked to the nature of the neo-formed compounds. Furthermore a case study on the Valois Portal has completed the research while setting it within the reality of the conservation world. Finally experiments with UV light have shown the promising potentiality of this tool as a remedy to the yellowing effect. In summary, this study has demonstrated that the yellowing phenomenon observed at the *macroscale* is intimately linked to matter transformations occurring at the *nanoscale*, induced by the interaction between the laser beam and the iron oxides and fly-ashes found in black crusts.

Keywords:

Laser cleaning, black crust, yellowing, colorimetry, iron, XAS, TEM, EELS

Introduction générale

Introduction générale

Le nettoyage laser Nd:YAG Q-switched pulsé se développe en Europe dans les années 1990 et suscite à l'époque un vif enthousiasme chez les praticiens de la conservation-restauration. Il permet d'éliminer sélectivement les salissures sans abîmer le substrat, et ce même pour des surfaces très fragilisées, ce que ne permettent pas toujours la micro-abrasion ou les compresses chimiques, méthodes de nettoyage alors en usage sur la sculpture.

Cependant, les restaurateurs et scientifiques se sont rapidement aperçus que le nettoyage laser conférait souvent aux épidermes un **aspect plus jaune** que les autres techniques. Ce phénomène appelé « jaunissement laser » ou « effet jaune laser » a été et est toujours considéré comme esthétiquement inacceptable par certains architectes et conservateurs français. Sur le portail des Valois de la basilique Saint-Denis par exemple, les parties basses ont été nettoyées par laser tandis que les parties hautes ont été nettoyées par d'autres techniques si bien que le portail présente un aspect « bicolore », ocre jaune en bas et beige clair en haut, qui a suscité de nombreuses critiques. En conséquence, l'effet jaune a été en partie responsable de la diminution drastique de l'utilisation du laser sur les chantiers de restauration dans les années 2000 à 2010 en France.

Dès sa découverte dans les années 1990, les scientifiques cherchent à déterminer les origines de cette altération chromatique. Les premières observations de lames minces pétrographiques provenant de zones nettoyées au laser suggèrent que l'effet jaune semble lié à la préservation de couches jaunes sous-jacentes à la salissure qui sont souvent éliminées par les autres techniques de nettoyage, moins délicates. Très vite cependant, les restaurateurs et scientifiques réalisent que l'interaction du rayonnement laser avec l'encrassement contribue aussi probablement au jaunissement**.** Le jaunissement serait lié à la présence de résidus d'irradiation sur la surface des objets nettoyés. Des études sont menées avec des échantillons de croûtes *modèles*, plus simples à étudier que les croûtes noires naturelles. En 2001, Klein et al. observent pour la première fois des résidus nanométriques à la surface après irradiation d'une croûte noire modèle. Plus récemment, un projet intitulé JAPILA pour « Jaunissement de la pierre par laser, mécanismes et remèdes », mis en place dans le cadre d'un programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel, est mené au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques. Dans le cadre de ce projet, des résidus d'irradiation sont également observés après irradiation de croûtes modèles. Cependant, du fait de leur taille nanométrique et de leur présence en faible quantité, leur nature exacte n'a pas pu être identifiée. Dans le cas des encrassements naturels, les composés présents dans les croûtes noires, susceptibles de réagir au laser et donc de contribuer au jaunissement sont encore mal connus. Très peu d'études ont, à notre connaissance, mis en évidence ou caractérisé des résidus d'irradiation de croûte noire naturelle.

Parallèlement aux recherches menées sur les origines de l'effet jaune, les restaurateurs et scientifiques ont développé très tôt des remèdes empiriques au jaunissement laser. En particulier l'utilisation de rayonnements UV émis par des lampes fluorescentes ou des lasers semble être un outil de remédiation prometteur, bien que ses mécanismes d'action restent encore peu connus.

Ainsi, l'investigation du jaunissement laser, initiée dès le milieu des années 1990 par les scientifiques et praticiens de la conservation-restauration, s'est finalement révélée beaucoup plus complexe à mener que prévu puisque de nombreux aspects du phénomène sont encore inconnus au début de cette étude. Les multiples recherches effectuées ces dernières décades ont néanmoins permis d'enrichir peu à peu les connaissances et de faire évoluer les concepts autour du jaunissement laser. C'est ce long cheminement intellectuel qui a permis d'aboutir

aujourd'hui à la formulation de ce sujet de thèse *« Jaunissement de la Pierre : Origines et Remèdes »* qui s'inscrit dans la continuité directe du projet JAPILA. Ce projet est le fruit d'une collaboration entre le Centre de Recherche sur la Conservation (incluant le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques et le Centre de Recherche et Conservation des Collections), et l'entreprise SILLTEC qui développe des solutions laser pour la conservation du patrimoine (bourse CIFRE).

Cette thèse a pour objectif principal d'identifier les composés néoformés par irradiation laser responsables de la coloration jaune. Pour ce faire, elle s'appuiera sur l'utilisation d'échantillons de croûtes noires synthétiques similaires à ceux utilisés pendant le projet JAPILA. La nouveauté de ce travail résidera dans l'application d'une stratégie méthodologique incluant des analyses à l'échelle *nanométrique*. La méthodologie sera dans un premier temps employée pour approfondir l'étude des croûtes modèles. Elle sera ensuite utilisée pour caractériser une croûte noire naturelle (provenant de la basilique Saint-Denis) et en particulier les composés susceptibles de contribuer au jaunissement, avant d'examiner les produits d'irradiation de croûtes noires reconstituées à partir de cette croûte naturelle. Parallèlement à l'identification des produits d'irradiation, une étude de cas portant sur le portail des Valois de la basilique Saint-Denis sera menée pour pouvoir confronter les résultats obtenus sur les éprouvettes de laboratoire avec ceux recueillis sur le terrain. Des essais de remédiation par utilisation de rayonnement UV seront en outre effectués afin d'élucider les mécanismes d'action qui permettent de remédier à l'effet jaune.

La thèse s'articulera autour de cinq chapitres.

Le **premier chapitre** sera une synthèse bibliographique qui présentera dans un premier temps la nature des encrassements observés sur les monuments et en particulier les croûtes noires gypseuses. Cette première partie sera suivie d'un exposé sur le nettoyage laser. Un état de l'art détaillé du phénomène de jaunissement laser sera ensuite effectué d'un point de vue historique, esthétique et scientifique. Les remèdes utilisés pour atténuer ou ne pas produire l'effet jaune seront finalement présentés. Cette revue bibliographique permettra de faire un bilan de l'état des connaissances actuelles autour du jaunissement laser mais surtout d'en pointer précisément les lacunes, afin de dégager la problématique et les objectifs de l'étude.

Le **deuxième chapitre** sera dédié à la méthodologie analytique développée dans le cadre de cette thèse. La préparation des échantillons incluant l'élaboration des croûtes noires synthétiques (modèles et reconstituées) et les méthodes de mise en forme de la croûte noire naturelle de la basilique Saint-Denis seront présentées. Le protocole d'irradiation laser utilisé pour produire le jaunissement des échantillons sera ensuite détaillé. La partie suivante sera consacrée à la description du panel de techniques analytiques sélectionnées pour caractériser les échantillons. Une quatrième partie sera dédiée à la méthodologie analytique spécifique à l'étude de cas sur le portail des Valois. Enfin les modalités des essais de remédiation par utilisation de rayonnement UV seront détaillées à la fin du chapitre.

Les deux chapitres suivants exposeront les résultats de la thèse. Le **troisième chapitre** présentera les résultats de la caractérisation des croûtes noires synthétiques (modèle et reconstituée) avant et après irradiation, ainsi que ceux de la croûte noire naturelle de la basilique Saint-Denis. Les résultats de l'étude de cas seront également exposés. Le **quatrième chapitre** décrira les résultats des essais de remédiation de l'effet jaune par utilisation de rayonnement UV.

Le **cinquième chapitre** sera celui de la discussion générale. Les différents résultats obtenus dans le cadre de cette étude seront confrontés afin de relier les connaissances acquises sur les composés présents dans l'encrassement à celles obtenues sur la nature des produits de l'irradiation laser pour *in fine* déterminer les origines de la coloration jaune. Ce cheminement argumentatif sera enrichi des résultats apportés par l'étude de cas et les essais de remédiation qui donnent des informations précieuses sur la nature de l'effet jaune.

Chapitre 1
État de l’art

Chapitre 1. État de l'art

Le phénomène de jaunissement induit par nettoyage laser est particulièrement complexe à appréhender car il dépend de la nature de l'encrassement à éliminer et des paramètres laser utilisés. C'est pourquoi avant d'exposer les différentes causes probables du jaunissement, il est nécessaire de comprendre ce que sont les encrassements, en particulier les croûtes noires, et de connaître les mécanismes qui régissent le nettoyage laser.

Cet état de l'art sera donc divisé en quatre parties: la première partie sera consacrée aux encrassements qui se forment sur les épidermes en pierre calcaire (ou marbre) à cause de la pollution atmosphérique. La deuxième partie présentera le nettoyage laser à travers un court historique de l'utilisation de la technique, suivi d'un exposé des mécanismes d'interaction entre le rayonnement laser et la pierre encrassée. Dans un troisième temps, et à la lumière des connaissances acquises dans les deux premières parties, l'effet jaune laser sera présenté et un résumé des différentes hypothèses émises à ce jour pour l'expliquer sera effectué. Une dernière partie sera dédiée aux méthodes développées pour éviter ou réduire ce jaunissement. Enfin, les problématiques de notre étude seront dégagées et ses objectifs seront formulés.

Note : dans toute la synthèse bibliographique, le terme générique « pierre » sera parfois employé pour désigner la pierre calcaire par soucis de simplicité

1.1. L'encrassement

1.1.1. Préambule : la pollution atmosphérique

Les monuments situés en milieu urbain présentent très souvent des zones encrassées grises ou noires, majoritairement dans les parties des édifices abritées de la pluie (Camuffo *et al.*, 1982)[1]. Les encrassements peuvent prendre des formes diverses : dépôt de poussières volatiles, dépôt de particules fines incrustées, croûte grise à noire épaisse et indurée etc.

Il est intéressant de noter que la nature des encrassements évolue parallèlement à celle des polluants présents dans l'atmosphère. Avant le 19ème siècle en Europe occidentale, les encrassements contenaient surtout des débris de bois, qui était le principal combustible utilisé à l'époque (Ausset *et al.*, 1998). Pendant la révolution industrielle et jusqu'à la fin des années 1970, le charbon puis le pétrole deviennent les principaux combustibles et leur utilisation à grande échelle génère une pollution atmosphérique riche en espèces soufrées (SO_2 gazeux, sulfates) et en particules de combustion telles que les cendres volantes de charbon (silico-alumineuses) et de pétrole (carbonées) (Lefèvre & Ausset, 2001). Les encrassements observés sur les monuments prennent alors la forme de croûtes noires plus ou moins indurées au substrat, composées d'une gangue de gypse emprisonnant des cendres et d'autres particules atmosphériques (Del Monte *et al.*, 1981). Ce type d'encrassement est encore fréquemment observé de nos jours sur les monuments (Saiz-Jimenez, 2004).

Depuis les années 70, un durcissement de la réglementation sur les émissions de polluants liées aux activités industrielles accompagné d'un contrôle des émissions de SO_2 ont

[1] Des zones noires peuvent également être observées dans des endroits exposés aux précipitations, mais correspondent dans la majorité des cas à des colonisations biologiques dont l'étude n'entre pas dans notre propos (Lefèvre & Ausset, 2001).

permis de considérablement réduire la quantité de polluants soufrés et de cendres volantes dans l'atmosphère (Lefèvre & Ausset, 2001). Par exemple, en France, les concentrations de SO_2 ont été divisées par 20 depuis les années 1950 d'après AIRPARIF (2017) tandis qu'en Allemagne elles ont diminué de plus de 90% entre 1990 et 2007 (Auras *et al.*, 2013). En parallèle, l'augmentation du trafic automobile a contribué à l'apparition d'un nouveau type de pollution induite par les émissions des véhicules diesel et autres (essence, kérosène, fioul léger), riches en espèces azotées (NO_x et nitrates) et particules carbonées (molécules organiques, suies) de taille sub-micrométrique. Les encrassements récents ou en cours de formation sont de ce fait composés en grande partie de polluants provenant des émissions automobiles (Cachier, 2004). Par conséquent, la régulation du trafic est de nos jours un des enjeux majeurs dans l'amélioration de la qualité de l'air et la diminution de l'encrassement des biens historiques.

L'intérieur des monuments est également affecté par la pollution atmosphérique qui s'introduit par les ouvertures, si bien que la pollution intérieure reflète généralement celle de l'extérieur (Grau-Bové & Strlič, 2013). De plus, des variations de concentrations des polluants atmosphériques peuvent être induites par différents facteurs comme (i) la présence de visiteurs qui soulèvent et remettent en suspension les poussières grossières du sol, (ii) le chauffage, (iii) l'éclairage à la bougie dans les églises qui augmente la quantité de particules fines, ou encore (iv) la présence d'un système de ventilation qui diminue la quantité de particules grossières mais ne permet pas de filtrer les particules fines etc. (Anaf *et al.*, 2015).

1.1.2. Les différents types d'encrassements

Les deux principaux types d'encrassement observés sur les matériaux exposés à la pollution atmosphérique sont les dépôts et les croûtes noires.

a. Les dépôts

Comme son nom l'indique, le dépôt, dans le contexte d'une pollution urbaine industrielle peut être défini comme *une accumulation de particules atmosphériques à la surface d'un matériau qui lui confère une coloration plus foncée* (Watt & Hamilton, 2003). Le dépôt peut se produire en intérieur comme en extérieur (Fassina, 1988). Les dépôts en extérieur s'effectuent généralement dans les zones abritées des pluies et des ruissellements d'eau.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux paramètres : la concentration et la taille des particules atmosphériques, la porosité, la rugosité, la température de surface et l'orientation (horizontale/verticale) du substrat, la présence de particules hygroscopiques qui facilite le dépôt de particules ultérieures ainsi que les phénomènes d'évaporation et de condensation à la surface.

En fonction de la taille et de la nature des particules, il est possible de distinguer deux types de dépôts : les dépôts noirs (ou « soiling ») et les dépôts gris pulvérulents.

i. Les dépôts noirs ou « soiling »

Les dépôts noirs, souvent appelés « soiling », correspondent au dépôt de particules carbonées très fines (0,001-1 µm) qui proviennent majoritairement de sources anthropiques (émissions automobiles, et en intérieur : chauffage, éclairage à la bougie, fumée de cigarettes etc.). Ces particules, souvent appelées « particules de carbone élémentaire » (PEC), « black carbon » (BC), ou encore « carbone suie » contiennent une quantité importante de carbone inorganique qui leur confère une couleur très noire (et de ce fait une haute absorption optique) (Horvath, 2002). Du fait de leur taille, les particules qui constituent le dépôt noir

s'incrustent dans les anfractuosités superficielles du substrat et sont difficiles à éliminer (Salmon, 2004).

ii. Les dépôts gris pulvérulents

Les dépôts gris pulvérulents sont constitués de particules grossières (jusqu'à 100 µm), qui n'adhèrent pas au substrat et qui restent meubles. Ces dépôts contiennent surtout des poussières minérales, gypseuses, silico-alumineuses et calciques, et en moindre quantité des particules biogéniques, des cendres volantes, du charbon de bois, des suies, des particules métalliques etc. (Vergès-Belmin, 2001). Les poussières se déposent par gravité, surtout sur les surfaces horizontales et essentiellement par voie sèche (Verhoef, 1988b). Les dépôts gris pulvérulents peuvent être éliminés facilement par voie mécanique (Camuffo *et al.*, 1982). Cependant lorsque de l'eau est apportée par condensation, infiltration ou hygroscopie, les dépôts évoluent peu à peu vers une induration au substrat : une croûte noire, beaucoup plus difficile à éliminer, peut ainsi se former (Vergès-Belmin, 2001).

b. Les croûtes noires

La croûte noire est une *couche de couleur grise à noire, habituellement fortement adhérente, principalement constituée de particules provenant de l'atmosphère, piégées dans une matrice de gypse* ($CaSO_4.2H_2O$) (ICOMOS-ISCS, 2008).

Comme les dépôts, les croûtes noires se forment à l'abri de l'impact direct de la pluie et des ruissellements d'eau et en présence d'une atmosphère humide. Ce sont des altérations observées essentiellement en extérieur (ICOMOS-ISCS, 2008).

i. Formation de la croûte noire

La croûte noire résulte d'une synergie entre dépôt de particules et formation de gypse par sulfatation. La sulfatation est la réaction de transformation du carbonate de calcium $CaCO_3$ en gypse $CaSO_4.2H_2O$ en présence de SO_2, par voie sèche ou humide. Elle peut être endogène, et prendre naissance en subsurface de la pierre, ou exogène, et se produire dans l'atmosphère avant d'atteindre la surface de la pierre (Lefèvre & Ausset, 2002).

La sulfatation conduit au développement d'une matrice gypseuse, de surface spécifique plus importante que celle de la pierre, qui favorise le dépôt de particules atmosphériques. Or certaines particules comme les cendres volantes (Ausset *et al.*, 1999) ou les particules carbonées (Rodriguez-Navarro & Sebastian, 1996) exercent également une activité catalytique dans les réactions de sulfatation. La croissance des cristaux de gypse favorise donc le dépôt de particules qui catalysent à leur tour la réaction de formation du gypse : la croissance de la croûte est assurée par certains de ses constituants propres (Camuffo *et al.*, 1982). Pendant la formation et la croissance de la croûte, la présence d'une solution soufrée corrosive conduit à la dissolution partielle du gypse puis à sa recristallisation : des cycles alternant précipitation de gypse – dépôt de particules – dissolution du gypse – remplissage des porosités ont donc lieu (Schiavon, 1992), conduisant à la formation de cristaux de gypse de différentes morphologies. La couleur noire de la croûte provient de la matière particulaire piégée, et notamment des suies, des particules carbonées, des cendres et des oxydes etc. (Del Monte *et al.*, 1981).

ii. Stratification de la croûte noire

Du fait de la complexité de ces phénomènes (sulfatation endogène ou exogène, dépôt de particules) et de la variabilité du système pierre-atmosphère, les croûtes noires présentent une grande variété de structures. Elles sont souvent stratifiées en plusieurs couches présentant différentes textures (Maravelaki-Kalaitzaki *et al.*, 1999).

En particulier, on observe fréquemment sur la subsurface de la pierre ou du marbre une couche de gypse limpide et indurée, plus ou moins jaune (Lazzarini & Pieper, 1988; Schiavon, 1992; Vergès-Belmin, 1994). Cette couche qui présente une épaisseur variant entre vingt et quelques centaines de micromètres, se forme par sulfatation endogène et plus précisément par transformation épigénétique (pseudomorphose) des grains de calcite présents dans la pierre (Vergès-Belmin, 1994). Elle est souvent recouverte par des couches noires gypseuses incorporant des particules atmosphériques. Ces couches supérieures se forment plutôt par sulfatation exogène, c'est-à-dire par additions successives de matériaux particulaires dispersés dans l'atmosphère (Lazzarini & Pieper, 1988), couplées à de la diffusion solide d'ions calcium provenant de la pierre (Skoulikidis & Papakonstantinou, 1981) (Figure 1).

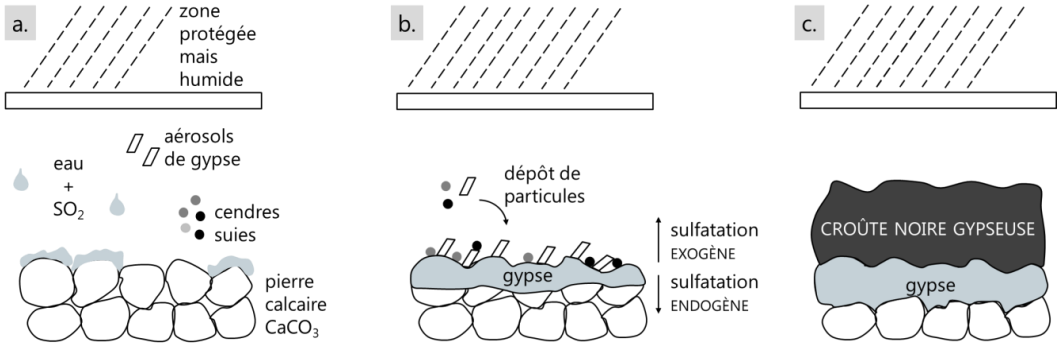


Figure 1 : Schéma de formation d'une croûte noire ; a. pierre calcaire abritée de la pluie ; b. sulfatation et dépôt de particules conduisant à c. formation et croissance d'une couche de gypse épigénique surmontée d'une croûte noire gypseuse.

Certains auteurs considèrent la couche de gypse limpide comme étant une « couche intérieure de la croûte noire » (Maravelaki-Kalaitzaki, 2005; Török *et al.*, 2011) tandis que d'autres la distinguent de la croûte noire : « La croûte n'adhère pas directement à la pierre, mais le plus souvent à une couche d'épaisseur variable de gypse pur […] qui pénètre de façon variable dans la pierre surtout le long de micro-fractures et de pores naturels.» (Lazzarini & Pieper, 1988), et la qualifient de «couche de sulfatation vers le bas » (Lefèvre & Ausset, 2002; Schiavon, 1992), ou de « couche de gypse clair épigénique » (Maravelaki-Kalaitzaki *et al.*, 1999; Vergès-Belmin, 1994). Sa couleur jaune provient probablement de la présence de composés organiques solubles provenant de l'encrassement (Gavino *et al.*, 2005) ou d'hydrocarbures (Larson *et al.*, 2000) originaires de l'atmosphère, qui imprègnent la couche, mais aussi d'espèces contenant du fer (Xu *et al.*, 2010). Parfois, on observe cette couche d'épigénie en l'absence de croûte noire. Dans certains cas, au contraire, on n'observe pas de couche de gypse translucide et la croûte noire se présente sous la forme d'une seule couche foncée plus ou moins indurée directement à la pierre (Toniolo *et al.*, 2009). On peut également observer jusqu'à trois couches noires se distinguant par différentes morphologies de cristallisations du gypse (Török *et al.*, 2011).

Dans notre étude, et au regard de la définition énoncée plus haut, nous considérerons que *la couche de gypse épigénique ne fait pas partie de la croûte noire*, en partie parce qu'elle ne présente pas une coloration « grise à noire » mais également parce qu'en son sein sont conservés tous les détails de la microstructure du support.

Une multitude de couches non gypseuses peuvent également s'intercaler entre les différentes couches noires de la croûte: des couches ferrugineuses, provenant de la précipitation de résidus insolubles après la dissolution partielle du gypse (Török *et al.*, 2011), des couches d'oxalates, des couches biologiques (Morillas *et al.*, 2016), des couches de traitement appliquées par l'homme (Toniolo *et al.*, 2009) etc. (Figure 2).

Les croûtes noires possèdent deux types de morphologies principales: *dendritiques* (ou bourgeonnantes, framboïdales, irrégulières) ou *laminaires* (fines, compactes, régulières) (Bonazza *et al.*, 2005). Les croûtes dendritiques perturbent souvent la lecture des détails superficiels tandis que les croûtes laminaires reproduisent fidèlement les contours de la pierre (ICOMOS-ISCS, 2008).

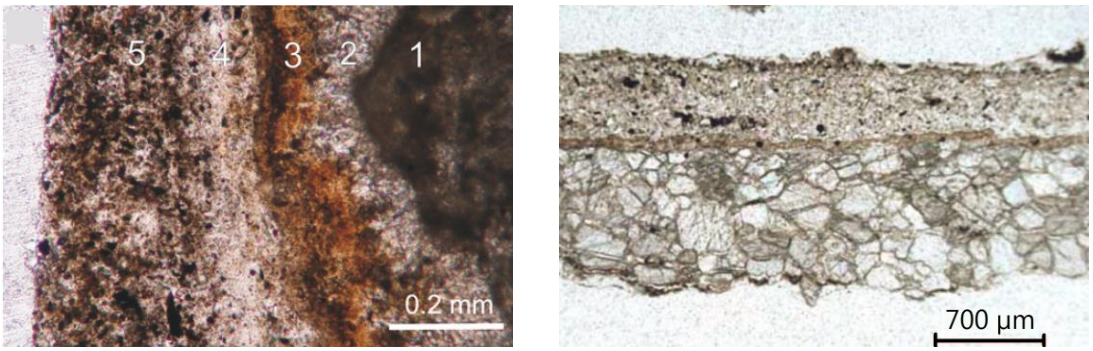


Figure 2 : Exemple de différentes croûtes noires ; gauche : stratification d'une croûte noire en cinq couches sur pierre calcaire à Budapest (source : Török *et al.*, 2011) ; droite : croûte noire sur marbre de Carrare de S. Maria del Fiore à Florence (source : Bonazza *et al.*, 2005).

iii. Evolution des croûtes noires

Les croûtes noires peuvent entraîner des dégradations du substrat sous-jacent sur le long terme. Elles peuvent notamment se fracturer et entrainer un détachement en plaque accompagné de la désintégration du matériau pierreux altéré sous-jacent (McGee & Mossotti, 1992). Sur la surface, une nouvelle croûte recommence ensuite à se former. Ce mécanisme explique pourquoi on observe fréquemment des zones blanches (détachement), grises (nouvelle croûte en formation) et noires (croûte noires indurées) sur un objet en pierre (Lazzarini & Pieper, 1988; Lefèvre & Ausset, 2001). Par ailleurs, le réseau poreux du gypse favorise des phénomènes d'infiltration de sels solubles et son coefficient de dilatation plus élevé que celui de la pierre augmente l'absorption de chaleur du matériau et donc les contraintes thermiques (Vergès-Belmin & Bromblet, 2000).

iv. Caractérisation des croûtes noires

Les études des croûtes noires foisonnent dans la littérature depuis les années 1980 jusqu'à nos jours et ont permis d'enrichir les connaissances sur leur nature pétrographique et physico-chimique, qui seront synthétisées dans cette partie.

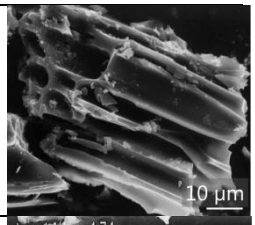
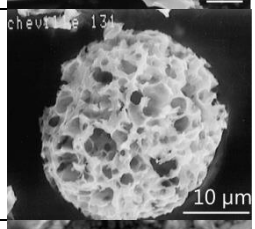
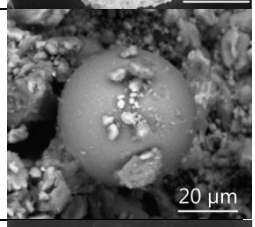
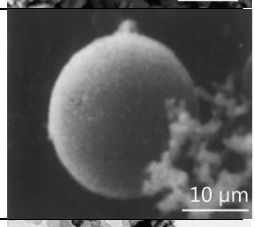
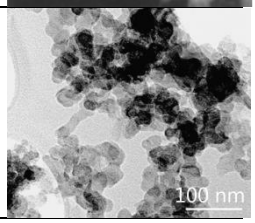
Les croûtes noires sont essentiellement composées d'un enchevêtrement poreux de cristaux de gypse cristallisés sous différentes formes (aciculaire, lamellaire, fibreuse, en rose des sables) et de différentes tailles (quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres). De la calcite, provenant de la pierre ou recristallisée, est fréquemment observée dans la croûte noire ainsi que des grains de quartz et des minéraux argileux/feldspaths (Bugini *et al.*, 2000; Camuffo *et al.*, 1982). On trouve également des particules issues de processus de combustion, des composés organiques, des oxalates de calcium et des oxyhydroxydes de fer en quantité variable.

♦ *Particules de combustion*

Les particules de combustion présentes dans les croûtes noires ont été étudiées depuis les années 1980 (Ausset *et al.*, 1998, 1999; Bacci *et al.*, 1983; Del Monte *et al.*, 1981; Del Monte & Sabbioni, 1984; Sabbioni, 1995) : une classification a été établie en fonction de leur morphologie, de leur composition chimique et de leur origine (Tableau 1).

Les particules de combustion observées dans les croûtes sont principalement des cendres volantes, des particules d'oxydes métalliques et des suies. Les cendres sont des particules sphériques de taille micrométrique. Deux types de cendres sont majoritaires : des microsphères silico-alumineuses lisses provenant principalement de la combustion de charbon et des microsphères carbonées poreuses, riches en soufre et vanadium, provenant de la combustion de pétrole et des émissions automobiles.

Tableau 1 : Particules de combustion observées dans les croûtes noires ; sources des photos de haut en bas : (Ausset *et al.*, 1998, 1999; Urosevic *et al.*, 2012; Sabbioni, 1995; Urosevic *et al.*, 2012)).

Type	Morphologie	Taille (µm)	Origine	Composition	Photo
Esquille de bois	allongée, prismatique, présence de stries et de trous	dizaines centaines	bois (combustion incomplète)	C traces : Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca	
Cendre carbonée	sphériques lisses (<5 µm) poreuses agglomérées	<5 à dizaines	pétrole plus ou moins raffiné, charbon (min)	C, S, V traces : Al, Si	
Cendre silico-alumineuse	sphériques lisses poreuses cristallisations à la surface	<5 à dizaines	charbon, bois, graminacées, volcans etc.	O, Al, Si, Fe traces : Na, Mg, S, K, Ca, Ti, V, Mn	
Particule d'oxyde métallique	sphériques lisses	<5 à dizaines	charbon, pétrole	O, Fe O, Ti	
Suie	chapelet de nanoparticules sphériques	~ 0,01	bois, charbon, pétrole, diesel, essence etc.	C	

Deux types de cendres sont majoritaires : des microsphères silico-alumineuses lisses provenant principalement de la combustion de charbon et des microsphères carbonées poreuses, riches en soufre et vanadium, provenant de la combustion de pétrole et des émissions automobiles. Les suies sont composées d'un cœur de carbone graphitique entouré d'une enveloppe de carbone organique (mélange complexe d'hydrocarbures imbrulés, de composés organiques de soufre, de métaux). Contrairement aux cendres volantes, les suies sont rarement observées au microscope électronique à balayage du fait de leur taille nanométrique, et elles ne sont pas caractéristiques d'une source de combustion spécifique (Lefèvre & Ausset, 2001). Une méthodologie développée à l'université de Bologne depuis les années 1990 permet de calculer la teneur en carbone d'une croûte noire en séparant les

fractions carbonatée, organique et minérale (Ghedini *et al.*, 2000; Sabbioni & Zappia, 1992; Zappia *et al.*, 1993) tel que :

$$C_{total} = C_c + C_e + C_o \quad (1)$$

avec

- C_{total} la concentration totale de carbone dans la croûte noire,
- C_c la fraction de carbone issue des carbonates, qui proviennent essentiellement du substrat pierreux,
- C_e le carbone élémentaire, que l'on peut trouver sous forme amorphe ou cristallisé, également appelé carbone suie (ou « black carbon ») dans la littérature (Cachier *et al.*, 1989), qui intervient dans la formation des dépôts noirs. Il provient essentiellement de procédés de combustion,
- C_o le carbone organique dont les sources sont plus diverses, qui peut être d'origine anthropique ou biologique.

Pour donner un ordre de grandeur, l'analyse par cette méthode d'une croûte noire prélevée sur l'église Saint-Eustache à Paris dans les années 2000 donne $C_{total} = 4{,}10\ \%$, $C_c = 0{,}71\ \%$, $C_e = 1{,}35$ et $C_o = 2{,}02\ \%$ (Ghedini *et al.*, 2006).

♦ *Composés organiques*

Concernant l'identification des composés organiques, des analyses par chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC-MS) ont permis de mettre en évidence une grande diversité de molécules principalement formées lors de processus de combustion, incluant des acides gras (Hermosin *et al.*, 2004), des acides polycarboxyliques, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des phénols (Gavino *et al.*, 2005), des phtalates issus de la production de plastique (Sýkorová *et al.*, 2011), des résidus d'huiles dérivées du pétrole (n-alkanes (Hermosin *et al.*, 2004)), du benzonitrile (Sýkorová *et al.*, 2011) et des petites molécules organiques comme les formates, acétates et oxalates (Bonazza *et al.*, 2005) ; (Sabbioni *et al.*, 2003).

♦ *Oxalates de calcium*

Les oxalates de calcium, très fréquents, peuvent provenir de dépôts d'aérosols, de transformation de l'épiderme de la pierre sous l'effet de sécrétions d'acides oxaliques par des organismes biologiques, ou de dégradation de traitements organiques anciens par des bactéries (Vergès-Belmin, 2001). Si les oxalates sont originaires de traitements organiques, ils se présentent souvent sous la forme de couches continues ocre à brunes directement au contact de la pierre, donc sous les croûtes noires, comme celles observées sur la cathédrale de Chartres (Vergès-Belmin *et al.*, 2014a). Des analyses montrant la concomitance d'oxalates et de matière grasse comme de la cire paraffine ou des lipides d'origine animale permettent d'attester cette hypothèse (Rampazzi, 2004). Au contraire si les oxalates sont dispersés de manière hétérogène dans toute la croûte, il s'agit plus probablement de particules d'origine atmosphérique ou biologique (Ruffolo *et al.*, 2015). Les oxalates cristallisent en whewellite ($CaC_2O_4.H_2O$) ou weddellite ($CaC_2O_4.2H_2O$) et l'origine de leur couleur n'est pas déterminée (Figure 3).

Figure 3 : Couche d'oxalate de calcium sur marbre de l'église San Frediano à Pise (source : Rampazzi, 2004).

♦ *Oxyhydroxydes de fer*

Les oxydes et oxyhydroxydes de fer présents dans les croûtes noires ont été très peu analysés, probablement du fait de leur faible quantité (moins de quelques $\%_m$). La magnétite Fe_3O_4 est identifiée dans une seule source bibliographique (Lazzarini & Pieper, 1988), l'hématite α-Fe_2O_3 dans une autre (Potgieter-Vermaak *et al.*, 2005). Une étude récente menée sur des dépôts gris pulvérulents prélevés sur le portail occidental de la basilique Saint-Denis a permis de mettre en évidence la présence conjointe d'hématite α-Fe_2O_3 et de goethite α-FeOOH dans des résidus de ces poussières débarrassés du gypse après plusieurs étapes de dissolution-centrifugation (De Oliveira *et al.*, 2016b). Dans toutes les autres études menées sur les croûtes noires sur pierre calcaire et marbre, à notre connaissance, seul le terme générique « oxydes et hydroxydes de fer » est employé.

En résumé, les croûtes noires sont composées d'une matrice poreuse de cristaux de gypse enchevêtrés, dans laquelle sont piégées une multitude de particules atmosphériques de nature organique et inorganique, et de sources naturelles (quartz, oxydes de fer, minéraux argileux etc.) et anthropiques (cendres, particules métalliques, suies). Les croûtes noires reposent fréquemment sur une couche de gypse épigénique formée par sulfatation en subsurface de la pierre calcaire et présentent une texture stratifiée : plusieurs types de dépôts superficiels plus ou moins continus comme les couches d'oxalates, les couches biologiques ou des couches de traitement appliquées par l'homme peuvent s'intercaler entre la pierre et les strates de la croûte noire (Figure 4).

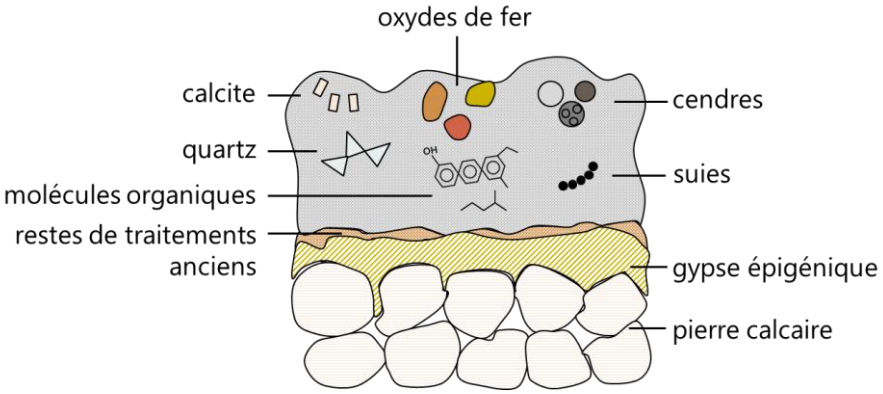


Figure 4 : Schéma d'une croûte noire sur pierre calcaire.

1.1.3. Perception esthétique de l'encrassement

L'encrassement conduit à un noircissement des épidermes qui prennent des teintes allant du gris au noir (Figure 5). Cette altération chromatique pose de nombreuses questions esthétiques. En effet, son appréciation par l'homme dépend fortement des perceptions individuelles et de l'environnement local du monument ou de l'objet observé. Le seuil d'acceptation du noircissement est très variable et dépend de facteurs complexes (Brimblecombe & Grossi, 2005). Des études ont montré par exemple que plus l'environnement est pollué, plus les individus sont tolérants vis-à-vis du noircissement d'un monument (Newby *et al.*, 1991).

Plusieurs questions sont soulevées par rapport à ce phénomène (Verhoef, 1988a) : à partir de quel intensité le noircissement d'une façade est-il perçu par un observateur arbitraire ? Des expériences sur la limite de perception montrent que certains observateurs arrivent à distinguer une surface salie d'une surface propre adjacente (plane, colorée et unie) dès que la surface est recouverte à plus de 3,5% de dépôts particulaires micrométriques (Bellan *et al.*, 2000). Des études ont également démontré que la perception du noircissement est liée à la sensation d'un besoin de nettoyage, et qu'elle peut être utilisée pour définir des seuils de doses en termes de concentration en particules carbonées (Brimblecombe & Grossi, 2005).

Quelles émotions suscite une façade noircie ? Selon quels critères va-t-on juger une façade encrassée laide et repoussante ? Et au contraire, existe-t-il des cas où l'encrassement confère au monument une beauté particulière ? En général, un empoussièrement léger et uniforme est accepté par le public tandis que des dépôts noirs irréguliers formant des « taches » engendrent des réactions négatives (Grossi & Brimblecombe, 2004). Le public préfère un monument nettoyé qui semblera plus lumineux (Vergès-Belmin & Bromblet, 2000), attractif, chaleureux, amical etc. mais certains noircissements développés au cours du temps sont devenus partie intégrante du caractère esthétique de monuments comme le château d'Edimbourg, et permettent d'intensifier les formes architecturales en augmentant les contrastes et les ombres (Andrew, 1992). Cependant le plus souvent, le noircissement est considéré comme indésirable car il induit une perte de lisibilité des volumes et de ce fait une altération de la perception et de la compréhension de l'œuvre. Un nettoyage est alors nécessaire pour redonner à l'œuvre son essence esthétique.

Figure 5 : Basilique Saint-Denis, façade occidentale; à gauche : encrassée en 1917 @BNF; à droite : après restauration en 2016 @CMN.

1.2. Le nettoyage laser de la pierre encrassée

Après avoir étudié la nature des encrassements observables sur la pierre, nous allons à présent focaliser notre attention sur la technique de nettoyage dont les effets sont étudiés dans le cadre de ce mémoire : le laser Néodyme-YAG pulsé déclenché à impulsions nanosecondes (Nd:YAG Q-switched). Quelques réflexions générales sur le nettoyage et un résumé succinct des différents types de techniques de nettoyage existants seront présentés avant de détailler l'histoire et les principes de fonctionnement du nettoyage laser.

1.2.1. Introduction sur le nettoyage

Le nettoyage est une étape fondamentale dans le processus de restauration-conservation des monuments en pierre (Tabasso, 1988). Il permet l'élimination de toutes les salissures non désirées: contaminations microbiologiques, poussières atmosphériques, croûtes noires etc. et de ce fait l'amélioration de l'esthétique ou de la lisibilité de l'œuvre. Il permet également de protéger le monument des phénomènes de dégradation et de préparer l'application éventuelle d'un produit de conservation par exemple un consolidant. Le choix de la méthode dépend de la nature de la substance à éliminer, de l'état de conservation de la pierre, ainsi que du type et des dimensions de la surface à traiter. Ici, nous nous concentrerons sur les méthodes de nettoyage appropriées à l'élimination des dépôts et des croûtes noires.

a. Les différentes techniques de nettoyage

Des articles et livres très détaillés (Doehne & Price, 2010; Vergès-Belmin & Bromblet, 2000) écrits par des scientifiques de la conservation recensent les multiples techniques de nettoyage existantes autres que le laser. Nous les passerons brièvement en revue pour nous concentrer ensuite essentiellement le nettoyage laser.

i. Les méthodes à base d'eau

L'eau agit par dissolution des salissures indurées et par lessivage des poussières. Elle peut ruisseler sur les parements, être projetée ou pulvérisée par de petites buses, nettoyant la pierre sans effet mécanique dangereux (nébulisation).

ii. Les compresses

Deux types de compresses sont actuellement utilisés :

Les cataplasmes (pouvant contenir de la poudre de cellulose, des argiles, une charge et dans certains cas un ou des adjuvants organiques) humidifiés sont appliqués sur la pierre afin de ramollir et décoller une partie des salissures. Une fois le cataplasme retiré, un brossage doux et un rinçage permettent d'éliminer le reste des salissures.

Les pelables sont des produits semi-liquides qui en séchant forment un film solide souple et élastique qui élimine les salissures lorsqu'on le retire. Les pelables les plus courants sont d'une part des suspensions de latex et d'autre part des mélanges d'alcool polyvinylique et de propylène glycol.

iii. Le nettoyage chimique

Les nettoyages chimiques utilisent des produits qui réagissent chimiquement (par solubilisation, solvatation, complexation etc.) avec les salissures pour les éliminer. Le produit chimique le plus fréquemment utilisé sur les œuvres est le (bi)-carbonate d'ammonium et

l'EDTA (sel sodique de l'acide éthylène diamine tétra-acétique). Bien d'autres produits comme l'acide citrique, chlorhydrique, la soude, l'ammoniac sont en usage. Ils sont appliqués sous forme de pâtes, gels ou solutions aqueuses.

iv. Les méthodes mécaniques

Le principe de ces techniques réside dans une abrasion mécanique. Avec la fraise de dentiste et le scalpel, le sablage fin (micro-sablage, gommage ou encore micro-abrasion) est la technique la plus utilisée sur les œuvres patrimoniales. Elle consiste à projeter sur la surface des poudres de différentes natures, duretés (alumine, quartz, microfine de verre, poudre végétale) et granulométries (6-300 µm). La poudre est projetée à l'aide d'air comprimé avec ou sans adjonction d'eau.

b. Les critères d'évaluation

Une question majeure lorsqu'on traite du nettoyage de la pierre est la suivante : « où arrêter le nettoyage ? » (Bromblet & Vergès-Belmin, 1996). La question de la surface *initiale* de la pierre est très complexe à appréhender car au cours du temps, la pierre subit continuellement des transformations physico-chimiques qui conduisent à une lente modification de son aspect. Ainsi, l'aspect de surface souhaité est-il celui correspondant à une cassure fraiche ? Faut-il enlever une couche de gypse épigénique ou une patine d'oxalate sous-jacente lorsqu'on élimine une croûte noire ? Dans le cas du gypse épigénique par exemple, cette couche constitue une patine naturelle protectrice et l'enlever peut se révéler dangereux pour la pierre (Bromblet & Vergès-Belmin, 1996; Skoulikidis & Papakonstantinou, 1981; Vergès-Belmin, 1994). Sa préservation est même souvent utilisée comme critère pour vérifier l'innocuité du nettoyage.

Ces questionnements posent ensuite la question de l'évaluation d'un « bon nettoyage». Très souvent, l'efficacité du nettoyage est évaluée subjectivement selon des considérations esthétiques visuelles. Plusieurs méthodes d'évaluation objectives et simples à mettre en œuvre ont cependant été développées (Vergès-Belmin, 1996). Ces méthodes s'appuient notamment sur la caractérisation de propriétés :

- physique : couleur, transferts d'eau (liquide et vapeur), dureté, rugosité et perte de matière due au nettoyage
- chimique : identification et quantification de sels solubles, conductivité, pH
- minéralogique et pétrographique : nature et texture du substrat, nature des anciens traitements si présents et des altérations diverses (dépôts, croûte noire, gypse épigénique etc.)

La démarche consiste à analyser ces propriétés après plusieurs essais de nettoyage sur des zones adjacentes pour pouvoir ensuite déterminer la technique de nettoyage la plus adéquate. Les critères permettant d'évaluer les résultats des analyses sont généralement les suivants (liste non exhaustive) (Vergès-Belmin, 1996) : conservation de la patine, nocivité physique, nocivité chimique, homogénéité de l'élimination des salissures, durabilité, propreté, couleur et esthétique.

Au vu de la complexité et de la grande diversité de matériaux à nettoyer, ces critères restent cependant assez subjectifs (relatifs à l'avis des praticiens de la conservation-restauration pour chaque cas précis) et ne font pas encore l'objet d'un consensus.

1.2.2. Historique du nettoyage laser

Plusieurs revues détaillées sur l'histoire et les avancées du nettoyage laser ont été écrites au cours du temps (Bromblet *et al.*, 2003; Cooper, 1998c; Rodriguez-Navarro *et al.*, 2003; Siano *et al.*, 2012), nous en ferons une courte synthèse dans ce paragraphe. Les données historiques seront enrichies de témoignages oraux de restaurateurs interviewés dans le cadre d'une enquête menée pendant la thèse et dont les résultats sont présentés en annexe n°1.

C'est au début des années 1970 que le laser est utilisé pour la première fois pour nettoyer des marbres encrassés à Venise (Asmus *et al.*, 1973; Lazzarini *et al.*, 1973). Asmus et ses collègues mettent en évidence le phénomène de vaporisation sélective avec un laser à rubis continu ou pulsé : une espèce absorbante (comme les suies) déposée sur une espèce réfléchissante (le marbre) induit une vaporisation sélective des suies sans abîmer le substrat. Le nettoyage laser est né. Le nettoyage laser se développe ensuite et se popularise dans les années 1990, surtout pour l'élimination du soiling et des croûtes noires (Orial & Riboulet, 1989). Des recherches comparatives entre différents types de laser (excimer 248 nm ; liquide 590 nm ; NdYAG 1064 nm, CO_2 10,6 µm) et en mode continu ou pulsé montrent que c'est le laser Nd:YAG 1064 nm en mode pulsé qui est le plus rapide pour le nettoyage de la pierre calcaire (Orial, 1995). Ces recherches mettent en évidence la sélectivité du laser NdYAG à 1064 nm ainsi que le phénomène auto-limitatif du nettoyage : une fois que la croûte noire a été enlevée, des impulsions additionnelles n'enlèvent pas de matériau supplémentaire. Des prototypes de laser de nettoyage pour chantier sont développés en Europe (Cooper *et al.*, 1995; Orial, 1995; Venaille, 1997). Les effets du laser et ceux de la micro-abrasion (ou des compresses) sur des pierres calcaires et des marbres sont comparés (Vergès-Belmin, 1995) et mettent en évidence la grande précision du laser, qui permet notamment de préserver les couches sous-jacentes à la croûte noire comme les couches de sulfatation (gypse épigénique), les couche d'oxalates, les badigeons etc. (Cooper & Larson, 1996). Cette nouvelle technique constitue alors une grande avancée en matière de conservation des épidermes et apporte un nouvel outil remarquable dans la panoplie du restaurateur, surtout pour les pierres fragiles présentant des zones altérées et friables qui peuvent être nettoyées sans perte de matière ou pré-consolidation préalable (Orial & Riboulet, 1993).

Des recherches sont également effectuées sur des matériaux autres que la pierre. Des tests sont notamment menés pour nettoyer des céramiques (Cooper & Larson, 1996), du papier (Szczepanowska & Moomaw, 1994), des peintures médiévales (Pouli & Emmony, 2000) etc.

En 1995, la première conférence LACONA (« Laser for the Conservation of Artworks ») a lieu à Héraklion, rassemblant scientifiques et praticiens de la conservation-restauration pour discuter des dernières avancées technologiques et des possibles développements futurs. Depuis, dix conférences biennales ont eu lieu et une grande partie des recherches et des avancées sur le nettoyage laser est publiée dans les volumes de ces 11 conférences (Siano *et al.*, 2012).

En France, les premiers essais de nettoyages laser de grande ampleur sur monuments ont été réalisés lors du « Tour de France Laser » dirigé par Geneviève Orial du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques. Ce projet de grande envergure a permis d'effectuer des tests de nettoyage Nd:YAG QS 1064 nm sur plus d'une quinzaine de monuments historiques français entre 1993 et 1994 (Orial & Vergès-Belmin, 1995).

Suite aux résultats prometteurs de ces premières expérimentations, le portail sud de la façade occidentale de la cathédrale d'Amiens a été nettoyé au laser (Weeks, 1998) puis, entre 1993 et 2001, environ vingt portails sur treize monuments emblématiques comme les cathédrales de Paris, Bordeaux, Chartres ou la basilique Saint-Denis etc. ont été restaurés par diverses techniques incluant le laser (Bromblet *et al.*, 2003). C'est à cette époque que les praticiens de la conservation-restauration s'aperçoivent que le nettoyage laser confère

souvent aux épidermes un aspect plus jaune que les autres techniques. Ce phénomène de jaunissement et ses possibles causes seront présentés lors du congrès LACONA IV (voir partie 1.3.) (Delivré, 2003; Vergès-Belmin & Dignard, 2003). Cette coloration sera considérée comme esthétiquement inacceptable par un certains nombres d'architectes et conservateurs français.

Couplée à la diminution du nombre de chantiers de restauration – l'âge d'or de la restauration est terminé[2] – et au coût élevé de la technique[3] (actuellement la location d'un laser coûte environ 4500€ par mois en France, contre 2500€ en Italie[4]), l'effet jaune laser induit une diminution drastique de l'utilisation de la technique, jusqu'à sa disparition des chantiers sur patrimoine bâti en France et à l'arrêt du développement technologique (Salimbeni *et al.*, 2003).

Dans le reste de l'Europe et notamment en Grèce et en Italie, le phénomène de jaunissement ne freine pas les conservateurs et les scientifiques et de nombreux travaux de recherche continuent à enrichir l'utilisation pratique de la technologie (Pallot-Frossard & Detalle, 2015). Ces recherches entraînent le développement de nouveaux lasers dont certains permettent justement d'atténuer le jaunissement en jouant sur la longueur d'onde (Pouli *et al.*, 2005) ou la durée d'impulsion (Siano *et al.*, 2008). L'évolution des lasers est par exemple très rapide en Italie. Actuellement un nouveau laser sort tous les deux ans, un congrès national de restaurateurs sur le nettoyage laser se tient tous les ans ou deux ans (congrès APLAR), et contrairement à la France, le laser est un outil de choix dans la panoplie du restaurateur. Le musée du Vatican dispose par exemple de sept lasers différents (plusieurs longueurs d'onde et durées d'impulsion), ce qui permet de jouer sur un grand nombre de paramètres, d'utiliser plusieurs types de lasers et ainsi d'obtenir des résultats spectaculaires sur des œuvres très fragilisées[5].

En France, actuellement, ce sont surtout les lasers développés dans les années 1990 qui sont disponibles (Tableau 2), donc principalement des Nd:YAG QS 1064 nm qui sont les lasers qui induisent souvent du jaunissement. Les lasers italiens présentant d'autres longueurs d'onde et durées d'impulsion commencent cependant à être vendus ou loués sur le marché français et des entreprises comme SILLTEC développent de nouvelles solutions lasers.

En 2012, au moins 300 lasers étaient opérationnels dans des laboratoires de conservation et des chantiers de restauration dans le monde. De nombreux monuments ont été nettoyés au laser ces dernières années avec par exemple le plafond du porche des Cariatides de l'Erechthéion en 2008 (Pouli *et al.*, 2016), la cathédrale de Pise depuis 2010[6], la façade en marbre de la Cour Suprême des Etats-Unis en 2015 (Dajnowski, 2015) etc.

Concernant la France, le tableau présenté en annexe 2, non exhaustif, recense les principales interventions laser ayant eu lieu depuis le début des années 2000 jusqu'à 2017. Pour la période 1990-2003, le lecteur est invité à consulter l'article de (Bromblet *et al.*, 2003). Ce tableau a été établi dans le cadre de l'enquête menée auprès des restaurateurs et entreprises de restauration. On peut constater qu'un nombre non négligeable d'interventions sur monuments historiques, en musée ou en atelier sont prévues courant 2017.

[2] Entretien avec Jean Délivré, restaurateur de sculptures, Vincennes, 21 février 2017.

[3] Entretiens téléphoniques avec Sophie Reynard-Dubis, Lionel Lefèvre et Anne Liégey, restaurateurs de sculptures, 15, 16 et 23 février 2017.

[4] Entretien avec Alessandro Zanini, directeur R&D de l'entreprise de restauration laser Elen, Champs-sur-Marne, 28 février 2017.

[5] Entretien téléphonique avec Guy Devreux, restaurateur de sculptures, 27 février 2017.

[6] Entretien avec Alessandro Zanini, directeur R&D de l'entreprise de restauration laser Elen, Champs-sur-Marne, 28 février 2017.

Tableau 2 : Liste non exhaustive des lasers de nettoyage disponibles en France en 2017 ; LRMH= Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques ; C2RMF = Centre de Recherche et Restauration des Musées de France.

Laser	Nombre de machines	Entreprise ou Institution	Caractéristiques
BMI prototype NL00	1	LRMH	1064 QS Bras articulé
BMI NL101	1	Ville de Toulouse	1064 QS Bras articulé
BMI NL102	2	Bouvier	1064 QS Bras articulé
LAMA 4	1	Socra	1064 QS 4 fibres
ELEN EOS Combo	1 1 1	LRMH C2RMF Atelier de Versailles	532 ou 1064 SFR/LQS Fibre
QUANTEL Laserblast 60	2	Tollis	1064 QS Fibre
Laserblast 60	1	Lionel Lefèvre	1064 QS Fibre
SILLTEC – Drago Mobile Thick	1	Tollis	1064 QS (diode) Fibre

1.2.3. Principes physiques du laser

a. Préambule : interaction rayonnement-matière

Cette partie présente les différents mécanismes régissant les interactions entre la lumière et la matière (Figure 6) (Silfvast, 2004).

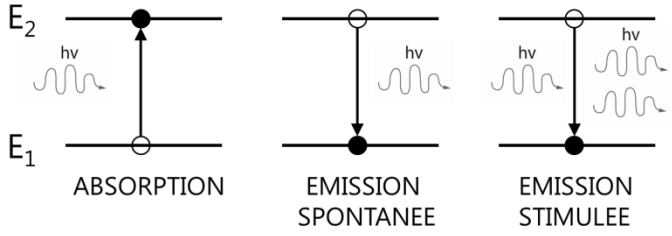


Figure 6 : Les différents processus d'interaction laser-matière.

On considère un rayonnement lumineux composé de photons d'énergie $h\nu$ qui rencontre un matériau absorbant. Avant la pénétration de la lumière dans le matériau, les atomes constitutifs du matériau se trouvent dans un état fondamental E_1. Lorsqu'un photon rencontre un atome, ce dernier peut passer à un état excité d'énergie E_2 par **absorption** si l'énergie $h\nu$ du photon est égale à l'écart entre les deux états électroniques $h\nu = E_2 - E_1$

L'atome excité n'est pas stable. Il peut se désexciter et revenir à l'état fondamental E_1 en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ et de direction et phase aléatoires : on dit que le rayonnement est incohérent. Ce processus de désexcitation est appelée **émission spontanée**.

Outre l'émission spontanée, une autre émission de lumière issue de la relaxation d'un atome excité d'énergie E_2 peut être provoquée. Si l'atome excité reçoit un photon d'énergie

$E_2 - E_1$, il peut se relaxer en émettant un photon de même énergie, direction et phase que le photon incident : on parle de rayonnement cohérent. Ce processus est appelé **émission stimulée**, et est un processus d'amplification de la lumière, puisqu'un photon incident permet d'en obtenir deux.

La probabilité de l'émission stimulée est très inférieure à celle de l'absorption ou de l'émission spontanée. Théoriquement, pour privilégier l'émission stimulée :

- par rapport à l'absorption: il faut que le nombre d'atomes excités soit supérieur au nombre d'atomes à l'état fondamental (il faut effectuer une « inversion de population »).
- par rapport à l'émission spontanée : l'émission spontanée a tendance à vider naturellement les niveaux excités. Il faut donc trouver un moyen de vider les niveaux excités plus vite par émission stimulée que par émission spontanée.

b. La machine laser

LASER est un acronyme pour *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (amplification de lumière par émission stimulée de radiations). Le laser est un dispositif qui amplifie la lumière par émission stimulée et la concentre en un étroit faisceau cohérent, où ondes et photons associés se propagent en phase. Les lasers couvrent une large gamme de rayonnements électromagnétiques, des rayons X à l'infrarouge (Venaille, 1997).

Une grand variété de laser (à gaz, à colorant, à solide) existe pour nettoyer les objets du patrimoine mais nous nous concentrerons sur le laser Nd^{3+}:$Y_3Al_5O_{12}$ (Nd:YAG) qui est couramment utilisé pour le nettoyage des salissures sur pierre calcaire, marbre, plâtre etc. (Fotakis, 2007c). Une machine laser est définie par trois éléments principaux (Silfvast, 2004):

i. Le système de pompage

Le pompage permet d'obtenir l'inversion de population dans le milieu amplificateur. Le pompage peut-être optique (lampe flash xénon/krypton, diode laser ou laser) ou électrique. Dans le cas du laser Nd:YAG le pompage est optique.

ii. Le milieu amplificateur

Ce milieu est le siège de l'émission stimulée qui produit le rayonnement laser. Des matériaux spécifiques sont utilisés pour permettre l'inversion de population. Dans notre cas, le milieu amplificateur est un barreau de grenat d'aluminium-yttrium dopé avec des ions néodyme Nd^{3+}. Ce type de système utilise quatre niveaux d'énergie des ions Nd^{3+} et favorise l'émission stimulée par rapport à l'absorption : les ions excités s'accumulent sur le niveau du haut tandis que le niveau fondamental n'est jamais rempli.

iii. La cavité ou résonateur optique

Le système de pompage et le milieu amplificateur permettent d'obtenir une inversion de population. Cependant, l'inversion de population n'est pas suffisante pour générer un effet laser car le processus d'émission spontanée est encore prépondérant par rapport à l'émission stimulée. C'est la cavité qui, en confinant la lumière, va permettre de créer les conditions favorables pour que l'émission stimulée devienne prédominante. Pour cela, le milieu amplificateur est placé dans une cavité linéaire (elle peut également être en anneau mais nous n'en parlerons pas ici) dont les extrémités sont des miroirs, l'un totalement réfléchissant et l'autre semi-réfléchissant (Figure 7). Au démarrage du laser, le milieu émet dans toutes les directions par émission spontanée. La partie des photons qui est dans l'axe de la cavité commence à faire des allers et retours à travers le milieu amplificateur, les autres sont perdus (par exemple en étant absorbés par les parois). Au fur et à mesure, le milieu amplificateur

amplifie l'onde lumineuse qui le traverse et la quantité de lumière confinée dans la cavité augmente considérablement, favorisant l'émission stimulée par rapport à l'émission spontanée. Au bout d'un certain temps, un équilibre est atteint entre le nombre de photons générés et perdus. Le laser atteint un état stationnaire : il émet en continu un rayonnement majoritairement issu de l'émission stimulée.

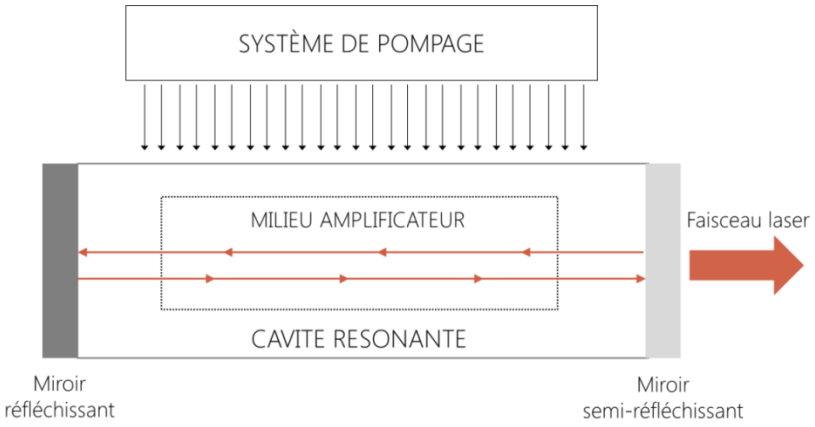


Figure 7 : Schéma d'une machine laser.

c. Propriétés du faisceau laser

Le faisceau laser possède des propriétés spectrales, spatiales et temporelles remarquables (Cooper, 1998a).

i. Propriétés spectrales

Le faisceau laser possède une très bonne résolution spectrale (pureté spectrale), il est considéré comme monochromatique. Le Nd:YAG émet un rayonnement unique à 1064 nm. L'utilisation de doubleur ou tripleur de fréquence (cristal anisotrope non linéaire) permet de générer en sortie du laser les harmoniques du rayonnement principal à 1064 nm, c'est-à-dire 532 nm ($2^{ème}$ harmonique), 355 nm ($3^{ème}$ harmonique) et 266 nm ($4^{ème}$ harmonique) et ainsi de choisir la longueur d'onde la plus adaptée (dans la gamme de l'infra-rouge, du visible et de l'ultra-violet) à chaque cas de nettoyage en fonction des matériaux mis en œuvre. Certains lasers permettent de coupler rayonnement fondamental et harmonique.

ii. Propriétés spatiales

Le faisceau laser est très directionnel et collimaté, c'est-à-dire qu'il présente une divergence très faible. En résulte une brillance très importante du rayonnement, supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle du soleil.

iii. Propriétés temporelles

Les lasers peuvent fonctionner en régimes continu ou impulsionnel avec des durées d'impulsion variant de la femtoseconde à la microseconde (10^{-15} à 10^{-6} secondes).

Les lasers de nettoyage Nd:YAG 1064 nm traditionnels sont impulsionnels avec une durée d'impulsion de quelques nanosecondes. Pour obtenir ce type d'impulsions on se place dans un régime temporel appelé « pulsé déclenché » ou « Q-switched » (commutation du facteur de perte Q en français), en introduisant un cristal obturateur dans la cavité laser.

Initialement, le milieu amplificateur est pompé et l'obturateur est fermé. Le pompage génère une inversion de population mais l'effet laser ne peut avoir lieu à cause de la présence de l'obturateur, qui empêche les allers retours de la lumière dans le milieu amplificateur. Le pompage continue et la quantité d'énergie stockée dans le milieu augmente progressivement jusqu'à atteindre un état de saturation d'amplification. A ce stade, on ouvre l'obturateur, autorisant la propagation de la lumière dans la cavité. En raison de la grande quantité d'énergie stockée dans le milieu, l'intensité de la lumière dans la cavité devient très importante. L'énergie stockée se vide brusquement et provoque la création d'une impulsion nanoseconde (10 à 100 ns) très énergétique.

d. Paramètres laser

Les paramètres laser essentiels à prendre en compte dans le cas d'un nettoyage, sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres laser usuels.

Paramètres		Symboles	Ordres de grandeur	Unités
Intrinsèques	Longueur d'onde	λ	266, 355, 532, 1064	Nanomètres
	Durée d'un pulse	τ	$5\text{-}15.10^{-9}$	Nanoseconde
	Energie d'une impulsion	E	0,01-0,5	Joule
Extrinsèques	Puissance moyenne	P_m	< 10	Watt
	Puissance crête	P_c	$10^6\text{-}10^7$	Watt
Expérimentaux	Fréquence de tir	f	1-30	Hertz
	Fluence	F	0 – 3	$Joule.cm^{-2}$
	Nombre d'impulsions	-	1-1000	-
	Diamètre du spot	d	0,1-10	Millimètres

La longueur d'onde λ du rayonnement laser est la distance qui sépare deux maxima consécutifs de l'amplitude de l'onde lumineuse, c'est-à-dire la période spatiale.

L'énergie E est l'énergie délivrée par chaque impulsion laser.

La fluence F représente la densité d'énergie surfacique émise par le laser, c'est-à-dire la quantité d'énergie par unité de surface. La durée d'impulsion est la durée d'une impulsion laser.

Le nombre d'impulsions est le nombre de tirs laser effectués à la surface du matériau.

La fréquence de tir f, ou cadence, est le nombre d'impulsions par seconde

La puissance moyenne P_m représente l'énergie émise par le laser en une seconde et se calcule avec l'équation (2).

$$P_m = E \times f \qquad (2)$$

La puissance crête P_c est la puissance d'une impulsion et se calcule avec l'équation (3).

$$P_c = \frac{E}{\tau} \qquad (3)$$

1.2.4. Interaction rayonnement laser – pierre encrassée

a. Mécanismes généraux

L'interaction laser-matière implique des phénomènes optiques, thermiques, chimiques et mécaniques – intimement corrélés – qui dépendent des paramètres du laser, des propriétés du matériau et de l'atmosphère dans laquelle se produit l'interaction.

Une description très complète de l'interaction laser-matière dans le cadre du nettoyage laser a été effectuée par Olivier Venaille en 1997 dans le cadre de sa thèse, intégrée au projet européen LAMA (Laser MAnuportable pour le nettoyage des façades courantes et des monuments historiques) (Venaille, 1997). Cette partie reprendra les résultats principaux de cette recherche, en se focalisant sur les lasers Nd:YAG QS 1064 nm.

Les principales étapes de l'ablation laser peuvent être résumées comme suit :

1. Absorption optique d'une partie du rayonnement incident par un petit volume de matériau
2. Echauffement très rapide de cet élément de volume
3. Fusion et vaporisation d'une petite quantité de matière puis désorption
4. Ejection brutale de matière sous forme de vapeur
5. Propagation de fronts thermiques et d'ondes de choc
6. Absorption par la vapeur d'une partie de l'énergie incidente
7. Ionisation de la vapeur et formation d'un plasma (gaz ionisé quasi-neutre)
8. Détente brusque de plasma qui entraîne un choc mécanique

La vaporisation est la transformation physique d'un matériau liquide en gaz. La densité d'énergie ou fluence nécessaire pour atteindre la température de vaporisation est appelée **seuil de vaporisation** et dépend de la nature du matériau.

L'ablation laser peut être décrite comme la destruction superficielle du matériau par éjection de matière. Elle n'a lieu qu'au-dessus d'une certaine fluence nommée **seuil d'ablation**. La valeur du seuil d'ablation dépend également des propriétés physico-chimiques et optiques du matériau.

i. Absorption optique

Du point de vue optique, le rayonnement laser peut être absorbé, réfléchi, transmis, diffusé ou diffracté par le matériau avec lequel il interagit. Il est utile de définir les facteurs de réflexion R, d'absorption A et de transmission T du matériau, tel que :

$$R(\lambda) + A(\lambda) + T(\lambda) = 1 \qquad (4)$$

Pour chaque matériau, les spectres d'absorption (ou de réflexion) indiquent quelles longueurs d'onde sont préférentiellement absorbées. Pour donner un ordre de grandeur, les salissures de type croûte noire présentent un coefficient de réflexion de l'ordre de 10 à 20% tandis que les supports en pierre calcaire ou marbre ont un coefficient de réflexion de 60 à 80% à 1064 nm (Siano, 2008; Venaille, 1997).

L'absorption peut également être décrite par la loi de Beer-Lambert, qui montre que l'intensité du rayonnement laser $I(z)$ s'atténue exponentiellement avec la profondeur z (Cooper, 1998b), avec $\mu(\lambda)$ le coefficient d'extinction du matériau qui prend en compte les effets de diffusion (équation (5))

$$I(z) = I(0)e^{-\mu(\lambda)\times z} \qquad (5)$$

Un paramètre essentiel dans l'étude de l'interaction laser-matière est la longueur d'extinction optique $\delta(\lambda)$ telle que :

$$\delta(\lambda) = \frac{1}{\mu(\lambda)} \qquad (6)$$

La longueur $\delta(\lambda)$ permet ensuite d'estimer le volume d'absorption V du rayonnement :

$$V = d \times \delta \qquad (7)$$

avec d le diamètre du spot laser. Les valeurs typiques de δ pour un laser visible ou IR sont de quelques nanomètres pour un métal, quelques dizaines de micromètres pour une croûte noire et quelques millimètres pour la calcite ou le gypse (Siano, 2008).

ii. Effets thermiques

Pour les lasers infrarouges, l'énergie absorbée est majoritairement dissipée sous forme de chaleur. L'irradiation laser conduit à un échauffement tellement rapide du matériau (environ 10^9-10^{11} °C.s^{-1} (Cooper, 1998b)) que la chaleur n'a pas le temps de se propager et on peut considérer que l'échauffement se produit sur un volume constant qui est inférieur ou égal au volume V d'absorption optique. C'est ce qu'on appelle le régime de confinement thermique, dans lequel tous les effets thermiques sont localisés dans le volume irradié. La longueur de pénétration thermique l est inférieure à celle de pénétration optique δ, soit $l < \delta$.

Dans les matériaux isolants comme le marbre ou la pierre calcaire, la vitesse de propagation de la chaleur et la longueur de pénétration thermique l sont très faibles. Pour des impulsions d'une dizaine de nanosecondes, on a $l \approx 60 - 100$ nm (Venaille, 1997).

Quand on effectue des tirs répétés sur le même point, ce qui est le cas lors d'un nettoyage, la chaleur n'a parfois pas le temps de se dissiper entre chaque pulse (si le temps de relaxation thermique est supérieure à la fréquence de tir), et cela peut conduire à une accumulation de chaleur qui est à prendre en compte.

iii. Vaporisation

Lorsque l'énergie absorbée par le matériau est suffisamment importante (F de l'ordre de 0,1 J.cm^{-2}), la température de vaporisation T_{vap} du matériau est atteinte et le matériau se vaporise en un temps caractéristique t_{vap} qui peut être estimé à l'aide d'un modèle thermique unidimensionnel (Venaille, 1997). La température de vaporisation peut être reliée à la fluence F par une équation qui dépend de la durée d'impulsion et des propriétés optiques et thermiques du matériau. Pour les matériaux comme la pierre calcaire ou le marbre, $t_{vap} = 0{,}01 - 0{,}001$ ns. La vaporisation est atteinte quasi instantanément et cette éjection brutale de matière sous forme de chaleur induit la propagation de fronts thermiques et mécaniques dans les couches de matières sous-jacentes.

iv. Formation du plasma

Pour une énergie encore plus élevée (F de l'ordre de 1 à quelques J.cm^{-2}), l'absorption du rayonnement laser par la vapeur éjectée conduit à l'ionisation des espèces présentes et à la formation d'un plasma. Le plasma se forme lorsque des électrons présents à la surface du matériau ou dans la vapeur subissent des collisions qui conduisent peu à peu à une augmentation exponentielle de la densité électronique. La vapeur se transforme alors en gaz fortement ionisé. Le plasma se développe à la surface du matériau puis se détend dans l'atmosphère en absorbant plus ou moins le rayonnement laser (il agit comme un bouclier optique et modifie les interactions entre le rayonnement et le matériau, notamment la quantité d'énergie qui arrive sur le substrat). La pression dans le plasma est très élevée

(centaines de bars) et génère la propagation d'ondes de choc à la fois dans l'atmosphère et dans le matériau, qui contribuent à l'éjection de matière. La propagation du plasma engendre également des perturbations du gaz ambiant qui produisent des ondes acoustiques, dont l'amplitude est proportionnelle à la quantité de matière éjectée. Macroscopiquement la vapeur ionisée ou le plasma sont visibles sous forme d'une étincelle de lumière.

v. Rôle de l'eau

L'élimination de matière peut être facilitée quand le substrat est recouvert d'un film liquide, souvent de l'eau ; c'est le nettoyage laser humide ou « steam laser cleaning ».

Plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène ont été formulées :

- l'augmentation de l'absorption du rayonnement laser : une surface mouillée présente souvent une absorption plus importante qu'une surface sèche dans la région du visible et de l'infra-rouge. Considérons par exemple une pierre calcaire poreuse et supposons que son indice de réfraction soit égal à celui de la calcite $CaCO_3$, soit $n_{pierre} \approx 1{,}48 - 1{,}65$ (Bragg, 1924). En humidifiant la pierre, de l'eau ($n_{eau} \approx 1{,}3$ (Schiebener *et al.*, 1990)) remplit les pores qui étaient auparavant remplis d'air ($n_{air} \approx 1$ (Ciddor, 1996)). Le rapport des indices de la pierre et de l'eau est plus faible que celui des indices de la pierre et de l'air $\frac{n_{pierre}}{n_{eau}} < \frac{n_{pierre}}{n_{air}}$. Or la loi de Descartes stipule que l'angle de déviation de la lumière est d'autant plus petit que le rapport des indices est faible (Bruhat *et al.*, 2005). La lumière arrivant sur la pierre mouillée sera donc moins déviée que celle arrivant sur la pierre sèche : elle ira donc plus en profondeur du matériau et sera plus absorbée.
- le confinement de la vapeur/plasma : la présence d'un film d'eau confine les ondes de choc à la surface et leurs effets mécaniques sur le matériau sont donc amplifiés.
- l'ébullition explosive : l'eau pénètre dans le matériau à travers ses porosités. La conduction de chaleur dans le matériau (ou sa vaporisation) génère une vaporisation instantanée de l'eau qui en est au contact, ce qui crée des micro-explosions à partir des pores du matériau et augmente les effets mécaniques du laser.

De plus, la pénétration de l'eau dans les matériaux peut entraîner des dégradations diverses (cristallisations de sel, dissolution etc.) et les très fortes pressions développées lors de la vaporisation de l'eau peuvent induire des dommages plus importants que pour un nettoyage à sec. Ces deux paramètres doivent donc être surveillés lors du traitement.

vi. Concernant les lasers UV : effets photochimiques

L'irradiation laser peut engendrer des modifications de nature chimique, essentiellement pour les longueurs d'onde courtes (UV) dont l'énergie des photons (5 eV pour 248 nm par exemple) peut être supérieure à celle des liaisons covalentes d'une molécule (3,6 eV pour une liaison C-C, 3,7 eV pour une liaison C-O, 4,3 eV pour une liaison C-H etc.). Dans ce cas-là, l'énergie des photons conduit à la rupture de la molécule en fragments réactifs, sans génération de chaleur (Fotakis, 2007a). Il est important de noter que dans le cas des lasers UV, les différences de réflexion entre la salissure et le substrat ne sont pas aussi marquées que pour les lasers infrarouges (Fotakis, 2007c; Pouli *et al.*, 2016).

b. Nettoyage laser d'une pierre encrassée

i. Mécanismes

La pierre calcaire ou le marbre recouverts de croûtes noires sont des systèmes très hétérogènes composés de multiples matériaux avec des propriétés optiques et thermiques

différentes. Comme vu dans la partie 1.1.2.b, la croûte noire est composée majoritairement de gypse associé à une grande variété de particules atmosphériques, notamment des particules carbonées, des cendres, des oxydes de fer etc.

Chacun de ces composés absorbe plus ou moins le rayonnement laser. En outre, les seuils de vaporisation diffèrent en fonction des matériaux si bien qu'on observe un phénomène de vaporisation différentielle ou sélective (Venaille, 1997). Dans le cas des croûtes noires, les particules carbonées, les cendres et les oxydes de fer se vaporiseront à des énergies plus faibles que le gypse qui constitue la matrice de la croûte. Ce phénomène de vaporisation sélective induit des contraintes mécaniques locales très importantes qui peuvent fragmenter la couche de salissure et conduire à son ablation. On parle dans ce cas de **vaporisation sélective explosive**. C'est le phénomène prédominant au début du nettoyage (lors des premiers tirs laser).

Après la vaporisation, l'irradiation laser conduit à l'ionisation de la vapeur et parfois à la formation d'un plasma. La propagation de cette vapeur ionisée ou de ce plasma dans l'atmosphère induit des contraintes mécaniques importantes qui contribuent à l'éjection de matière, accompagnées de l'émission d'ondes acoustiques. Ces processus sont plus importants lorsque les espèces absorbantes se sont vaporisées et que la surface est relativement homogène (essentiellement constituée de gypse). Dans le cas de vapeur ionisée, on appelle ce mécanisme **l'explosion thermique rapide** ou **spallation**, et dans le cas où un plasma est présent, **l'ablation par détente de plasma.**

ii. Seuils d'ablation

Nous avons vu précédemment que la croûte noire absorbe environ cinq fois plus le rayonnement laser à 1064 nm que le substrat. Par conséquent, le seuil d'ablation de la croûte noire $F_{abl,croûte}$ ($0{,}1 \leq F_{abl,croûte} \leq 1$ (Rodriguez-Navarro *et al.*, 2003) est généralement significativement inférieur à celui de la pierre, du marbre ou des couches sous-jacentes ($1{,}5 \leq F_{abl,substrat} \leq 3{,}5$ (Marakis *et al.*, 2003). L'intervalle de fluence existant entre ces deux seuils représente la fenêtre de nettoyage, à l'intérieur de laquelle l'ablation de la croûte noire peut être effectuée sans générer aucune altération du substrat. La détermination des seuils d'ablation et donc de la fenêtre de nettoyage est primordiale pour effectuer un nettoyage laser dans de bonnes conditions. Pour déterminer les seuils d'ablation il faut prendre en compte les effets cumulatifs liés à la fréquence de tir : le seuil d'ablation pour une seule impulsion par seconde (1 Hz) est supérieur à celui obtenu pour une dizaine d'impulsions par seconde (10 Hz, souvent utilisé par les restaurateurs) (Siano *et al.*, 2012).

iii. Description des interactions en fonction de l'énergie

Pour une fluence inférieure au seuil d'ablation ($F_{vap} < F < F_{abl,croûte}$), les composés les plus absorbants de la croûte noire comme les composés carbonés, les oxydes de fer et les cendres se vaporisent sélectivement tandis que la matrice gypseuse reste intacte (ces composés sont environ 4 à 5 fois plus absorbants que le gypse (Fotakis, 2007c; Zafiropulos *et al.*, 2003). On observe alors une croûte noire décolorée à la surface de la pierre (Figure 8).

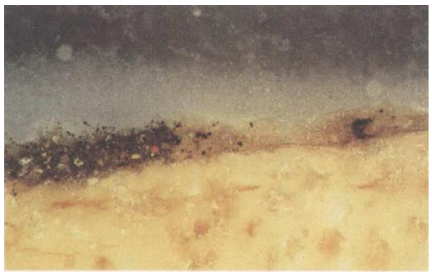


Figure 8 : Restes de croûte noire décolorée après nettoyage laser sur le portail Saint Jean de la cathédrale de Rouen (source : Orial & Vergès-Belmin, 1995).

Pour des fluences appartenant à la fenêtre de nettoyage ($F_{abl,croûte} < F < F_{abl,substrat}$), la vaporisation sélective explosive des espèces absorbantes va tout d'abord conduire à la rupture du matériau. La température continue à augmenter et un fragment de croûte est vaporisée puis ionisée sous l'action du rayonnement. Cette vaporisation de matière provoque une forte pression locale. Le nuage de vapeur se détend rapidement et crée une explosion qui entraîne un arrachement de matière par explosion thermique rapide. Chaque tir met à jour une surface de composition différente. Les caractéristiques de l'interaction laser-matière seront donc à chaque fois différentes. Lorsque toute la salissure a été éliminée, comme la fluence est trop faible pour provoquer l'ablation du substrat, le processus s'arrête (phénomène auto-limitatif du nettoyage laser). Pendant l'irradiation, de la matière vaporisée (atomes, molécules, ions) et des particules solides de granulométrie variées sont éjectées dans l'air (Figure 9) (Venaille, 1997).

À très forte fluence ($F > F_{abl,substrat}$): la création d'un plasma et de contraintes mécaniques très importantes induit une ablation de la croûte noire et du substrat de manière non sélective. Le substrat sous-jacent peut alors être endommagé.

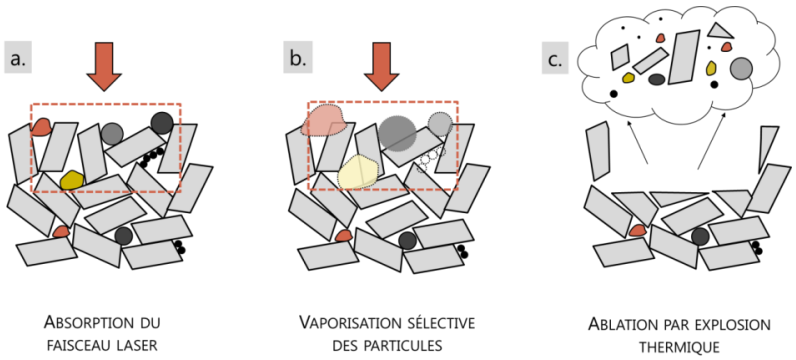


Figure 9 : Schéma des différentes étapes du nettoyage laser d'une pierre encrassée ; a. absorption du faisceau laser et augmentation de la température dans la croûte noire ; b. vaporisation sélective des particules les plus absorbantes et apparition de fortes contraintes thermomécaniques dans le matériau ; c. explosion thermique rapide et expulsion de matière vaporisée (atomes, molécules) et de particules solides ; légende : parallélépipèdes gris = cristaux de gypse ; cercles et formes arrondies = particules atmosphériques ; rectangle rouge en pointillé = zone d'échauffement thermique.

c. Matière éjectée par irradiation laser

Lors de l'ablation laser, de la matière gazeuse et solide est éjectée dans une fumée visible à l'œil nu. Des études sur la distribution de taille des particules (Barcikowski & Ostrowski, 2006; Feely *et al.*, 2000) lors de l'irradiation laser de matériaux de type pierre ou plâtre encrassés, ont montré qu'un grand nombre de particules émises sont nanométriques. Barcikowski et Ostrowski montrent en particulier que plus la longueur d'onde est courte ou plus la fluence est importante, et plus les nanoparticules sont petites. Cette création de matière nanométrique a contribué au développement de techniques comme le dépôt par ablation laser pulsé (PLD : pulsed laser deposition) ou la synthèse par ablation laser en milieu liquide (LASIS: « Laser Ablation Synthesis In Solution ») qui permettent la synthèse très contrôlée de nanoparticules, de nano-films, de nanotubes (Bäuerle, 2011) avec des morphologies dépendant des paramètres d'irradiation, de la température, de la pression des gaz présents etc. Nous ne détaillerons pas plus ces techniques ici (le lecteur peut se référer au livre très complet de Bäuerle (2011) mais nous voulons surtout souligner le lien étroit qui existe entre irradiation laser et formation de nanostructures ; nous verrons en effet que cette matière éjectée joue un rôle dans le phénomène de jaunissement laser.

1.3. Le jaunissement induit par nettoyage laser

1.3.1. Introduction

Un effet secondaire notable du nettoyage laser Nd:YAG 1064 QS de croûtes noires est le jaunissement de la surface nettoyée. Il est important de noter que le jaunissement, comme toutes les altérations chromatiques, est un processus qui est par essence relatif à une couleur initiale, de référence. Le choix de la couleur de référence est donc primordial puisque de lui dépendront les résultats des calculs de variations chromatiques et leur interprétation. Dans le cadre du nettoyage laser, deux types de référence sont habituellement utilisés. Certains choisissent comme référence la couleur d'une zone non encrassée de l'objet à nettoyer (Batishche *et al.*, 2005; Pouli *et al.*, 2008) tandis que d'autres préfèrent comparer la couleur de la surface nettoyée par laser avec celles de surfaces nettoyées par d'autres techniques, qui servent dans ce cas de référence (Bromblet & Guillon, 2013; Vergès-Belmin, 1995; Vergès-Belmin *et al.*, 2012).

Le Tableau 4 montre les valeurs de la coordonnée chromatique b^*[7] mesurées dans différents cas de nettoyage. On constate que dans tous les cas les valeurs de la coordonnée b^* obtenues après nettoyage laser sont supérieures de quelques unités (jusqu'à plus d'une dizaine) à celles des zones de référence, indiquant des teintes plus jaunes. L'écart de couleur ΔE_{76} est un paramètre fréquemment utilisé en science colorimétrique pour différencier deux couleurs (CIE, 1995). On considère en général qu'une variation de couleur est détectable visuellement par un observateur quelconque si $\Delta E_{76} \geq 3$ (Grossi *et al.*, 2007). Dans le cas du Tableau 4, les valeurs de ΔE_{76} calculées entre les couleurs des surfaces nettoyées au laser et celles des zones non encrassées ou celles des zones nettoyées par d'autres techniques oscillent entre 4 et 31. La couleur plus jaune des épidermes nettoyés au laser est donc toujours perceptible visuellement.

Ainsi le jaunissement laser peut a priori être défini comme une coloration jaune caractéristique de surfaces nettoyées au laser, perceptible à l'œil nu, qui se distingue notamment par une valeur de la coordonnée b^* supérieure à celles obtenues sur des zones non encrassées ou nettoyées par d'autres techniques. Cette altération chromatique observée dès les premières utilisations du laser, s'est révélée tellement compliquée à étudier que tous les mystères de ce processus ne sont pas encore élucidés à ce jour. En effet, l'effet jaune laser dépend de l'intrication de deux systèmes complexes (la croûte noire et le laser), ce qui en fait un sujet d'étude délicat.

Nous effectuerons dans cette partie une synthèse des connaissances existantes sur le jaunissement du point de vue scientifique, esthétique et historique. Les différentes causes expliquant le phénomène seront détaillés et les questionnements encore irrésolus, qui serviront à dégager les problématiques de cette étude, seront exposés.

1.3.2. Historique : un problème esthétique

Un historique très complet sur le jaunissement laser a été effectué par la restauratrice Cécile de Oliveira dans le cadre de son mémoire de master en conservation-restauration (De Oliveira, 2014b). Le lecteur est invité à le consulter pour découvrir l'évolution des débats, les avancées scientifiques, et les perspectives pour la conservation-restauration. Certains éléments du rapport sont repris dans cette partie. Ils sont enrichis de nouveaux apports reposant sur l'enquête menée auprès des restaurateurs et entreprises de restauration.

[7] La coordonnée chromatique b^* représente l'axe bleu-jaune : plus sa valeur est élevée et positive, plus la coloration est jaune (CIE, 1995).

Tableau 4 : Coordonnée chromatique b^* et jaunissement induit par nettoyage laser ; les valeurs de b* obtenues après nettoyage laser sont indiquées en gras ; Sources : 1. (Batishche *et al.*, 2005) 2. (Pouli *et al.*, 2008) ; 3. (Vergès-Belmin, 1995) ; 4. (Bromblet & Guillon, 2013) ; 5. (Vergès-Belmin *et al.*, 2014a).

Substrat	Encrassement	Référence	Nettoyage	b^*	Source
Marbre	Croûte noire homogène	Marbre blanc	Référence	-4	1
			Laser	**10-14**	
Pierre calcaire	Croûte noire dendritique	Zone non encrassée	Référence	14,8	2
			Laser	**17,7**	
Marbre	Croûte noire fine		Référence	13	
			Laser	**19,2**	
Plâtre	Dépôts noirs		Référence	5,4	
			Laser	**14,9**	
Pierre calcaire	Croûte noire fine	-	Compresses	10	3
			Micro-abrasion	13	
			Laser	**17**	
	Encrassement léger		Compresses	7,4	4
			Micro-abrasion	7,1	
			Vapeur	8	
			Laser	**11,3**	
	Croûte noire		Micro-abrasion	12-15	5
			Laser	**22-25**	

Le phénomène de jaunissement laser est observé et décrit en Europe à peu près en même temps que les premiers développements du laser Nd:YAG QS 1064 nm pour le nettoyage des biens culturels, soit au milieu des années 1990 (Cooper & Larson, 1996; Orial, 1995). Cette coloration est observée principalement sur des pierres calcaires, des marbres et des objets en plâtre. Une des mentions la plus ancienne en France figure, à notre connaissance, dans une lettre envoyée en 1994 par le restaurateur Jean Delivré à Isabelle Pallot-Frossard alors directrice du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH)[8]. Dans cette lettre, il écrit notamment : « *il m'est impossible désormais de négliger le problème du jaunissement trop fréquent de ces matériaux minéraux recouverts d'un quelconque dépôt sombre à éliminer (salissures, croûtes noires…), […] sous l'impact du rayon [laser, ndlr]* ». Il écrit également : « *les objets en pierre calcaire clairs, marbre, plâtre (autres ?), recouverts d'un dépôt sombre (salissure, croûte noire…) ont tendance à prendre un aspect coloré plus ou moins soutenu après l'impact du rayon.* »

Dans cette même lettre, Jean Delivré distingue deux types de sources possibles pour expliquer l'origine de la coloration jaune:

- La conséquence de la « *transformation de l'épiderme* » de la pierre, qui serait jaune parce qu'elle « *a piégé matières organiques et oxydes métalliques* ».
- La « *conséquence de l'action du rayon [laser]* » : il émet notamment l'hypothèse que « *des résidus de combustion seraient plaqués contre la surface* » en « *quantité assurément faible mais suffisante pour modifier la coloration* ».

En 1995, Geneviève Orial du LRMH publie le premier article scientifique décrivant le phénomène (Orial, 1995). Dans cet article consacré au nettoyage laser et à l'étude de son innocuité, un paragraphe est consacré à « *un aspect jaune de la pierre ou du plâtre* » observé « *après élimination [au laser] des salissures noires* ». L'hypothèse alors formulée est que « *la coloration serait directement liée à la salissure et qu'elle correspondrait à une sorte de patine naturelle* ».

[8] Entretien avec Jean Delivré, restaurateur de sculptures, Vincennes, 21 février 2017. La lettre en question est restituée en annexe 3.

A cette époque, des termes tels que « *ocre jaune* », « *ocre clair* » « *couleur chaude* », « *épiderme jaune* » (Orial, 1997) sont fréquemment employés pour décrire la couleur des épidermes nettoyés au laser, souvent en comparaison de résultats obtenus par d'autres techniques comme la micro-abrasion ou les compresses (Vergès-Belmin, 1995). Des examens visuels, à la loupe binoculaire et en lames minces pétrographiques, effectués de manière systématique, montrent que le nettoyage laser permet de préserver parfaitement la couche de gypse épigénique limpide, contrairement à la micro-abrasion qui l'élimine souvent partiellement. Les différences de coloration obtenues par ces deux techniques peuvent donc être expliquées au moins en partie par la présence ou l'absence de cette couche de gypse limpide. En conséquence, l'aspect jaune est associé à la mise au jour et à la préservation de la couche de gypse épigénique (Cooper & Larson, 1996; Orial, 1995; Weeks, 1998), qui est indicatrice de la protection de l'intégralité de l'épiderme de la pierre (Larson *et al.*, 2000) (Figure 10).

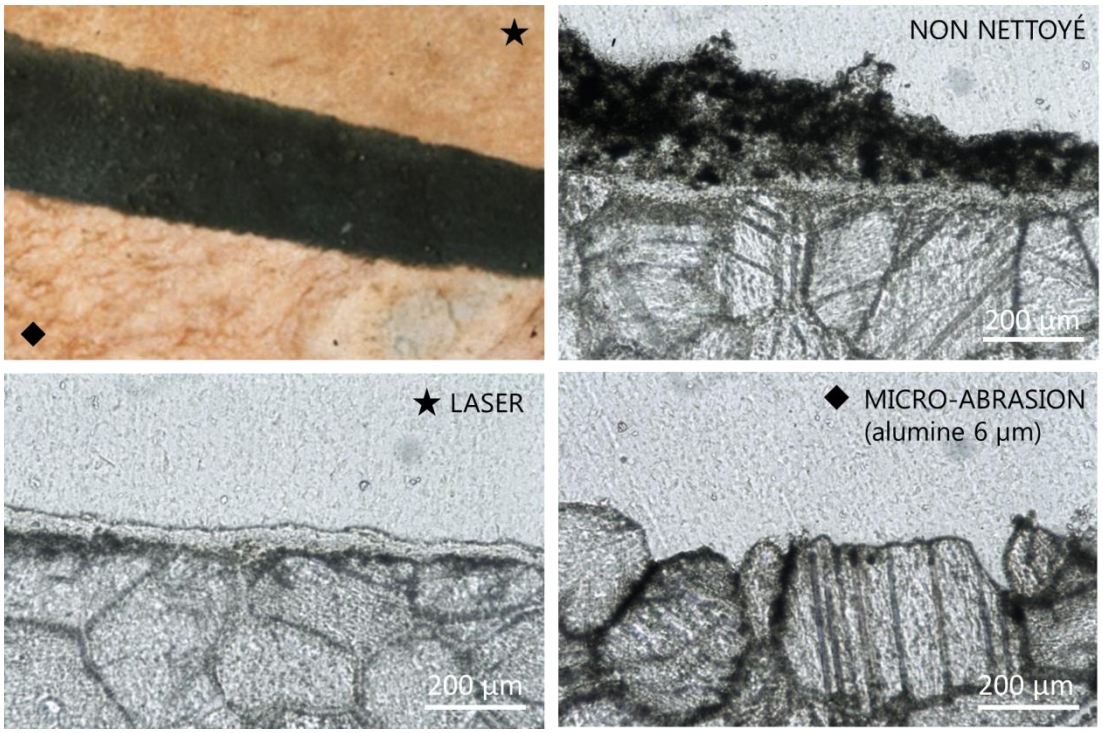


Figure 10 : Bas-relief en marbre de Carrare ayant séjourné un siècle dans la cour de l'école de Beaux-Arts à Paris (photographie) : bandes de nettoyage laser (étoile) et micro-abrasion (losange) sur fond non nettoyé de croûte noire et aspect des trois zones en lame mince taillée perpendiculairement à la surface (source : Vergès-Belmin & Dignard, 2003).

De nombreuses recherches sont menées en Europe entre 1995-2001 pour préciser les origines de cet aspect jaune. Le congrès LACONA 4 organisé à Paris par le LRMH ouvre une session spécialement dédiée à ce sujet, et permet de rassembler toutes les connaissances sur ce phénomène, qui sont synthétisées dans une revue détaillée écrite par Vergès-Belmin & Dignard (2003). Ce colloque puis les suivants qui balaient un large champ de disciplines allant des sciences dures aux sciences sociales vont permettre de continuer à enrichir progressivement les connaissances sur l'effet jaune laser.

Un débat esthétique a notamment été soulevé en France. Dans certains cas, par exemple à la cathédrale de Mantes la Jolie ou à celle de Notre-Dame de Paris, l'aspect jaune obtenu lors d'essais de nettoyage laser (en 1992 et 1994) a été jugé comme esthétiquement inapproprié par certains conservateurs et architectes en chef des monuments historiques (Bromblet *et al.*, 2003). Des critiques concernant l'uniformisation des épidermes nettoyés au laser ont également été émises, reprochant au laser de conférer à toutes les œuvres

nettoyées un aspect de surface uniforme, qui trouble la lecture de l'œuvre en empêchant notamment de distinguer les zones originales des zones restaurées (Delivré, 2003).

Un autre enjeu esthétique majeur lié à l'aspect jaune laser est celui des contrastes de couleurs dus à la juxtaposition de zones nettoyées avec différentes techniques (Figure 11). Par exemple sur le portail de la Mère Dieu à Amiens, les corps des sculptures, nettoyés au laser, apparaissent plutôt jaunes tandis que les têtes, nettoyées par micro-abrasion car présentant des restes de polychromie, apparaissent plutôt grises (Bromblet *et al.*, 2003). Cette couleur grise est dans ce cas due à la transformation de la céruse (carbonate de plomb) blanche en plattnérite (oxyde de plomb) noire (Aze, 2005). Ce type de contraste de couleurs est également observé sur deux autres édifices emblématiques: la cathédrale de Chartres et la basilique Saint-Denis. Concernant la basilique Saint-Denis, le lecteur est invité à se référer à la partie 3 du chapitre 3 de ce manuscrit qui rapporte les résultats de l'étude du portail des Valois effectuée dans le cadre de cette thèse.

A Chartres, les trois portails du transept nord de la cathédrale ont été nettoyés au début des années 2000 (Vergès-Belmin *et al.*, 2014a) : les parements (calcaire de Berchères) ont été nettoyés par micro-abrasion tandis que les sculptures (calcaire de Paris) ont été nettoyées par laser, générant un contraste de couleur qui a été très critiqué.

Figure 11 : Contrastes de couleur dus à l'emploi de différentes techniques de nettoyage ; gauche : portail de la Mère-Dieu, cathédrale d'Amiens en 2017 ©LRMH ; droite : portail du transept nord, cathédrale de Chartres en 2012 ©Rolland.

L'idée d'un compromis est proposée: il faut trouver le bon équilibre entre conservation matérielle de l'épiderme de la pierre et esthétique du rendu final, une des solutions étant d'associer différentes techniques de nettoyage jusqu'à obtenir le résultat le plus harmonieux (Bromblet *et al.*, 2003; Chevillot & Watelet, 2003). Par exemple à la cathédrale Notre-Dame de Paris, de multiples essais de nettoyage ont montré que l'utilisation conjointe de laser et de compresses conduisait à un bon résultat, et les trois portails ont donc été nettoyés avec les deux techniques (Bromblet *et al.*, 2003). Cette démarche est généralement envisageable

sauf si la surface de la pierre est très abîmée : dans ce cas seul le nettoyage laser permet d'assurer une préservation satisfaisante de l'épiderme (Figure 12).

Ce court historique montre que l'effet jaune induit par laser est souvent interprété comme indicateur de la préservation des épidermes anciens à l'échelle micrométrique et qu'il est essentiellement un problème d'ordre esthétique. La question de son acceptabilité se situe à la frontière entre sciences physique et chimique d'une part, esthétique et sociologie d'autre part (Vergès-Belmin & Dignard, 2003). En effet, sa perception dépend de nombreux paramètres comme la présence d'autres colorations adjacentes sur le monument ou l'œuvre, l'éclairage, les conditions météorologiques etc. et son appréciation dépend de la subjectivité esthétique des personnes impliquées dans la conservation-restauration des monuments historiques (architectes, conservateurs, scientifiques de la conservation, restaurateurs et public). Dans le reste de l'Europe, le phénomène de jaunissement n'a pas suscité de débat esthétique.

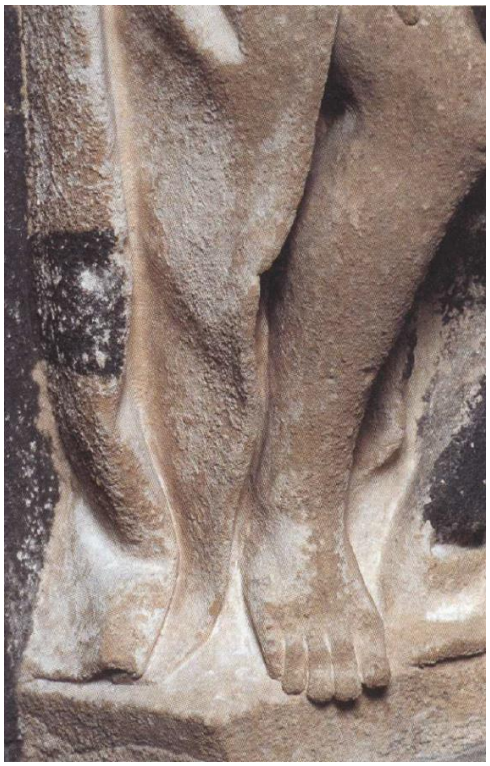


Figure 12 : Zone nettoyée au laser de l'église Saint-Michel de Bordeaux ; la patine et les fragiles écailles visibles sur l'épiderme de la pierre ont pu être préservées grâce à un nettoyage laser minutieux (source : Bromblet *et al.*, 2003).

1.3.3. Origines du jaunissement

Plusieurs hypothèses existent pour expliquer l'aspect jaune fréquemment observé après nettoyage laser : la mise au jour de couches jaunes sous-jacentes (1), la présence de résidus d'irradiation (2) et l'implication de phénomènes physiques liés à la diffusion de la lumière (3). Ces hypothèses mises en avant au début des années 2000 (Vergès-Belmin & Dignard, 2003), ont fait récemment l'objet d'une nouvelle synthèse (Pouli *et al.*, 2012). Elles seront détaillées dans cette partie.

a. Présence de couches jaunes préexistantes

Depuis le début de l'utilisation du laser de nettoyage sur la pierre, des observations pétrographiques de lames minces montrent que l'aspect jaune est lié dans certains cas à la préservation de couches jaunes sous-jacentes à l'encrassement (Vergès-Belmin & Dignard,

2003). On a vu que le nettoyage laser est capable d'éliminer uniquement la salissure et de préserver selon les choix de conservation, les couches de gypse épigénique, les couches d'oxalates, les anciens traitements plus ou moins altérés (Figure 13).

De plus, ces couches présentent généralement un aspect jaune ayant plusieurs origines. On sait que cette coloration peut provenir en partie de l'imprégnation de la surface par des espèces organiques. Les croûtes noires contiennent une fraction de composés organiques jaunes solubles dans l'eau qui peuvent migrer pendant les cycles d'humectation-dessiccation et imprégner la surface, lui conférant une teinte jaune (Gavino *et al.*, 2004). Il peut également s'agir d'anciens traitements (hydrofuges, consolidation) qui en vieillissant prennent un aspect jaune (Venaille, 1997). Enfin, la coloration pourrait également provenir de la migration d'espèces riches en fer, présentes dans la pierre, qui s'accumulent à la surface : une quantité très faible d'oxydes de fer est suffisante pour donner une coloration (Moropoulou *et al.*, 1998).

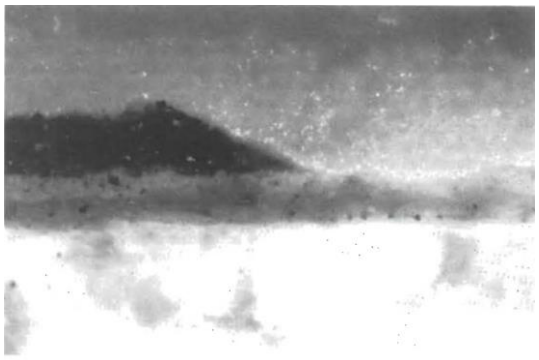


Figure 13 : Élimination de la salissure et préservation d'un ancien traitement par nettoyage laser (lame mince pétrographique) (source : Orial, 1995).

Les contrastes de couleur observés à la cathédrale de Chartres ont pu être appréhendés en partie grâce à cette explication : les pierres nettoyées au laser, partiellement sulfatées, présentent une couche d'oxalates ocre brune recouverte de résidus de croûte noire décolorée, tandis que les pierres micro-sablées, également légèrement sulfatées, ne présentent plus aucune couche d'oxalate ou de restes de croûte noire décolorée et apparaissent très blanches (Vergès-Belmin *et al.*, 2014a).

b. Formation de résidus

La seconde explication est celle de la présence de résidus après nettoyage, formés par interaction entre le rayonnement laser 1064 nm et la salissure à éliminer. Cette hypothèse est en particulier appuyée par le fait que plus une salissure est épaisse, plus le jaunissement observé est intense après nettoyage laser[9] [10], tandis que des salissures plus meubles comme une fine couche de poussières produisent souvent une coloration plus légère voire aucun jaunissement (Moreau, 2008).

De nombreuses études ont été menées pour identifier ces résidus et comprendre pourquoi ils pouvaient produire une coloration jaune, mais essentiellement sur des échantillons de croûtes noires modèles, plus simples à étudier que la croûte noire naturelle, complexe et hétérogène. La démarche analytique adoptée par les équipes qui ont exploré cette hypothèse a donc été d'élaborer des échantillons modèles sous forme d'éprouvettes de pierre, marbre ou plâtre encrassés artificiellement avec des composants absorbants le rayonnement infra-rouge et présents dans une croûte noire, comme des particules

[9] Entretien téléphonique avec Lionel Lefèvre, restaurateur de sculptures, 16 février 2017.

[10] Entretien avec Jean Délivré, restaurateur de sculptures, Vincennes, 21 février 2017

carbonées et des oxydes de fer[11]. La première étude a été réalisée sur du marbre de Carrare sali par un mélange de poudres de gypse (60%$_m$), hématite α-Fe_2O_3 (20%$_m$) et graphite (20%$_m$) et a permis de mettre en évidence des résidus d'irradiation à la surface du marbre devenue jaune après nettoyage, se présentant sous la forme de nanoparticules arrondies contenant du fer (Klein *et al.*, 2001) (Figure 14).

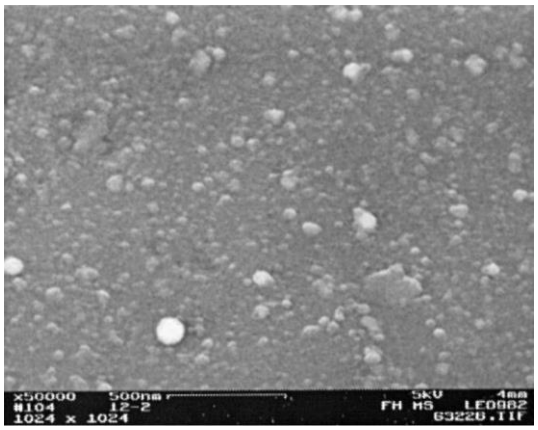


Figure 14 : Résidus observés à la surface jaune après irradiation d'un mélange ternaire gypse-hématite-graphite appliquée sur marbre de Carrare (image MEB) (source : Klein *et al.*, 2001).

Une étude a montré ensuite que l'irradiation laser du même type de mélange ternaire de poudres (gypse-graphite-hématite) dans une boite de Pétri, donc sans substrat de marbre, donne un résultat final gris et non jaune (Gracia *et al.*, 2005). Ce résultat a été obtenu dans des conditions expérimentales légèrement différentes, le nombre d'impulsions utilisé est beaucoup plus important que lors d'un nettoyage laser réel. Néanmoins, il soulève la question du rôle joué par le substrat (ici le marbre) dans le processus de jaunissement. L'irradiation d'un mélange binaire de poudres gypse-hématite ou de poudre d'hématite pure conduit à la même teinte grise (Gracia *et al.*, 2005). Les phases néoformées sont analysées par diffraction de rayons X et spectroscopie Mössbauer. La magnétite Fe_3O_4 est détectée dans tous les cas de mélanges irradiés (hématite pure ou mélange binaire et ternaire).

La magnétite a déjà été identifiée comme produit d'irradiation laser d'hématite pure, que ce soit dans l'air (da Costa, 2002) ou dans l'eau, et dans ce cas associée à des traces de wustite FeO (Iwamoto & Ishigaki, 2013). Pour expliquer la réduction d'une partie des ions Fe^{3+} de l'hématite en Fe^{2+}, certains pensent qu'un environnement réducteur local peut apparaître au sein du nuage de vapeur ou du plasma générés lors de l'irradiation : son expansion empêche l'oxygène de l'air d'entrer en contact avec les particules créant ainsi un manque local d'oxygène autour de la zone irradiée (da Costa, 2002).

Deux autres phases sont détectées par Gracia *et al.* (2005) dans les mélanges de poudre binaire ou ternaire irradiés : de la bassanite $CaSO_4.0.5H_2O$, produite par déshydratation thermique du gypse $CaSO_4.2H_2O$ et une phase non identifiée contenant des ions Fe^{3+} en environnement octaédrique (interprétée comme étant compatibles avec des nanoparticules peu cristallines d'oxydes de fer ou d'oxydes ternaires Ca-Fe-O). Il est intéressant de noter que cette phase contenant du Fe^{3+} n'est pas détectée après irradiation d'hématite pure, sa formation est donc très probablement liée à la présence de gypse.

Plus récemment, de nouvelles investigations sont venues enrichir ces premiers résultats. Des éprouvettes de plâtre salies artificiellement avec un mélange binaire gypse-hématite (1%$_m$) ou gypse-noir de fumée (0,5%$_m$) conduisent toutes les deux à un jaunissement lié à la présence de résidus nanométriques, mis en évidence par microscopie électronique à balayage MEB-FEG (De Oliveira *et al.*, 2016a) (Figure 15).

[11] Si besoin, le lecteur est invité à se référer au glossaire détaillant les propriétés des oxydes et oxyhydroxydes de fer qui seront fréquemment évoquées par la suite.

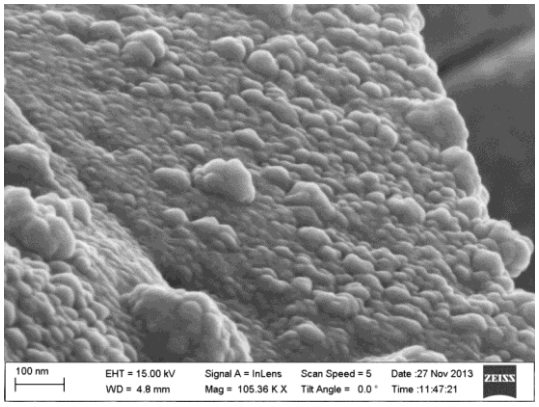


Figure 15 : Résidus observés sur la surface jaune après irradiation d'une croûte noire modèle à base d'hématite 1%$_m$ appliquée sur un substrat de plâtre (image MEB) (source : De Oliveira *et al.*, 2016a).

Dans le cas des éprouvettes à base d'hématite, des traces de fer sont détectées à la surface après irradiation. De plus, une étude par spectroscopie de réflexion diffuse (suivant la méthode décrite dans Malengreau *et al.* (1994) a permis de montrer que le jaunissement obtenu était lié à la présence d'une ou de plusieurs phases de signature optique très proche de celle de la goethite α-FeOOH (De Oliveira *et al.*, 2016b). Aucun signal optique particulier n'est détecté pour les éprouvettes à base de carbone après irradiation. La quantité optimale d'hématite ou de carbone à introduire dans ces échantillons modèles a été préalablement déterminée par élaboration de deux « nuanciers » en plâtre sur lesquels différentes quantités d'hématite ou de carbone mélangés à du gypse sont appliquées puis irradiées à différentes fluences (voir Figure 16).

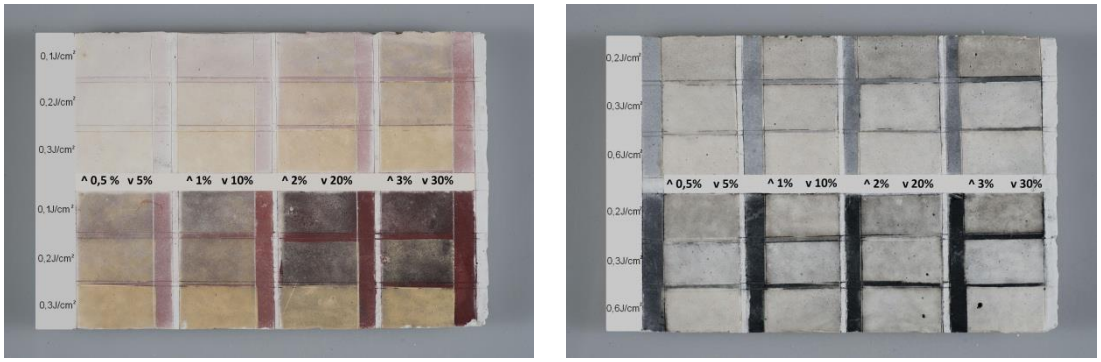


Figure 16 : Nuanciers « hématite » et « carbone » ; les valeurs à gauche correspondent aux différentes fluences utilisées ; les colonnes verticales correspondent à différentes concentrations massiques d'hématite ou de noir de fumée indiquées sur la ligne blanche horizontale au milieu ; les couleurs de références avant irradiation sont visibles à droite de chaque fenêtre irradiée (source : De Oliveira *et al.*, 2016a).

Ces nuanciers mettent en évidence l'existence de deux types de jaune laser différents, non mentionnés précédemment dans la littérature sur le sujet : le « jaune fer », lié à l'hématite et le « jaune carbone », lié aux espèces carbonées. Ils montrent également que, pour le nuancier fer, le jaunissement obtenu dépend de la quantité de composé absorbant et de la fluence, contrairement au nuancier carbone. À faible fluence (0,1 J.cm^{-2}) et concentration élevée d'hématite (>5%), un assombrissement vers le brun-noir est observé sur le nuancier fer, interprété comme étant dû à la formation de magnétite (De Oliveira, 2014a).

D'autres études ont tenté d'analyser les résidus formés lors de l'irradiation laser de salissures ou croûtes noires réelles, soit en travaillant directement sur une pierre encrassée (Potgieter-Vermaak *et al.*, 2005), soit en analysant les particules éjectées lors de l'irradiation (Feely *et al.*, 2000). Des traces de fer ont notamment été détectées à la surface de la pierre

après irradiation ainsi que sur certaines particules éjectées, mais sans plus de précisions sur leur quantité ou sur la nature des phases impliquées. Une étude a également été effectuée sur une croûte noire reconstituée à partir de dépôts particulaires naturels mélangés à du gypse (50:50%$_m$) (De Oliveira *et al.*, 2016b). Dans ce cas, la spectroscopie de réflexion diffuse a permis de montrer que le jaunissement obtenu après irradiation de la croûte était, comme pour les échantillons modèles à base d'hématite, lié à la présence d'une phase de signature optique très proche de la celle de la goethite α-FeOOH. Des analyses de spectrométrie Raman ont été effectuées sur des résidus de ces mêmes poussières (débarrassées du gypse par dissolution-centrifugation) avant et après irradiation laser. Elles ont permis de mettre en évidence la présence ponctuelle de goethite avant et après irradiation. Ces résultats tendent à indiquer que la goethite pourrait être impliquée dans le jaunissement de la surface. Cette hypothèse nécessite cependant une validation par d'autres analyses car la formation de goethite nécessite une étape d'hydratation de type $\alpha\text{-}Fe_2O_3+H_2O \rightarrow 2\ \alpha\text{-}FeOOH$, qui semble peu probable lors de l'irradiation laser. De plus, la signature optique n'est pas une caractéristique univoque : des composés différents peuvent présenter des signatures optiques similaires.

En résumé, l'ensemble des études menées ces deux dernières décades a permis de mettre en évidence la présence de résidus de nettoyage après irradiation de croûtes noires modèles contenant de l'hématite et/ou du carbone. Cependant la nature exacte des résidus – excepté la magnétite qui est noire – n'a pas pu être identifiée avec certitude, et leur lien avec la couleur jaune n'a pas encore été déterminé. Des études sur des encrassements naturels, plus complexes, ont également permis d'avancer sur la compréhension du jaunissement, montrant en particulier que le fer, présent en quantités traces sur les surfaces irradiées, joue probablement un rôle majeur dans la coloration.

c. Diffusion de la lumière par une croûte décolorée

Une autre hypothèse développée par Zafiropulos *et al.* (2003) pour expliquer le jaunissement laser est celle d'une diffusion préférentielle de la lumière sur des restes de salissures non ablatées. Pour des fluences inférieures au seuil d'ablation, les particules les plus absorbantes sont vaporisées sélectivement et laissent à la surface une croûte de gypse translucide décolorée vers des teintes jaunes. Pour modéliser les phénomènes de diffusion de la croûte décolorée, Zafiropulos *et al.* (2003) utilisent un système bicouche : une fine couche absorbante qui modélise la croûte de gypse jaune est recouverte par une fine couche diffusante, qui modélise l'augmentation de la rugosité due à l'apparition de cavités créé par la vaporisation sélective. Il en tire deux modèles physiques : un premier qui utilise uniquement la diffusion de la couche superficielle et un second qui prend en compte la diffusion de la couche superficielle et l'absorption de la couche sous-jacente. Il en conclut que la diffusion seule permet déjà d'approximer de manière correcte le processus de jaunissement. De Oliveira (2014a) indique au contraire que la prise en compte de l'absorption semble absolument nécessaire dans la modélisation de ce type de système, et que les effets diffusifs ne peuvent exister que si des centres absorbeurs sont présents au sein du matériau concerné. Les effets diffusifs ne permettent qu'un renforcement de l'effet jaune.

De manière plus générale, des phénomènes de diffusion – couplés à des phénomènes d'absorption – peuvent moduler la couleur jaune observée. Différents paramètres peuvent influer sur les processus de diffusion : le type d'éclairage, l'angle d'incidence de la lumière,

l'épaisseur des couches, la rugosité de surface, la taille et la concentration des centres diffuseurs (résidus), les indices optiques des matériaux (par exemple, la présence d'un film d'eau sur une pierre après des précipitations) etc.

1.4. Remèdes au jaunissement

Dès l'observation du phénomène de jaunissement, les restaurateurs et scientifiques ont cherché des moyens de remédier à ce phénomène, de manière empirique et sans en connaître la nature exacte. Deux axes ont été explorés : l'atténuation de la coloration jaune après nettoyage et l'optimisation des paramètres laser pour ne pas jaunir.

1.4.1. Atténuer le jaune laser

Pour trouver des moyens d'atténuer la coloration jaune, les restaurateurs et scientifiques ont utilisé leurs observations de terrain couplées à leurs connaissances des différentes techniques d'élimination des colorations indésirables. Ils se sont notamment rendus compte que la couche jaune était parfois « soluble dans l'eau » (Bromblet *et al.*, 2003; Orial, 1995). De cette constatation ont été formulées plusieurs idées: l'utilisation de vapeur avant et/ou après nettoyage laser[12] ou encore l'application de compresses contenant divers agents chimiques, souvent utilisées pour éliminer des taches. Pour certains, une micro-abrasion très douce permet également d'atténuer la coloration jaune[13].

a. Les compresses

Un éclaircissement des teintes jaunes est obtenu dès les années 1995 sur les chantiers de restauration par l'application de compresses à base de cellulose en poudre et eau déminéralisée (Bromblet *et al.*, 2003) (Figure 17). La formulation des compresses va ensuite s'enrichir en intégrant de nouveaux ingrédients dont des argiles (kaolin, attapulgite, sépiolite, vermiculite, montmorillonite), des microsphères de calcite, des microbilles de silice, des adjuvants comme le carboxylméthylcellulose (CMC) ou un rétenteur d'eau polysaccharidique (Vanzan), des gels d'agar sec ou humide, de l'EDTA, des gels d'advectum etc. (De Oliveira, 2014a; Vergès-Belmin *et al.*, 2012).

Figure 17 : Tests de différentes compresses à Chartres, avant et après application ; (source : Rolland, 2012).

[12] Entretien téléphonique avec Lionel Lefèvre, restaurateur de sculptures, 16 février 2017.
[13] Entretien téléphonique avec Anne Liégey, restauratrice de sculptures, 23 février 2017.

Diverses études menées sur l'atténuation du jaune par compresse ont conduit à la mise en évidence de plusieurs mécanismes par lesquels peut s'effectuer l'atténuation de la couleur.

Si des résidus organiques jaunes solubles dans l'eau imprègnent la surface de la pierre, la compresse extrait probablement ces composés par advection ou diffusion, comme lors de l'extraction des sels solubles d'une pierre avec des pâtes de dessalement (Vergès-Belmin *et al.*, 2011).

Le gypse est un composé environ cent fois plus soluble dans l'eau que la calcite : 2,4 $g.L^{-1}$ contre 0,02 $g.L^{-1}$ (Parriaux & Arnould, 2009). Si une couche de gypse épigénique est présente sur la pierre, la compresse peut potentiellement entraîner l'élimination par dissolution de tout ou partie de cette couche, et donc par là même éliminer des résidus de nettoyage laser présents en extrême surface (De Oliveira, 2014a). Parfois, certaines compresses peuvent même entraîner l'arrachement de micro-écailles de pierre (même sur des zones non fragilisées) et de ce fait entraîner une atténuation du jaunissement par altération de l'épiderme (De Oliveira, 2014a).

Enfin, la présence fréquente de résidus de compresses en surface après application a été démontrée par des essais de déjaunissement réalisés à la cathédrale de Chartres (Rolland, 2012), à la basilique Saint-Denis (Vergès-Belmin *et al.*, 2006), et en laboratoire sur des échantillons de croûtes modèles irradiés (De Oliveira, 2014a). Un mouillage au dodécane ou à l'éthanol permet d'éliminer les résidus de compresses mais élimine également l'effet d'éclaircissement dans ce cas-là.

On constate ainsi que l'efficacité apparente des compresses doit être prise en compte avec précaution : il faut toujours vérifier l'absence de résidus, de dissolution ou d'arrachement de matière en surface après application. Les compresses à base de gel d'agar, retirées humides, donnent des résultats prometteurs, qu'il serait intéressant de creuser (Vergès-Belmin *et al.*, 2014b) (Figure 18).

Figure 18 : Application de compresses de gel d'agar pour réduire la coloration jaune à la cathédrale de Chartres (source: De Oliveira, 2014a).

b. La lumière UV

Une découverte fortuite au Centre Interdisciplinaire de Conservation et Restauration (CICRP)[14] dans le cadre du stage de master de Amandine Bellet a montré que l'exposition pendant plusieurs dizaines d'heures à une lumière UV-B (313 nm) de plaquettes de plâtres salies avec un mélange gypse-suie puis nettoyées au laser 1064 nm permet d'atténuer

[14] CICRP, Belle-de-Mai, 21 rue Guibal, 13003 Marseille, France

significativement la coloration jaune (Bellet, 2011). La lumière UV est produite dans une chambre de vieillissement artificiel avec une température et une humidité relative contrôlée.

Partant de ce constat, De Oliveira *et al.* (2015) ont reproduit des expériences similaires (Figure 19) qui ont permis l'établissement d'une fonction dose-réponse qui représente les variations de la coordonnée chromatique b^* en fonction de la fluence cumulative (ou du temps d'exposition aux UV). Cette fonction montre que la valeur de la coordonnée b^* diminue linéairement avec la fluence (ce qui correspond à une atténuation de la couleur jaune) jusqu'à ce qu'une certaine fluence soit atteinte (ou au bout d'un certain temps, environ 60 heures). A partir de là, la valeur de b^* devient stable et la couleur n'est plus atténuée. L'explication de ce phénomène d'atténuation n'est pas encore connue : il est supposé que la coloration jaune créée par l'irradiation laser à 1064 nm des salissures carbonées contient une fraction organique (déjà présente dans la salissure ou néoformée par irradiation laser) qui est détruite par des procédés photochimiques caractéristiques du mode d'action de la lumière UV (De Oliveira *et al.*, 2015).

Figure 19 : Croûte noire modèle à base de noir de fumée sur plâtre; à gauche : non irradié, à droite : irradié au laser à 1064 nm, au milieu : irradié à 1064 nm puis exposé à la lumière UV ; (source : De Oliveira *et al.*, 2015).

1.4.2. Ne pas produire le jaune laser

Des recherches approfondies ont été menées, en Italie et en Grèce (Pouli *et al.*, 2012; Siano *et al.*, 2012), pour optimiser les paramètres laser afin de ne pas obtenir de jaunissement après nettoyage. Deux paramètres se sont révélés déterminants : la durée d'impulsion τ et la longueur d'onde λ.

a. Jouer sur la durée d'impulsion τ

Dès la fin des années 1990, des études sont menées sur l'impact de la durée d'impulsion sur le nettoyage laser (Siano *et al.*, 1997). A l'époque, les scientifiques utilisent deux modes: le mode continu ou free-running ($0{,}1 < \tau < 1$ ms) et le mode Q-Switched ($4 < \tau < 15$ ns). Siano et al développent de nouveaux lasers Nd:YAG à durée d'impulsion intermédiaire qui varie entre ces deux extrêmes. Les lasers LQS (Long Q-Switched) présentent une durée d'impulsion de plusieurs dizaines à centaines de nanosecondes tandis que les SFR (Short Free Running) ont une durée d'impulsion de plusieurs dizaines à centaines de microsecondes. L'idée est d'obtenir des processus d'ablation intermédiaires entre ceux du laser QS nanoseconde (effets mécaniques très importants) et ceux du laser continu (effets thermiques très importants), tout en restant dans le régime de confinement thermique (Fotakis, 2007b), c'est-à-dire en ne chauffant qu'un petit volume de matière à chaque tir. Dans de nombreux cas, les lasers LQS et surtout SFR (20-150 µs) permettent d'obtenir des résultats moins jaunes, avec cependant une vitesse de nettoyage très réduite par rapport à celle des lasers traditionnels QS (Siano *et al.*, 2012) (Figure 20). Le laser SFR peut également induire une coloration grise de la surface dans certains cas (Siano & Salimbeni, 2010).

Des essais de nettoyage laser en mode LQS et SFR à la cathédrale de Chartres ont montré que le mode SFR conduit à une teinte moins jaune et plus sombre que celles

obtenues avec les modes QS ou LQS (qui présentent des couleurs semblables) (Vergès-Belmin *et al.*, 2015). Les mêmes conclusions sont obtenues par traitement laser d'éprouvettes de croûtes modèles à base de noir de fumée ou reconstituées à partir de poussières naturelles dans le cadre du projet JAPILA (De Oliveira, 2014a). A contrario, la couleur des croûtes modèles à base d'hématite reste identique quelle que soit la durée d'impulsion utilisée.

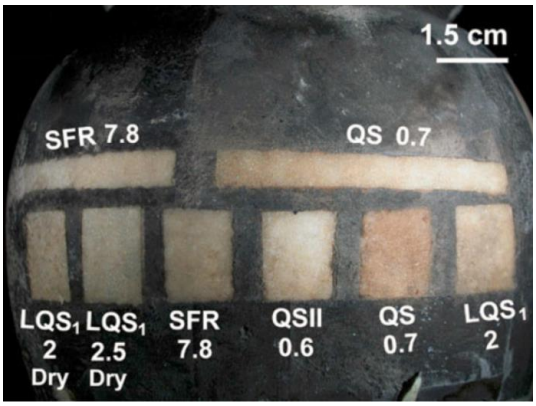


Figure 20 : Nettoyage comparatif d'une balustrade encrassée avec différents temps d'impulsions et différentes fluences ; les chiffres indiquent la fluence utilisée ;
dry = nettoyage à sec (source : Siano *et al.*, 2012).

b. Jouer sur la longueur d'onde

Dès le début de l'utilisation des lasers Nd:YAG QS 1064 nm pour le nettoyage des salissures, la possibilité d'utiliser les harmoniques (c'est-à-dire les longueurs d'onde 532, 355 et 266 nm) est exploitée pour améliorer le nettoyage de la pierre, du marbre, du plâtre etc. Au début des années 2000, de nombreuses équipes se rendent compte que l'utilisation des harmoniques permet d'obtenir des résultats de nettoyage moins jaunes (Klein *et al.*, 2001) ou d'atténuer une coloration jaune déjà présente (Potgieter-Vermaak *et al.*, 2005).

Une étude sur du marbre de Carrare sali avec un mélange ternaire gypse-hématite-graphite montre que l'irradiation à 355 nm conduit à un résultat moins jaune que celle à 1064 nm (Klein *et al.*, 2001). Après traitement laser à 355 nm, la surface du marbre est recouverte de nano-résidus, comme pour l'irradiation à 1064 nm, à la seule différence que ces nanostructures ne contiennent pas de fer et sont de même composition chimique que le marbre. Cela confirme l'hypothèse que la coloration plus ou moins jaune de la surface semble liée à la présence de fer en surface après irradiation laser.

Une autre étude montre que la fraction organique jaune provenant des croûtes noires, insensible à l'irradiation laser à 1064 nm, semble détruite par irradiation laser à 355 nm, ce qui serait la conséquence d'une interaction photochimique ou d'un processus d'ablation (Gavino *et al.*, 2005). Ces études tendent à montrer que l'irradiation UV permet d'une part d'éviter la création de résidus contenant du fer à la surface du substrat et d'autre part d'éliminer les espèces organiques jaunes provenant de la salissure présentes à la surface.

Cependant dans certains cas, l'utilisation des harmoniques se révèle inefficace et induit d'autres effets secondaires inesthétiques. Par exemple le nettoyage laser à 355 nm, souvent rapide sur de fines couches de salissures peu indurées ou des recouvrements biologiques (Marakis *et al.*, 2003), est moins adapté au nettoyage des croûtes noires épaisses et indurées et conduit dans ce cas-là à des surfaces irrégulières après nettoyage (Fotakis, 2007c). De plus, l'irradiation à 355 nm peut induire une coloration grise, observée notamment sur des échantillons de marbre encrassés (Pouli *et al.*, 2016).

Depuis les années 2000, des études menées par le laboratoire IESL-FORTH sur l'utilisation combinée des longueurs d'onde 1064 nm et 355 nm ont conduit au développement et au dépôt d'un brevet relatif à une nouvelle solution laser hybride, capable d'émettre

simultanément ou successivement les harmoniques 1064 et 355 nm en différentes proportions. Des tests effectués sur des plaquettes de plâtre salies avec du charbon, des objets en plâtre et marbre naturellement encrassés montrent que l'irradiation combinée 1064+355 nm conduit à un résultat très satisfaisant, moins jaune que celui obtenu par irradiation à 1064 nm, tout en préservant l'épiderme à l'échelle microscopique et en réalisant un nettoyage complet et homogène (Figure 21). Ces études montrent également que l'utilisation successive des harmoniques 1064 et 355 nm est moins efficace que leur utilisation simultanée sur le marbre (Pouli *et al.*, 2016). Cette nouvelle technologie a notamment été utilisée avec succès pour le nettoyage de la frise du Parthénon entre 2002 et 2005, puis pour des sculptures du Parthénon, de l'Erechtheion et du temple d'Athéna Nikè et plus récemment en 2014 sur les Caryatides du musée de l'Acropole.

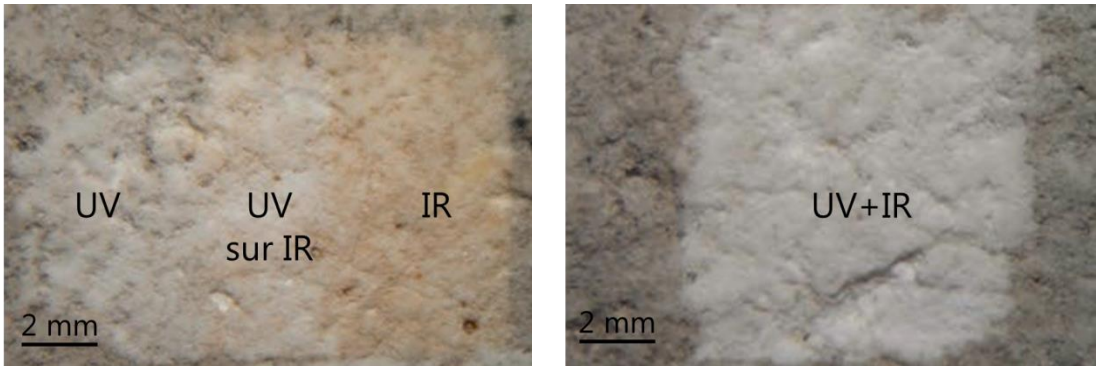


Figure 21 : Nettoyage séquentiel IR puis UV (à gauche) et synchrone (à droite) de plâtre encrassé (source : Pouli *et al.*, 2016).

Parallèlement à ces études dont le but était essentiellement de déterminer les paramètres adéquats du laser hybride pour obtenir le nettoyage optimal de différents substrats, une étude mécanistique a été menée pour tenter de comprendre l'origine des différences de coloration obtenues en fonction des longueurs d'onde (Zafiropulos *et al.*, 2005). On sait que l'ablation à 1064 nm est généralement régie par des processus de vaporisation sélective et d'explosion thermique ou spallation. A 355 nm, il n'y a pas de vaporisation sélective des particules car elles ne sont pas plus absorbantes que le gypse. L'ablation s'effectue alors essentiellement par spallation ou explosion thermique. Des phénomènes chimiques peuvent également être impliqués si de la matière organique est présente.

Le développement d'un laser hybride 1064+532 nm qui semble très prometteur pour éliminer les colonisations biologiques des œuvres en pierre est en train d'être exploré par les mêmes équipes (Pouli *et al.*, 2016).

Plusieurs solutions empiriques ont été développées pour remédier au jaunissement laser. La coloration jaune peut être atténuée par application de compresses ou par exposition à un rayonnement UV. Par ailleurs, l'utilisation de laser (1) de durée d'impulsion τ d'environ 10 à 100 µs (SFR) ou (2) de longueur d'onde 532 et 355 nm ou encore (3) émettant simultanément à 1064 nm et 355 nm (hybride) permet l'élimination de certains encrassements en produisant des teintes moins jaunes que celles fréquemment obtenues après un nettoyage traditionnel au laser 1064 nm QS ($\tau \approx 10$ ns).

1.5. Objectifs de l'étude

Cette synthèse bibliographique a permis d'une part de présenter l'état des connaissances actuelles concernant l'effet jaune et d'autre part d'identifier les connaissances encore manquantes pour comprendre pleinement le phénomène.

Le processus de jaunissement a beaucoup été investigué à partir d'éprouvettes de croûtes noires *synthétiques*, élaborées à partir de mélanges de gypse, d'hématite, de carbone, de dépôts poussiéreux etc. Ces échantillons sont plus simples à étudier que les encrassements naturels et permettent l'examen des produits de l'irradiation laser en s'affranchissant de toute contribution de couches sous-jacentes. Leur étude a notamment permis de montrer que de l'hématite incorporée dans une croûte synthétique conduit à un jaunissement du substrat, et que ce jaunissement est lié à la présence de résidus contenant du fer après irradiation. La très faible concentration et la petite taille des résidus mis en évidence a cependant empêché jusqu'à présent leur identification exacte. Un des objectifs de notre étude sera donc d'identifier précisément la nature chimique et structurale de ces résidus d'irradiation.

Par ailleurs, de nombreuses études ont été menées sur la caractérisation physico-chimique de croûtes noires naturelles. Cependant les composés contenant du fer présents dans les encrassements et donc susceptibles de contribuer au jaunissement ont été très peu caractérisés. De même, les transformations induites par le laser sur ces composés et plus généralement sur la croûte noire ne sont pas encore bien connues. Il apparaît donc nécessaire de caractériser ce type de constituants et d'étudier les effets de l'irradiation laser sur la croûte noire naturelle en examinant la présence éventuelle de résidus.

Nous avons également vu que divers traitements de remédiation, comme l'utilisation de rayonnement UV, peuvent être utilisés pour réduire l'effet jaune. Le lien existant entre irradiation UV et atténuation de la coloration jaune est cependant encore peu compris. Des expériences supplémentaires avec différents types d'encrassement seraient donc utiles à mener pour enrichir les connaissances encore éparses sur le sujet.

Ainsi les objectifs de cette étude sont multiples. Dans un premier temps, nous approfondirons l'étude des croûtes modèles à base d'hématite en identifiant la nature exacte des résidus d'irradiation. Pour ce faire une méthodologie multi-échelle incluant de la microscopie, des analyses chimiques et structurales et une étude approfondie de la couleur sera utilisée. Dans un second temps, la méthodologie sera appliquée à la caractérisation fine d'une croûte noire naturelle (provenant de la basilique Saint-Denis) afin d'identifier les composés – en particulier ceux contenant du fer – susceptibles de réagir avec le rayonnement laser. Par ailleurs des éprouvettes de croûtes noires synthétiques reconstituées à partir de broyat de croûte noire naturelle seront également étudiées pour examiner la présence éventuelle de résidus d'irradiation et les caractériser. Une étude de cas sera effectuée en parallèle sur le portail des Valois de la basilique Saint-Denis, qui présente différentes colorations liées à l'emploi de différentes techniques de nettoyage dont le laser. Cette étude de cas permettra d'ancrer la recherche dans la réalité du monde de la conservation des monuments historiques. Enfin le dernier volet de notre étude sera consacré à des essais d'atténuation de l'effet jaune par utilisation de rayonnements UV.

Chapitre 2
Méthodologie, échantillons et techniques analytiques

Chapitre 2. Méthodologie, échantillons et techniques analytiques

Ce deuxième chapitre est consacré à la méthodologie développée dans cette étude à partir de l'élaboration des échantillons jusqu'aux techniques analytiques utilisées pour les caractériser. Ce chapitre est divisé en six parties. La première partie expose un résumé succinct de la méthodologie analytique. La seconde partie présente les méthodes de préparation des échantillons incluant l'élaboration des croûtes noires synthétiques (modèles et reconstituées) et les méthodes de mises en forme de la croûte noire naturelle de la basilique Saint-Denis. Le protocole et les paramètres d'irradiation laser utilisés pour produire le jaunissement des échantillons sera ensuite détaillé dans la troisième partie. La quatrième partie décrit le panel de techniques expérimentales utilisé pour caractériser les échantillons avant et après irradiation. La cinquième partie présente la méthodologie spécifique à l'étude de cas sur le portail des Valois. Enfin la sixième partie développe les modalités des essais de remédiation au jaunissement par utilisation de rayonnements UV.

2.1. Méthodologie analytique

Les objectifs de l'étude, définis à l'issue de la revue bibliographique sont principalement d'identifier la morphologie et la nature chimique et structurale des produits de l'irradiation laser de croûtes noires synthétiques modèles à base d'hématite ou reconstituées à partir de croûte noire naturelle. L'analyse de la nature de ces phases néoformées est menée soit directement à la surface de l'éprouvette irradiée, soit en étudiant les particules ablatées pendant l'irradiation, et les informations obtenues sont comparées entre elles et avec celles obtenues pour des composés de références (Figure 22). La stratégie analytique consiste en une approche multi-échelle et multi techniques (Figure 23). Les propriétés telles que la couleur, la morphologie et la nature chimique et structurale des échantillons sont caractérisées avec un panel de techniques complémentaires.

Pour enrichir les connaissances sur la nature des encrassements naturels et déterminer la nature des composés susceptibles de réagir avec le rayonnement laser, la croûte noire naturelle utilisée dans la confection des croûtes synthétiques reconstituées est aussi caractérisée directement par différentes techniques analytiques avant et après irradiation (Figure 24).

La couleur est caractérisée visuellement, par colorimétrie et spectroscopie de réflexion diffuse. La morphologie des échantillons est observée par microscopie optique et électronique (à balayage et à transmission). La nature chimique et structurale des différents composés est principalement étudiée par des techniques de spectroscopie, avec des sondes analytiques de différentes natures (rayonnements micro-ondes, visibles, X et électrons) et tailles (macroscopique à nanoscopique). Une distinction entre échelles macroscopique, microscopique et nanoscopique est utilisée dans la suite pour structurer simplement les résultats mais il existe en réalité une continuité entre les différentes échelles et la plupart des techniques permettent souvent d'obtenir des informations sur plusieurs échelles simultanément.

A l'échelle macroscopique, la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) est utilisée pour quantifier la composition chimique élémentaire. Des analyses structurales sont effectuées par spectroscopie de résonance magnétique électronique (RME) et diffraction des rayons X (DRX) pour d'une part mettre en évidence et caractériser certains composés magnétiques et d'autre part étudier la cristallinité des

échantillons. Dans le cas d'échantillons hétérogènes à l'échelle microscopique ou nanoscopique, ces analyses permettent d'obtenir des informations moyennées à l'échelle caractéristique des différentes sondes utilisées.

A l'échelle microscopique, les microscopies optique (MO) et électronique à balayage (MEB) sont utilisées pour observer la morphologie des échantillons, couplées pour la première à des analyses en spectrométrie Raman qui permettent l'identification ponctuelle de certains composés et pour la deuxième à la spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX) qui permet l'analyse locale de la composition chimique élémentaire. La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) complète la caractérisation structurale en apportant des informations sur la valence et la géométrie locale du fer dans les échantillons avant et après irradiation. Cependant la sonde micrométrique est encore trop grande par rapport à la taille de certaines structures mises en évidence. L'utilisation de techniques spécifiques à l'échelle nanométrique s'est donc avérée nécessaire.

A l'échelle nanométrique, la microscopie électronique à transmission (MET) est utilisée pour décrire la morphologie des échantillons, couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX) et la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) qui permettent d'obtenir d'une part la composition chimique élémentaire et d'autre part des informations structurales. La diffraction électronique est également employée pour étudier la cristallinité des nano-composés. Il faut souligner le fait que les analyses à l'échelle nanométrique ne peuvent en aucun cas être effectuées sans caractérisation préalable aux échelles macro- et microscopique qui permettent en particulier de localiser les zones d'intérêt de manière pertinente.

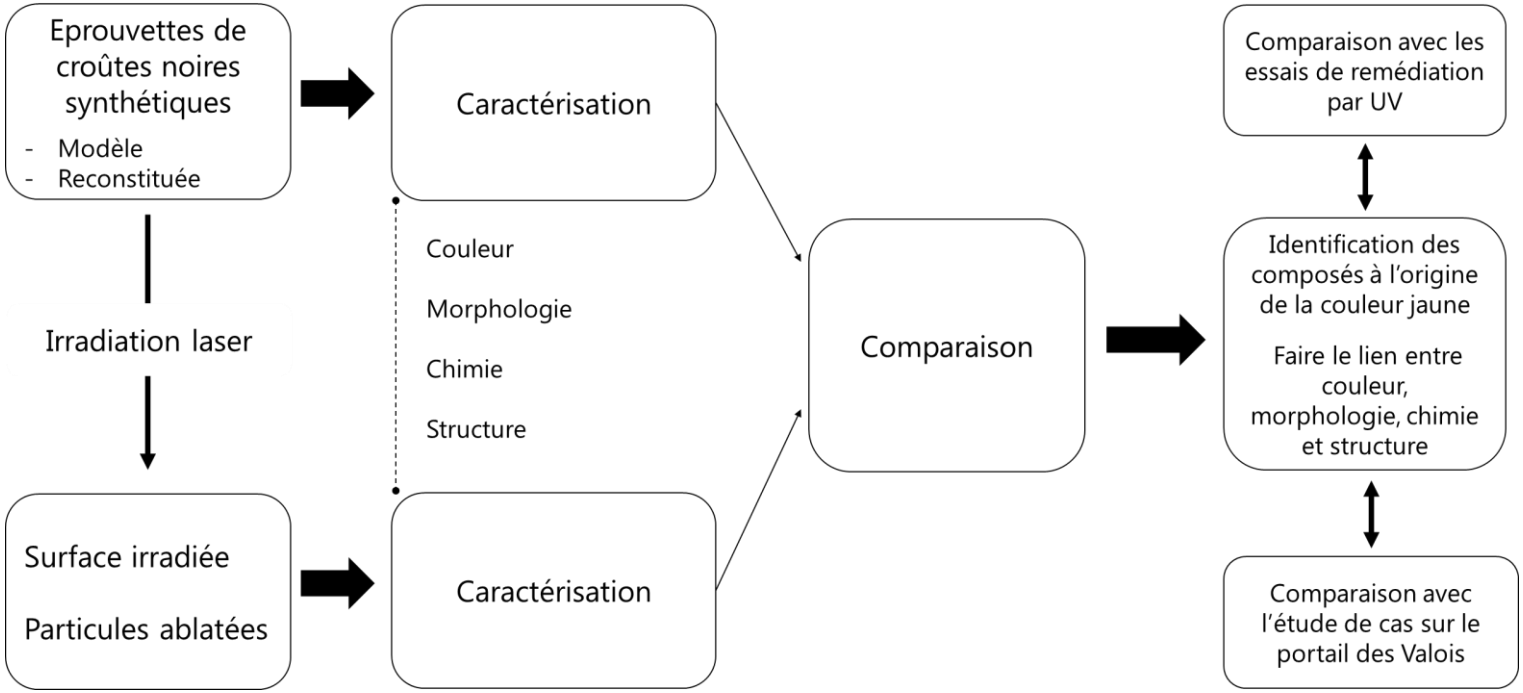


Figure 22 : Méthodologie générale de l'étude.

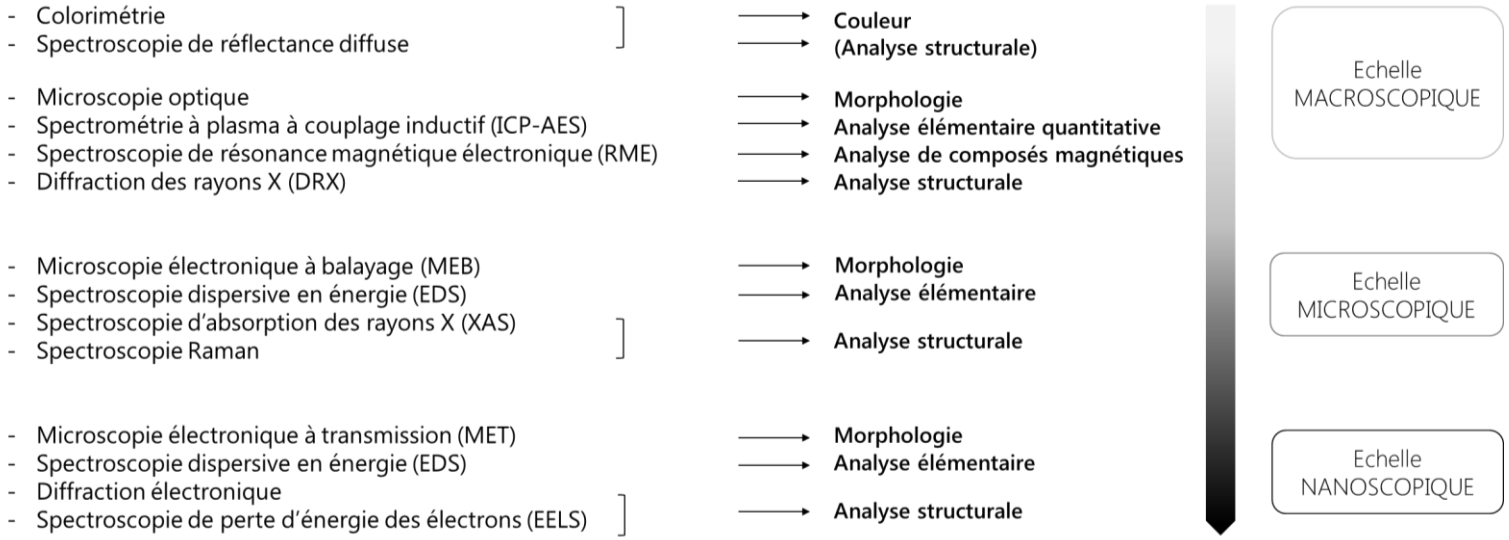


Figure 23 : Ensemble des techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des échantillons.

Figure 24 : Méthodologie spécifique à l'étude de la croûte noire naturelle.

2.2. Élaboration des croûtes noires synthétiques

Deux types d'éprouvettes sont élaborés en laboratoire suivant le protocole développé par De Oliveira *et al.* (2016a) : des **croûtes noires modèles** réalisées à partir de mélanges de gypse et hématite α-Fe_2O_3 et des **croûtes noires reconstituées** à partir d'échantillons de croûte noire naturelle. Les éprouvettes se présentent sous la forme de plaquettes de plâtre synthétique pur recouvertes d'un encrassement synthétique (Figure 25).

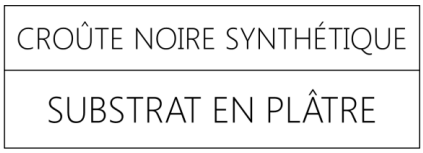


Figure 25 : Schéma d'une éprouvette de croûte noire synthétique.

Ces échantillons modélisent de manière simplifiée une pierre encrassée. Ils permettent de s'affranchir de la présence de couches jaunes préexistantes ou d'impuretés dans le substrat et donc de focaliser l'étude uniquement sur les produits de l'interaction entre le laser et la croûte noire. Dans la suite, le terme « croûte noire synthétique » sera fréquemment utilisé pour désigner l'ensemble de l'éprouvette, c'est-à-dire incluant le substrat et l'encrassement synthétique. Le protocole de synthèse comporte trois étapes principales décrites ci-après.

2.2.1. Préparation du substrat en plâtre

Le substrat en plâtre est élaboré par hydratation (gâchage) de sulfate de calcium hémi-hydraté $CaSO_4.0.5H_2O$ Aldrich 97% avec de l'eau distillée en proportions équi-massiques (30:30g pour 5 éprouvettes de taille standard). Le mélange est ensuite coulé sur un ensemble de lames de verre puis lissé avec une règle.

Remarque : les dimensions des lames de verre sont ajustables et permettent de produire des plaquettes de différentes tailles. La majorité des plaquettes ont la taille standard 7x3x0,2 cm.

2.2.2. Préparation de la croûte noire synthétique

La croûte noire synthétique est ensuite préparée à partir d'un mélange de sulfate de calcium hémi-hydraté Aldrich 97% et d'hématite α-Fe_2O_3 ou de croûte noire naturelle broyée en poudre en proportions variables exprimées en poids. (Tableau 5). La croûte noire a été prélevée sur les voûtes d'une arche en pierre calcaire, située sur une terrasse en hauteur de la façade occidentale de la Basilique.

Tableau 5 : Matériel utilisé pour la confection des croûtes noires synthétiques ; la croûte noire naturelle a été prélevée en 2001 en partie haute de la Basilique.

Type	Composé	Provenance	Couleur	Forme	Traitement	Proportions
Modèle	hématite	Carlo Erba (99%)	rouge foncé	poudre	aucun	1, 30 $\%_m$
Reconstituée	croûte noire	Basilique Saint-Denis	gris foncé	morceaux centimétriques	broyage et tamisage (100 µm)	80 $\%_m$

Ces proportions sont choisies pour diverses raisons. Pour l'hématite, 1$\%_m$ représente l'ordre de grandeur de la quantité de fer présent dans une croûte noire naturelle (Ruffolo *et al.*, 2015). En outre, De Oliveira (2014a) a montré en étudiant des croûtes modèles contenant 0,5 à 30$\%_m$ d'hématite, que plus la croûte modèle est riche en hématite, plus le jaunissement après irradiation laser est intense. En supposant qu'un jaunissement plus intense est lié à une quantité plus importante de matière jaune, nous avons choisi d'élaborer des croûtes modèles enrichies en hématite (30$\%_m$) pour générer plus de matériel d'étude. Concernant la croûte noire naturelle de la basilique Saint-Denis, l'objectif est d'introduire la quantité maximale de croûte naturelle dans la croûte noire reconstituée. L'ajout d'une petite quantité d'hémihydrate de calcium est cependant nécessaire pour assurer la cohésion et l'induration de la croûte reconstituée sur le substrat en plâtre. Les proportions croûte naturelle: hémihydrate (80:20) se sont révélées satisfaisantes.

2.2.3. Application de la croûte synthétique sur le substrat

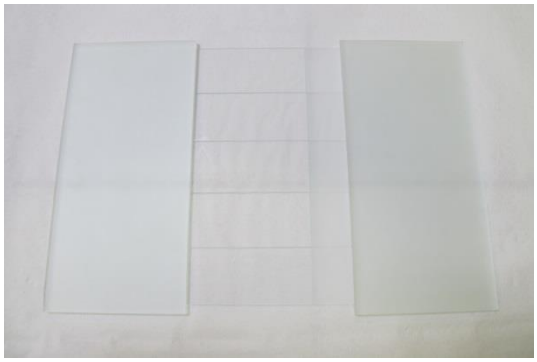
Le mélange est ensuite appliqué de deux manières sur le substrat, permettant d'obtenir des croûtes noires synthétiques fines et épaisses.

a. Croûtes fines

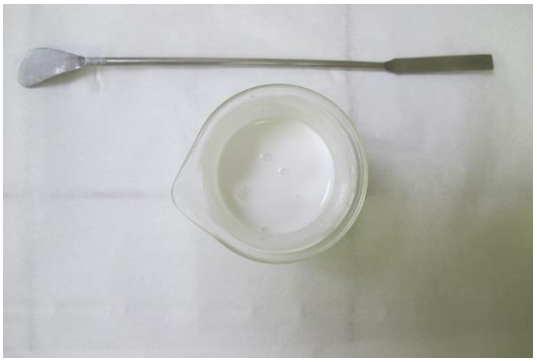
Le mélange de poudres est lissé au doigt sur les plaquettes de plâtre après séchage. L'ensemble est ensuite humidifié avec un brumisateur (trois sprays = environ 80 mg d'eau), ce qui permet la transformation de l'hémihydrate en gypse. Une fine couche d'encrassement, lisse et semi-indurée est obtenue (épaisseur < 1 mm). Ces échantillons sont qualifiés de « croûtes fines » ou « salissures fines » dans la suite.

b. Croûtes épaisses

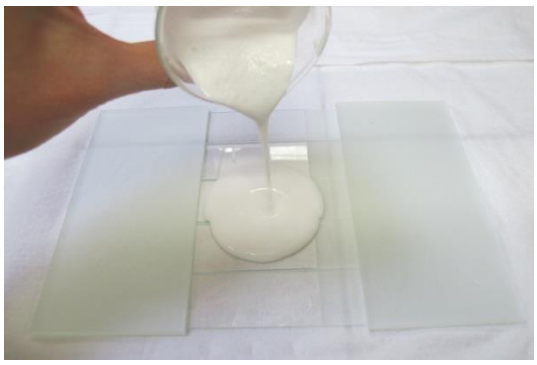
Le mélange de poudres est saupoudré sur les plaquettes encore humides (pendant la prise du plâtre) à travers un tamis grossier (maille ~ 0,5 mm). L'eau présente dans la plaquette imprègne la matière saupoudrée et conduit à la formation d'une croûte indurée par la cristallisation de gypse (épaisseur ~ 1-3 mm), de rugosité et de morphologie très similaires à celles d'une croûte noire réelle dendritique. Ces échantillons seront qualifiés de « croûtes épaisses » ou « salissures épaisses ». Le substrat encore humide est ensuite subdivisé en plaquettes à l'aide d'une lame de rasoir ou d'un scalpel. Les éprouvettes sèchent finalement à l'air pendant au moins 24 heures (Figure 26).



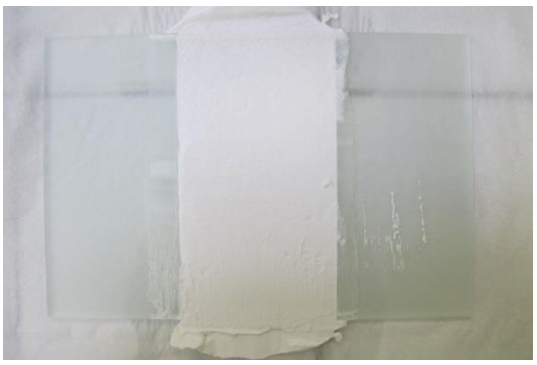
Mise en place des lames de verre



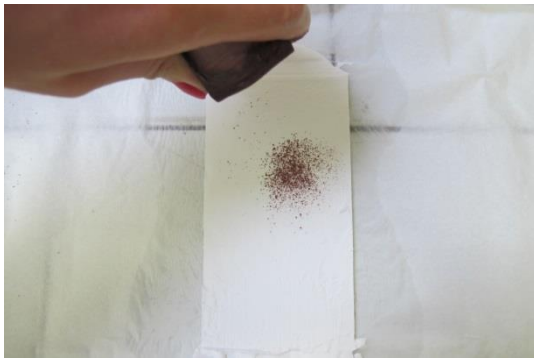
Mélange d'hémihydrate et d'eau distillée



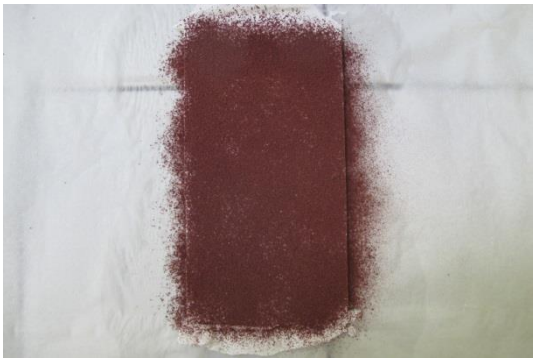
Coulage du plâtre sur les lames de verres



Lissage du plâtre

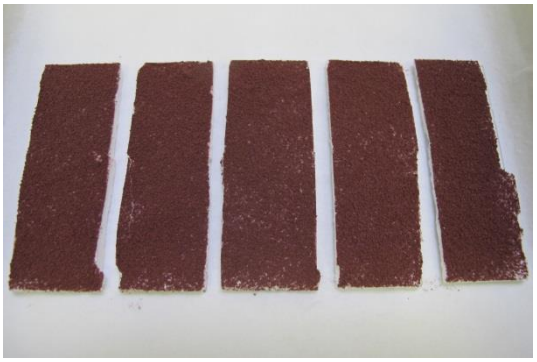


Saupoudrage de la croûte modèle sur le plâtre encore humide



Après saupoudrage
(ici croûte modèle à 30% d'hématite)

Séparation des éprouvettes à la lame de rasoir



Séchage à l'air de la série d'éprouvettes de croûtes modèles épaisses

Figure 26 : Protocole de réalisation d'une éprouvette de croûte modèle épaisse à base d'hématite (30%$_m$).

2.2.4. Croûte noire naturelle : mises en forme spécifiques

Pour caractériser la croûte noire naturelle provenant de la basilique Saint-Denis qui est utilisée dans la confection des croûtes reconstituées, plusieurs modes de préparation sont utilisés (Tableau 6).

Tableau 6 : Différents modes de préparation de la croûte noire naturelle.

Préparations	Mise en œuvre
Fragment	Un morceau de croûte noire est poncé sur un disque abrasif en carbure de silicium 1200, correspondant à une taille d'abrasif de 14 µm
Inclus en résine (coupe transverse)	Un morceau de croûte noire est inclus dans une résine ARALDITE 2020. Le bloc est ensuite poli manuellement à l'aide de disques abrasifs en carbure de silicium 800 puis 1200 correspondant à des tailles d'abrasifs de 22 et 14 µm puis de disques en feutre recouverts de suspension diamantée abrasive (taille d'abrasif : 1 µm)
Poudre	La croûte noire est réduite en poudre par broyage dans un mortier en agate puis tamisée à 100 µm
Fraction magnétique	De la poudre de croûte noire tamisée à 40 ou 100 µm est mise en suspension dans de l'eau distillée. Un aimant NdBFe est ensuite placé à proximité et les particules magnétiques sont collectées avec une pipette en plastique puis déposées sur un scotch carbone.
Pastille	De la poudre de croûte noire tamisée à 100 µm est pressée sous forme de pastille de taille 8 mm

2.3. Irradiation laser

Les échantillons sont irradiés au laser Nd:YAG Q-Switched 1064nm NL00 du lasériste français Thomson BMI. Ce laser est celui qui a été utilisé lors du Tour de France Laser dans les années 1990 évoqué au chapitre 1. Il s'agit d'un laser à bras articulé (7 miroirs) dont la pièce à main est équipée d'une lentille convergente (de focale 70 cm) permettant de faire varier la fluence.

2.3.1. Calibration de la fluence

Le laser BMI est calibré régulièrement en mesurant l'aire S du faisceau laser sur du papier thermique (ZAP-IT de chez Edmund Optics) à différentes distances d. L'aire du faisceau est déterminée sous loupe binoculaire par mesure directe avec le logiciel de la loupe. A chaque distance, trois tirs sont effectués pour obtenir une moyenne de trois surfaces et un écart-type. Les distances sont mesurées avec un double-décimètre. La mesure de l'énergie E avec un puissancemètre GENTEC UP19K-30H-VR permet ensuite d'établir une courbe de calibration de la fluence F en fonction de la distance d à la lentille avec l'équation (8).

$$F(d) = \frac{E}{S(d)}. \qquad (8)$$

Cette courbe peut ensuite être approximée par une fonction lorentzienne qui permet d'obtenir les distances correspondant aux fluences souhaitées (Figure 27).

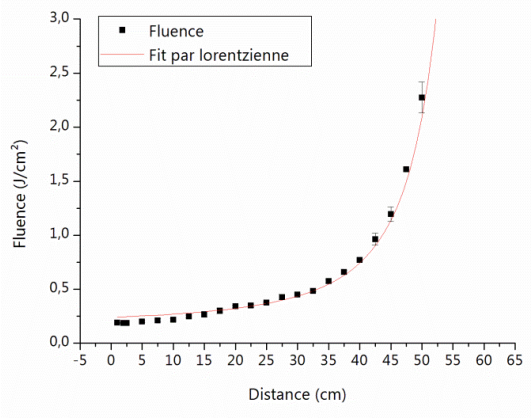


Figure 27 : Courbe de calibration de la fluence en fonction de la distance de travail (1064 nm).

2.3.2. Détermination des seuils d'ablation et de décoloration

L'irradiation laser est principalement effectuée pour ablater les croûtes synthétiques et obtenir un jaunissement du substrat en plâtre. Dans le cas des croûtes synthétiques épaisses, elle est également utilisée pour produire des croûtes décolorées à faible fluence (non ablatées).

Les seuils d'ablation des croûtes synthétiques sont déterminés en effectuant une étude paramétrique dont les résultats sont présentés dans le chapitre 4. Les fluences utilisées pour décolorer les croûtes épaisses sont quant à elle déterminées par des essais préalables sur des éprouvettes cobayes. Le Tableau 7 résume les valeurs de seuils obtenues.

Tableau 7 : Seuils de décoloration et d'ablation des croûtes synthétiques à 1064 nm ; N.D. = non déterminé.

Type d'échantillon		**Fluence de décoloration ($J.cm^{-2}$)**	**Seuil d'ablation de l'encrassement ($J.cm^{-2}$)**	**Seuil d'ablation du substrat ($J.cm^{-2}$)**
Substrat de plâtre	Fin	-	-	1,1
	Epais	-	-	
Croûte modèle 1%	Fin	-	0,3	0,9
	Epais	0,2	>2	N.D.
Croûte modèle 30%	Fin	-	0,2	0,9
	Epais	0,2	0,5	1,1
Croûte reconstituée 80%	Fin	-	0,3	0,9
	Epais	0,2	0,5	1,1

2.3.3. Paramètres d'irradiation

En tenant compte des différents seuils d'ablation, les paramètres du laser utilisés pour produire le jaunissement le plus intense sur les éprouvettes de croûtes synthétiques sont résumés dans le Tableau 8.

2.3.4. Protocole d'irradiation

La surface de l'échantillon est préalablement humidifiée avec un brumisateur (un à trois sprays). Une zone d'irradiation de taille ajustable est délimitée avec une feuille de papier blanche posée sur la surface, qui cache le reste de l'échantillon (Figure 28). L'échantillon est ensuite irradié en effectuant des mouvements de balayage circulaires avec la pièce à main.

Tableau 8 : Paramètres d'irradiation utilisés à 1064 nm pour les croûtes synthétiques.

Paramètre	Unités	Intervalle de valeurs utilisées
Puissance moyenne	W	2-4
Energie d'un pulse	mJ	Plusieurs centaines
Fluence de décoloration	$J.cm^{-2}$	Autour de 0,2
Fenêtre d'ablation	$J.cm^{-2}$	0,2 – 0,9 (fine) 0,5 – 0,9 (épaisse)
Durée d'irradiation	$min.cm^{-2}$	0,5 - 1
Fréquence de tir	Hz	10
Nombre d'impulsions	-	300 à 1000
Humidification préalable	-	Oui

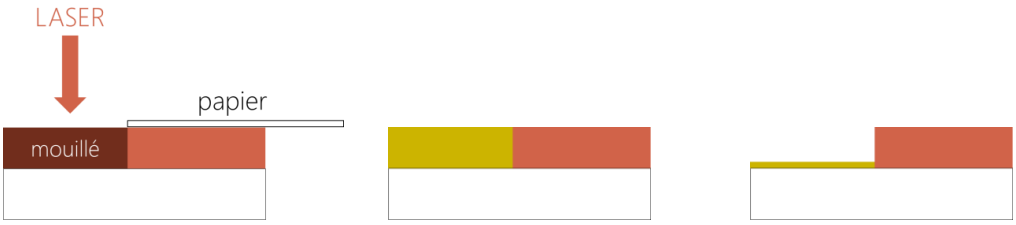


Figure 28 : Protocole d'irradiation – exemple d'une croûte modèle épaisse ; gauche : schéma du protocole expérimental ; milieu : schéma après irradiation sans ablation à faible fluence (décoloration) ; droite : schéma après irradiation avec ablation.

2.3.5. Mise en forme des échantillons

a. Grattage de poudre au scalpel

L'extrême surface des éprouvettes de croûtes synthétiques, avant et après irradiation, est délicatement grattée avec un scalpel, pour obtenir une poudre, plus facilement analysable que l'éprouvette en volume (Figure 29).

b. Collecte des particules éjectées

Lors de l'irradiation laser des échantillons, de la matière est ablatée sous forme de vapeur et de particules qui s'échappent dans un panache de fumée. Cette matière ablatée est plus importante dans le cas des croûtes épaisses. Par conséquent, lors de l'irradiation des croûtes épaisses modèles ou reconstituées, une lame de verre et des pastilles de scotchs carbone sont placées à côté de l'éprouvette (à environ 1 cm), pour collecter une partie des particules ablatées (Figure 30). Cette technique nous a été présentée par J.M. Jouvard et L. Lavisse du laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB)[15].

[15] ICB, Site du Creusot, 12 rue de la Fonderie, F-71200 Le Creusot, France

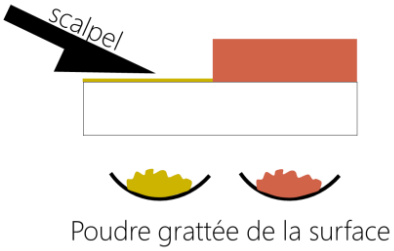


Figure 29 : Schéma du grattage de poudre au scalpel.

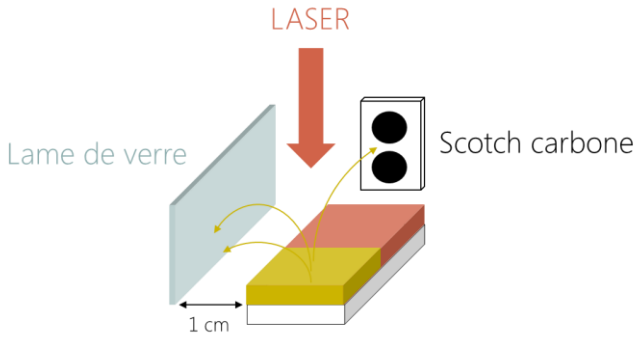


Figure 30 : Collecte des particules ablatées lors de l'irradiation laser.

2.3.6. Irradiation de la croûte noire naturelle

Des essais d'irradiation laser sont également menés sur la croûte noire naturelle mise sous forme de poudre, de pastille, de coupe transversale (inclus en résine) ainsi que sur la fraction magnétique avec une fluence variant autour de 0,2 J.cm^{-2}. Les autres paramètres d'irradiation utilisés sont identiques à ceux du Tableau 8 (p. 68).

Dans le cas de la pastille et de la coupe transversale, le protocole d'irradiation est le même que celui utilisé pour les éprouvettes de croûtes synthétiques. Dans le cas de la poudre et de la fraction magnétique, l'irradiation laser est menée directement sur les échantillons après humidification, sans marquer de limite de démarcation nette à l'aide d'un papier (Figure 31).

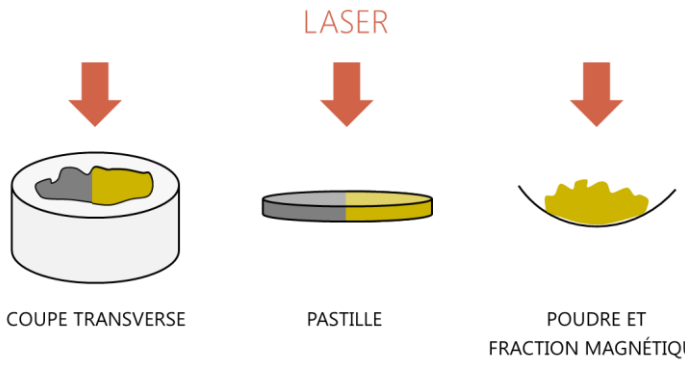


Figure 31 : Protocole d'irradiation de la croûte noire naturelle de la basilique Saint-Denis mise sous différentes formes.

2.4. Techniques analytiques

2.4.1. Mesure de la couleur

La caractérisation de la couleur est un enjeu majeur dans l'étude d'une altération chromatique telle que le jaunissement. Il existe deux types d'appareils de mesure de la couleur (Dupont & Steen, 2004; Dupuis, 2004) :

- *Le colorimètre* : détermine les coordonnées de la couleur dans un espace colorimétrique à trois dimensions
- *Le spectromètre de réflexion diffuse* : caractérise les variations spectrales du flux lumineux réfléchi par un échantillon dans le domaine de l'UV-visible-NIR

Dans cette étude, les deux types d'appareil seront utilisés.

a. Colorimétrie

i. Principe

La colorimétrie permet à un observateur de décrire objectivement une couleur de manière non ambiguë et unique. Pour ce faire, des espaces colorimétriques à trois dimensions ont été développés et la couleur d'un objet, qui correspond à un point dans ces espaces, est entièrement décrite par trois coordonnées. Dans notre étude, nous utiliserons l'espace colorimétrique CIELAB et les coordonnées chromatiques cartésiennes L^*, a^*, b^* ou polaires L^*, C^*, h^* (Tableau 9 et Figure 32). La couleur est caractérisée par trois valeurs, une liée à la clarté et deux à la chromaticité.

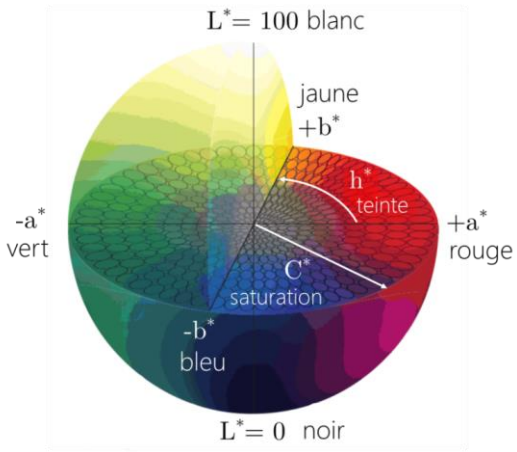


Figure 32 : Espace colorimétrique CIE LabCh (adapté de la source : http://blog.xrite.com).

Tableau 9 : Coordonnées colorimétriques du système CIELabCh.

Coordonnée chromatique	Abréviation	Intervalle de valeurs
Clarté	L^*	$0 \rightarrow +100$
Rouge-vert	a^*	$-100 \rightarrow +100$
Bleu-jaune	b^*	$-100 \rightarrow +100$
Saturation	C^*	$0 \rightarrow +100$
Angle de teinte, tonalité	h^*	$0 \rightarrow +360$ (°)

La saturation C^* et l'angle de teinte h^* se déduisent des coordonnées a^* et b^* par les équations (9) et (10).

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (9)$$

$$h^* = \tan^{-1}\frac{b^*}{a^*} \quad (10)$$

L'un des grands avantages de la colorimétrie est qu'elle permet de comparer objectivement deux couleurs différentes. Plusieurs équations existent pour modéliser l'écart ΔE qui peut exister entre ces deux couleurs (CIE, 1995). Dans cette étude nous utiliserons l'équation établie en 1994 qui montre que pour deux couleurs (L_1^*, C_1^*, h_1^*) et (L_2^*, C_2^*, h_2^*), on a un écart de couleur ΔE_{94} tel que :

$$\Delta E_{94} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta h^*}{k_H S_H}\right)^2} \quad (11)$$

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^* \quad (12)$$

$$\Delta C^* = C_2^* - C_1^* \quad (13)$$

$$\Delta h^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} - \Delta C^{*2}} \quad (14)$$

$$S_L = k_L = k_C = k_H = 1 \quad (15)$$

$$S_C = 1 + K_1 C_2^* \text{ avec } K_1 = 0{,}045 \quad (16)$$

$$S_H = 1 + K_2 C_2^* \text{ avec } K_2 = 0{,}015 \quad (17)$$

K_1 et K_2 sont des facteurs correctifs tabulés liés aux conditions d'observation. Une différence de couleur perceptible à l'œil nu dépend de nombreux facteurs mais est souvent associée à un écart de couleur supérieure à 2 ou 3 (Grossi *et al.*, 2007).

ii. Appareillage

Dans cette étude, le colorimètre Hunterlab MiniScan XE Plus System est utilisé avec un illuminant D65, un angle d'observation de 10° et un faisceau de 8 mm pour obtenir les coordonnées L^*, a^*, b^* des différents échantillons. Les coordonnées C^* et h^*, ainsi que les écarts de couleurs ΔE_{94} sont ensuite calculés à partir de ces données.

b. Spectroscopie de réflexion diffuse

i. Principe

La spectroscopie de réflexion diffuse permet de mesurer la variation du facteur de réflexion R d'un matériau en fonction de la longueur d'onde λ du rayonnement incident, et par conséquent d'obtenir des informations sur l'absorption optique du matériau sondé (Nassau, 1998; Torrent & Barron, 2008). Pour ce faire, une source envoie de la lumière monochromatique allant du visible au proche infra-rouge sur un échantillon et la quantité de lumière réfléchie est mesurée pour chaque longueur d'onde. La lumière réfléchie par une surface est souvent considérée comme résultant de la combinaison de deux contributions interdépendantes, la réflexion spéculaire, correspondant à la lumière réfléchie au même

angle que la lumière incidente, et la réflexion diffuse, relative à la lumière renvoyée dans de multiples directions. Deux théories permettent de relier l'intensité de la lumière diffusée et l'absorption optique.

- La théorie de Kubelka & Munk (1931) permet de calculer la fonction de rémission $F(R)$ qui relie le rapport K/S (avec K le coefficient d'absorption et S le coefficient de diffusion) au coefficient de réflexion R, rapport entre l'intensité réfléchie et l'intensité incidente. Cette théorie est valable dans le cas de matériaux épais et opaques (transmission nulle) et faiblement absorbants.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad (18)$$

- La loi Beer-Lambert étendue aux objets épais permet également de relier le coefficient d'absorption A au facteur de réflexion R, pour des matériaux absorbants (Torrent & Barron, 2008) avec I_0 l'intensité initiale et I l'intensité de la lumière transmise à après son passage à travers une couche de matière d'épaisseur z qui possède un coefficient d'absorption A.

$$I(z) = I_0 e^{-A \times z} \qquad (19)$$

$$\text{Soit } A = \log \frac{I_0}{I(z)} = -\log R \qquad (20)$$

Kortüm (1969) montre que les coefficients d'absorption K de l'équation (18) et A de l'équation (20) sont proportionnels quelle que soit la longueur d'onde λ. Ce résultat indique que les deux théories permettent d'obtenir le même spectre d'absorption. Il faut cependant souligner que les spectres d'absorption calculés à partir des données de réflexion ne reflètent le vrai spectre d'absorption que si le coefficient de diffusion S est indépendant de la longueur d'onde, ce qui n'est vrai que pour des particules de taille nettement supérieure à la longueur d'onde (> 1 µm). Sinon le coefficient de diffusion S diminue avec la longueur d'onde et les coefficients d'absorption K ou A présente des dépendances complexes à la taille des particules qui sont à prendre en compte dans l'interprétation des données. Autrement dit, la spectroscopie de réflexion diffuse permet d'obtenir des spectres d'absorption apparente d'un matériau, incluant des effets diffusifs de taille si les composants du matériau ont une taille inférieure ou égale à la longueur d'onde de la source.

ii. Appareillage

Deux spectromètres de réflexion diffuse sont utilisés:

Un spectromètre Agilent Cary 5000 équipé d'une sphère intégrante recouverte d'un film de polytétrafluoroéthylène (PTFE), permettant une mesure de la réflexion diffuse incluant (mode S) ou non la réflexion spéculaire (mode D), sur une gamme spectrale étendue allant de 250 et 2500 nm et une résolution spectrale de 1 nm. Dans cette étude, les échantillons sont plutôt diffusants, toutes les analyses sont effectuées en mode S (réflexion diffuse et spéculaire) pour recueillir toutes les contributions lumineuses même si la réflexion spéculaire est très faible. Ce spectromètre nécessite des échantillons de taille supérieure à un centimètre de diamètre environ. Un zéro ainsi qu'une mesure sur une référence considérée comme 100% réfléchissante sur tout le domaine spectral (Spectralon blanc de chez Labsphère) sont effectués avant chaque série d'acquisitions

Un spectromètre ASD FieldSpec4 « Hi-Res » couvrant le domaine proche UV, visible et proche IR (350-2500 nm) avec une résolution spectrale de 3 nm dans le domaine UV-visible (350-1000 nm) et de 8 nm dans le proche IR (1000-2500 nm). Il est portatif et l'analyse peut être effectuée au contact ou à distance à l'aide d'une fibre sur une zone d'environ 5

millimètres. Pour s'affranchir des fluctuations de la source de lumière, l'analyse régulière d'une référence est nécessaire. La référence utilisée est la même que pour le spectromètre Cary 5000.

iii. Préparation des échantillons

Les échantillons ne nécessitent aucune préparation spécifique pour les analyses de réflexion diffuse mais doivent mesurer plus de 5 mm pour le spectromètre ASD FieldSpec4 et plus de 1 cm environ pour le Cary 5000 Agilent.

iv. Traitement des données

Plusieurs types d'informations peuvent être extraits des spectres de réflexion.

♦ *Calcul des coordonnées colorimétriques*

Un traitement des spectres de réflexion dans le domaine du visible permet d'obtenir les coefficients tristimulaires XYZ desquelles peuvent être déduites toutes les coordonnées précédemment décrites de l'espace CIELAB. De nombreux logiciels permettent de faire ce calcul automatiquement. Dans cette étude, nous utilisons une MACRO EXCEL développée en interne au Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC)[16] qui calcule également les coordonnées RGB, permettant de visualiser une couleur sur l'écran.

♦ *Analyse des bandes d'absorption*

Dans le domaine du proche infra-rouge (NIR), les bandes observées dans le spectre correspondent à des processus de vibrations de liaisons moléculaires, et permettent l'étude des différentes liaisons chimiques présentes dans le matériau. L'analyse du spectre infra-rouge permet parfois une identification de certains composés, présentant une signature spectrale caractéristique.

Dans le domaine UV-Vis, les motifs observés dans le spectre correspondent à des bandes d'absorption reliées à des transitions électroniques. L'étude du spectre d'absorption calculé avec la théorie de Kubelka-Munk ou avec l'équation de Beer-Lambert permet de caractériser ces bandes d'absorption. Certains objets colorés présentent des bandes fines et bien définies qui produisent une signature spectrale caractéristique. Dans ce cas, la réflexion diffuse permet d'identifier les phases par comparaison avec des références. Cependant, souvent, les bandes d'absorption sont très larges (à cause entre autres d'effets importants de diffusion) et ne permettent pas une identification certaine du chromophore. L'étude de la dérivée du spectre peut se révéler intéressante dans ces cas-là pour exacerber les inflexions subtiles du spectre.

♦ *Méthode de la dérivée*

Cette méthode appelée également spectroscopie de la dérivée, utilisée depuis les années 1980 (Kosmas *et al.*, 1984, 1986), permet d'amplifier et de mieux résoudre mathématiquement des bandes d'absorption peu intenses en calculant simplement les dérivées première, seconde ou d'ordre supérieure du spectre. La courbe de dérivée seconde présente un minima au point de courbure maximal du spectre d'absorption original. Cette technique est surtout utilisée pour identifier (avec la position) et quantifier (avec l'amplitude) certains oxydes de fer (hématite et goethite) dans les sols (Malengreau *et al.*, 1994). La position des inflexions sur le spectre de réflexion et a fortiori celles des minima de la dérivée seconde sont cependant sensibles à la taille des particules, à la substitution par des atomes

[16] Centre de Recherche et de Conservation des Collections (CRCC), 36 rue Geoffroy Saint-Hilaire, 75005, Paris.

étrangers etc., ce qui rend difficile la détermination de phases inconnues. Il est ainsi souvent nécessaire d'utiliser des analyses complémentaires pour confirmer les résultats.

Dans notre étude, nous avons utilisé la dérivée seconde. Comme les spectres sont acquis de manière discrète et sont relativement bruités, ils nécessitent généralement un lissage avant de calculer les dérivées successives. Plusieurs algorithmes sont lissages existent et dans cette étude nous utilisons la méthode de Savitzky & Golay (1964) qui effectue une régression polynomiale locale autour de chaque point) avec un polynôme d'ordre 2 et 31 points (15 de chaque côté), ce qui permet d'obtenir le meilleur compromis entre résolution des bandes et bruit de fond.

Le traitement a été effectué sur OriginPro 7 avec la méthodologie suivante :

- Calcul du spectre d'absorption apparente $A = \log\frac{I_0}{I} = -\log R$
- Lissage de Savitzky-Golay
- Dérivation seconde numérique

Le coefficient de réflexion d'oxydes de fer de référence a également été mesuré pour pouvoir comparer leur signature spectrale (avec la méthode de la dérivée seconde) avec celles des échantillons analysés (voir annexe n°4).

v. Modélisation

La modélisation des spectres de réflexion et de transmission est effectuée avec un programme développé en interne au CRCC, basé sur la théorie de Mie (Mie, 1908) et la résolution de l'équation de transfert radiatif par la méthode des 4-flux. Pour effectuer une simulation, il est nécessaire de définir au préalable un système (plusieurs couches superposées, des particules sphériques sur un substrat etc.) caractérisé par les indices optiques complexes des différents constituants. Des paramètres tels que le rayon et la concentration des particules, l'épaisseur des couches, la rugosité, l'angle d'incidence de la lumière, sa polarisation etc. sont ajustables. Le programme compile ensuite ces données et produit un spectre de réflexion et un spectre de transmission dont il est possible ensuite d'extraire les coordonnées chromatiques.

2.4.2. Spectrométrie d'émission atomique à plasma (ICP-AES)

L'ICP-AES ou spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif permet de doser avec une grande précision des éléments chimiques présents dans un matériau.

a. Principe

Le principe de la technique réside dans la mesure de l'intensité du rayonnement émis par les éléments atomisés et excités sous l'effet thermique d'un plasma. Cette intensité est proportionnelle à la quantité d'atomes. La limite de détection dépend des éléments mais est de l'ordre du ppb ou $\mu g.L^{-1}$.

b. Appareillage

L'appareillage utilisé est un ICP Arcos de Spectro de la plateforme de chimie analytique du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA)[17]. Les échantillons ont été envoyés pour analyse.

[17] LISA, plateforme analytique, Université Paris Diderot, Bâtiment Lamarck B, 35 rue Hélène Brion, 75013 Paris.

c. Préparation des échantillons

Avant l'analyse, les échantillons sont préalablement dissous dans une solution acide (minéralisation par voie humide).

2.4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est utilisée dans ce travail pour identifier des phases cristallisées par comparaison qualitative des diffractogrammes obtenus avec les fichiers de référence du Joint Committee on Powder Diffraction Standards édité (JCPDS). Le principe de cette méthode ne sera pas détaillé ici mais le lecteur est invité à consulter des ouvrages de référence (Gravereau, 2012).

a. Appareillage

Deux appareillages ont été utilisés :

- Un PANalytical EMPYREAN avec une anticathode au cuivre (K_α=1,5419 Å ; 45 kV, 40 mA) de la plateforme RX de l'UFR de chimie de l'université Paris Diderot. Deux types d'analyse ont été effectuées : classique et en incidence rasante à 1°. Pour les mesures classiques, les paramètres expérimentaux sont les suivants : géométrie θ-θ avec un détecteur PIXcel-3D multicanaux équipé d'une fente de 1/16, collecte de 10-100° (2θ) pas de 0,03° (2θ) ; 2000 s par pas. Pour les mesures en incidence rasante, l'angle d'incidence ω est fixé à 1°. Le détecteur est le même mais équipé cette fois d'un collimateur plan qui permet d'obtenir un faisceau quasi-parallèle : collecte de 10-100° (2θ) pas de 0,03° (2θ) ; 5 s par pas. Les analyses en incidence rasante ont été effectuées pour essayer d'intensifier le signal des phases cristallines présentes en surface, et responsables de la coloration jaune. Pour indication, à 1°, les rayons X pénètrent de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres de profondeur contre plusieurs dizaines à centaines de micromètres en conditions classiques (Brunel, 1996).
- Un PANalytical X'Pert MPD – Brucker D8 avec une anticathode au cobalt (K_α=1,789 Å ; 40 kV, 35 mA) du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH). Les paramètres expérimentaux sont les suivants : géométrie θ-2θ et un détecteur LinxEyes, collecte de 5 à 80 ou 90° (2θ) pas de 0.032° (2θ) ; 189 s par pas.

b. Préparation des échantillons

Les échantillons en poudre sont broyés dans un mortier en agate puis la poudre est pressée de manière compacte de façon à former une surface lisse dans un porte-objet spécifique. Les éprouvettes planes sont analysées directement.

c. Traitements des données

Les logiciels de traitement utilisés sont Highscore Plus et Eva.

2.4.4. Spectroscopie de résonance magnétique électronique (RME)

La spectroscopie de résonance magnétique électronique (RME) permet de détecter et caractériser les systèmes qui présentent des électrons célibataires, à savoir les composés paramagnétiques, les composés ferro- ou ferri-magnétiques, les radicaux, certains défauts dans des cristaux etc.

a. Principe

Lorsque des matériaux présentant des électrons célibataires sont soumis à un champ magnétique B_0, on observe la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de spin S en $2S+1$ états par effet Zeeman. La RME est fondée sur l'interaction résonante entre un rayonnement micro-onde et ces états magnétiques d'électrons célibataires. Les résonances sont induites par l'interaction entre les électrons célibataires du matériau et la composante magnétique B_1 de l'onde électromagnétique micro-onde (E_1, B_1), orthogonale au champ B_0 et de plus faible amplitude.

En spectroscopie RME et contrairement à la plupart des techniques spectroscopiques, la fréquence ν de l'onde électromagnétique est fixe et le spectre est enregistré en fonction du champ magnétique B_0. La transition RME a lieu pour des écarts d'énergie tels que :

$$\Delta E = h\nu = g\mu_b B_0 \qquad (21)$$

avec g le facteur de Landé ($g_e = 2{,}0023$ dans le cas d'un électron isolé) et μ_b le magnéton de Bohr. Dans une molécule ou un solide, la valeur du facteur g dépend de la structure électronique et du couplage spin-orbite qui dépend de la charge du noyau. Pour les radicaux libres organiques, qui ne contiennent que des atomes de H, O, C ou N, le facteur g est très proche de g_e ($|g - g_e| < 0{,}001$), tandis que pour des éléments comme les ions de transition, il peut s'en éloigner significativement ($|g - g_e| < 0{,}1$).

b. RME des composés ferro/ferrimagnétiques

i. Les différents types de magnétisme

Les matériaux contenant des électrons non appariés possèdent un moment magnétique permanent[18] (Binet, 2012). Si les moments magnétiques permanents des différents atomes sont indépendants, le matériau est dit **paramagnétique**. Dans ce cas, en l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques sont orientés aléatoirement et l'aimantation totale est nulle. Si un champ magnétique apparaît, les moments s'alignent de manière réversible selon la direction du champ et l'aimantation prend une valeur non nulle.

Certains systèmes sont magnétiquement ordonnés, c'est-à-dire que des interactions existent entre les différents moments magnétiques permanents des atomes : même en l'absence de champ magnétique, les moments adoptent des orientations préférentielles les uns par rapport aux autres. Si les moments magnétiques sont colinéaires, le matériau est dit **ferromagnétique**. Si les moments magnétiques forment deux sous-réseaux à aimantation antiparallèle qui se compensent exactement, le matériau est dit **antiferromagnétique** et

[18] Les couches électroniques pleines conduisent quant à elle à l'apparition d'un moment magnétique induit en présence d'un champ magnétique (diamagnétisme), de sens opposé au champ et d'intensité négligeable devant celle du moment magnétique permanent. Les composés aux couches électroniques totalement remplies (sans électrons célibataires) sont qualifiés de diamagnétiques (exemple : la calcite).

possède une aimantation globale nulle. Enfin si les deux sous-réseaux ne se compensent pas exactement, le matériau est dit **ferrimagnétique** et possède une aimantation résiduelle non nulle. Les différents types de comportement magnétique sont illustrés sur la Figure 33.

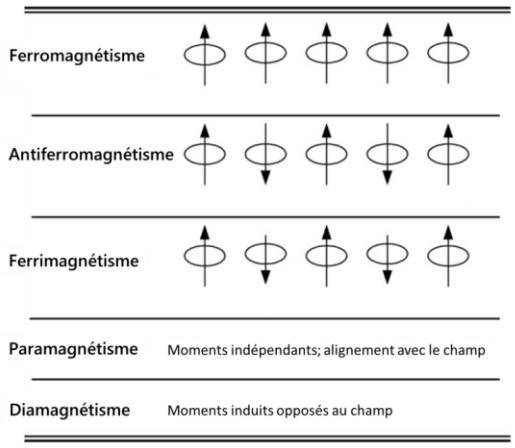


Figure 33 : Principaux types de comportement magnétique (traduit de Mathew & Juang, 2007).

ii. Le superparamagnétisme

Pour les matériaux ferro- ou ferri-magnétiques, l'aimantation s'oriente souvent préférentiellement selon certains axes cristallographiques : il s'agit de l'anisotropie magnéto-cristalline. La barrière d'énergie ΔE à franchir pour passer d'une orientation préférentielle à une autre est telle que $\Delta E = K \times V$ avec K la constante d'anisotropie magnétocristalline qui dépend de la structure du matériau et V le volume.

Pour $\Delta E > kT$, l'aimantation reste figée dans une certaine orientation préférentielle.

Pour des volumes très petits correspondant généralement à des diamètres de particule inférieurs à 40 nm (Mathew & Juang, 2007), l'énergie ΔE devient inférieure à l'agitation thermique kT. On observe dans ce cas une distribution aléatoire de l'orientation de l'aimantation des nanoparticules magnétiques qui conduit à une aimantation totale nulle. Si un champ magnétique apparaît, les nanoparticules s'orientent de manière réversible selon la direction du champ et l'aimantation totale n'est plus nulle. Les nanoparticules ferro- ou ferri-magnétiques présentent de ce fait un comportement similaire aux moments permanents des atomes dans un matériau paramagnétique. Ce phénomène est appelé **superparamagnétisme**.

La spectroscopie RME permet de mettre en évidence le superparamagnétisme à l'aide d'études expérimentales à différentes températures (Berger *et al.*, 2001). En effet, une corrélation a été observée entre la température et la forme et la position du signal de résonance RME dans le cas de matériaux superparamagnétiques: plus la température diminue, plus la résonance s'élargit et se décale vers les bas-champs (Figure 34). Dans certains cas, la spectroscopie RME permet donc de mettre en évidence simplement la présence de nanoparticules de taille inférieure à 40 nm environ.

iii. RME du fer dans les matériaux

Dans notre étude, la spectroscopie RME sera principalement utilisée pour étudier l'environnement chimique et structural du fer. En effet, la spectroscopie RME permet de mettre en évidence les atomes de fer sous diverses formes:

- L'ion paramagnétique Fe^{3+} isolé en basse symétrie est détectable en RME avec en particulier une résonance avec un facteur g apparent $g_{app} \sim 4{,}3$ souvent observée et décrite dans les verres (Griscom, 1980)

- Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en symétrie octaédrique et tétraédrique dans les ferrites (c'est-à-dire des composés ferrimagnétiques présentant une structure spinelle de type $MeFe_2O_4$ avec Me un métal quelconque) sont couramment étudiés par RME. Par exemple la magnétite Fe_3O_4 (ou la maghémite γ-Fe_2O_3, de structure identique) produit une résonance ferrimagnétique très intense pour $g \sim 2{,}16$ (Griscom, 1984).

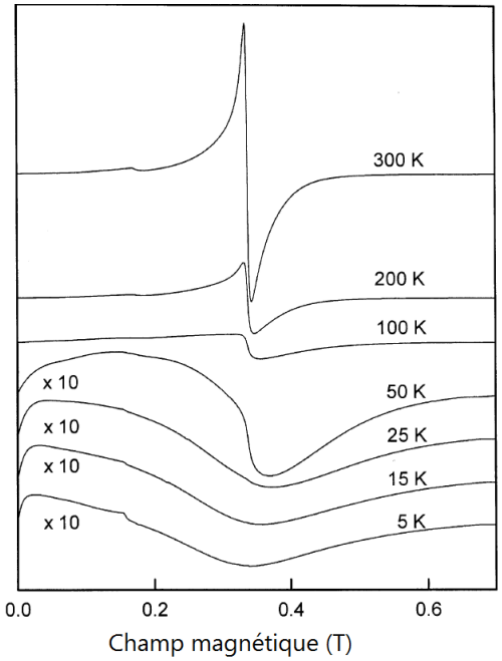


Figure 34 : Comportement superparamagnétique de nanoparticules de maghémite (source : Berger *et al.*, 2001).

c. Appareillage

Le spectromètre utilisé est un BRUKER Elexsys E500 et un résonateur BRUKER SHQE de l'Institut de Recherche de Chimie de Paris (IRCP) à Chimie ParisTech[19]. La source du rayonnement est une diode GUNN qui génère des micro-ondes (bande X : environ 9,5 GHz). La fréquence du rayonnement est fixe et le balayage s'effectue en champ. Pour réduire le rapport signal sur bruit, on ne détecte pas l'absorption mais sa dérivée, en modulant le signal par un champ magnétique oscillant de fréquence 100 kHZ et d'amplitude environ 4 G. L'étude sera menée à température ambiante (RT) et à froid (10 K) pour examiner la présence éventuelle de composés superparamagnétiques contenant du fer.

Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

- B_0. : centré entre 1000 et 5100 G
- Puissance du rayonnement (atténuation): 18-40 mW
- Température : ambiante ou 10 K
- Temps de conversion du convertisseur analogique/numérique : 40,96 ms
- Constante de temps du filtre : 10,24ms

d. Préparation des échantillons

Les échantillons sont découpés en petits morceaux millimétriques et introduits dans un tube en quartz pur de diamètre 3 mm, à une hauteur inférieure à 1 cm. Les poudres sont

[19] IRCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005, Paris, France

introduites directement dans le tube. Comme la RPE est une technique très sensible (centaine de ppb) les tubes vides sont analysés avant de les remplir pour pouvoir éliminer les signaux parasites.

e. Traitement des données

Après acquisition, les spectres des tubes vides sont soustraits aux spectres des échantillons pour s'affranchir d'éventuels signaux parasites. Les spectres d'absorption des échantillons sont ensuite normalisés par la masse d'échantillon introduite, ce qui permet de comparer les intensités par unité de masse, qui sont directement reliées à la concentration de l'espèce absorbante.

2.4.5. Absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) permet d'étudier les seuils d'absorption des atomes, qui apportent des informations sur la nature chimique (valence) et structurale (géométrie locale) du matériau sondé.

a. Principe

La spectroscopie XAS est fondée sur l'effet photoélectrique qui domine les processus d'interaction rayonnement-matière dans la gamme des rayons X (0,4-40 keV). Les photons X qui arrivent sur la matière sont absorbés par les couches électroniques profondes et conduisent à l'éjection d'électrons de cœur et la formation de paires électrons trous. L'atome excité se relaxe ensuite par fluorescence ou production d'électrons Auger.

Lorsqu'on trace le coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E on observe la présence de sauts, ou accidents correspondant à des seuils d'absorption. La Figure 35 montre un spectre d'absorption typique au seuil K du fer. Appelons E_0 l'énergie d'ionisation de l'atome.

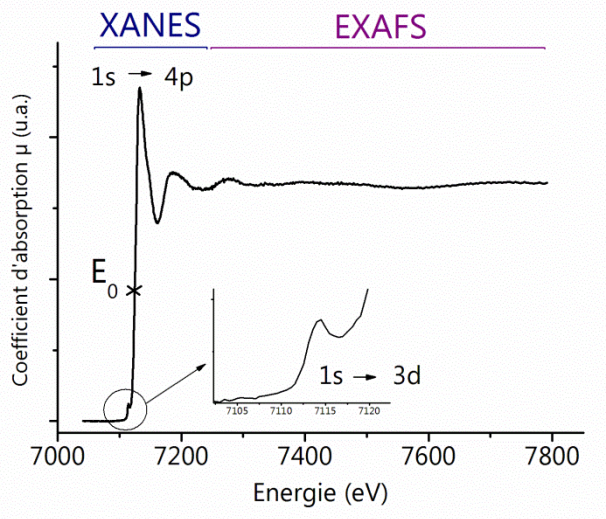


Figure 35 : Spectre XAS typique au seuil K du fer (croûte modèle non irradiée).

Si l'énergie E des photons X est très inférieure à l'énergie d'un seuil d'un élément donné, l'énergie n'est pas suffisante pour éjecter les électrons de cœur de la couche $1s$ par effet photoélectrique, d'où le début constant de la courbe.

Quand l'énergie E augmente en approchant la valeur de l'énergie d'ionisation ($E \leq E_0$), les électrons sont excités et subissent des transitions vers les premiers états électroniques liés

qui conduisent à l'apparition du seuil d'absorption. Parfois un pré-seuil est également observé. Lorsque l'énergie E devient supérieure à E_0 mais faiblement, les électrons sont éjectées vers les premiers états du continuum. Le domaine d'énergie autour du seuil est appelé le **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure), et s'étend du pré-seuil à environ 100 eV après le seuil. Dans ce domaine énergétique, les électrons excités ont une énergie cinétique faible, donc un libre parcours moyen très important et une sensibilité non négligeable aux processus de diffusion multiple. L'étude de cette zone spectrale permet d'obtenir des informations sur la structure électronique, l'état d'oxydation et les symétries (octaédrique, tétraédrique etc.).

Quand l'énergie E devient bien supérieure à l'énergie d'ionisation ($E > E_0$), les photoélectrons sont éjectés dans le continuum interatomique. C'est le domaine de l'**EXAFS** (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) qui s'étend après le seuil. Les photoélectrons ont une énergie cinétique importante, donc un libre parcours moyen faible (<10Å) et sont diffusés par les atomes voisins. L'étude de cette zone du spectre donne des informations sur l'arrangement structural à courte distance (quelques angströms).

b. Les composés du fer au seuil K

Dans notre étude, la spectroscopie XAS sera utilisée pour caractériser les composés contenant du fer en étudiant le seuil K. Les spectres XANES des composés du fer (oxydes, silicates etc.) au seuil K présentent trois transitions principales (Calas & Petiau, 1983):

- La transition $1s \rightarrow 3d$, entre 7110 et 7115 eV, responsable du prépic et théoriquement interdite. Une relaxation des règles de sélection est observée à cause de recouvrement orbitalaire avec les ligands voisins pour les géométries tétraédriques et du couplage vibronique pour les géométries octaédriques.
- La transition $1s \rightarrow 4s$, entre 7118 et 7124 eV, épaulement du seuil (non indiquée ici)
- La transition $1s \rightarrow 4p$, entre 7125 et 7135 eV, responsable du grand seuil (« raie blanche »), très intense car autorisée par les règles de sélection de Laporte.

Une particularité remarquable des composés du fer est que les prépics caractéristiques des espèces contenant uniquement du Fe(II) (ferreuses) ou du Fe(III) (ferriques) sont situés à des énergies constantes (respectivement autour de 7112,5 et 7114 eV) et ce quelle que soit leur coordinence (Wilke *et al.*, 2001). De ce fait, la détermination de la position du prépic permet d'obtenir des informations sur la valence du fer dans l'espèce analysée. Concernant la coordinence et la symétrie, les intensités du prépic et du seuil permettent de discriminer entre géométrie non centrosymétrique par exemple tétraédrique (prépic intense, seuil moins intense) et centrosymétrique, par exemple octaédrique (prépic peu intense, seuil intense) (Calas & Petiau, 1983). L'étude de la forme des seuils permet également parfois de discriminer entre plusieurs espèces par comparaison avec des références.

c. Appareillage

La source de rayons X pour la spectroscopie XAS est une source synchrotron qui est capable d'émettre un flux monochromaté très intense de photons X et de balayer en énergie une large fenêtre spectrale avec une très bonne résolution, dépendant des monochromateurs utilisés (0,02 à 1 eV). Après envoi d'un rayonnement d'intensité I_0 sur l'échantillon, une partie est absorbée et le coefficient d'absorption $\mu(E)$ peut être mesuré expérimentalement de plusieurs façons : en transmission, en fluorescence ou en détection d'électron.

Dans cette étude, les analyses XANES et EXAFS ont été effectuées au synchrotron SOLEIL[20] sur la ligne de lumière DiffABS au seuil K du fer avec une résolution de 0,5 eV (monochromateur Si (111)) (Figure 36 et Figure 37). Les spectres ont été acquis en mode de détection par fluorescence avec un détecteur VORTEX 4 E Silicon Drift SDD positionné à 90° du faisceau incident. L'échantillon est placé sur le porte-échantillon avec un angle d'incidence de 45° par rapport au faisceau incident pour maximiser la détection de fluorescence. Toutes les acquisitions ont été effectuées avec un macro-faisceau (forme elliptique de longueur 300 x 245 µm, largeur x hauteur, à 7,2 keV).

Les spectres XANES ou EXAFS sont acquis sur les zones d'intérêt sélectionnées par cartographie de fluorescence X. Deux spectres sont enregistrés par zone afin d'en effectuer la moyenne. Les gammes spectrales sont les suivantes : XANES : 7,05 – 7,35 keV ; EXAFS : 7,05 – 7,8 keV. Un pas de résolution maximale est utilisé autour du pré-seuil et du seuil entre 7105 et 7200 (0,5 eV) tandis que des pas plus importants sont utilisés avant le pré-seuil et dans la zone post-seuil (1 ou 2 eV) pour accélérer l'acquisition.

Figure 36 : Synchrotron SOLEIL – photographie vue aérienne (source : https://www.synchrotron-soleil.fr).

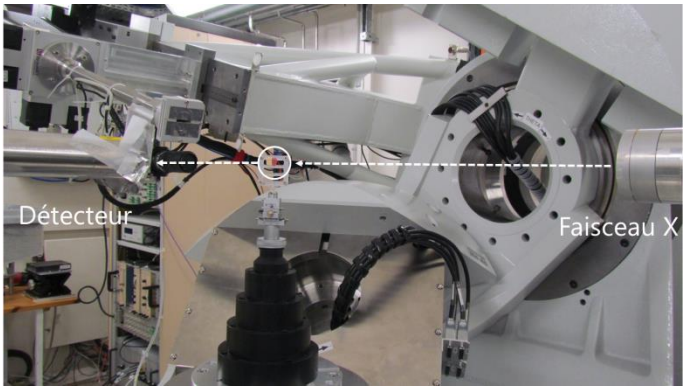


Figure 37 : Analyse XAS sur DiffAbs ; l'échantillon est entouré d'un cercle ; la distance entre la source X et l'échantillon est de quelques dizaines de centimètres.

d. Préparation des échantillons

Les échantillons analysés, tous relativement plans, n'ont pas nécessité de préparation spécifique en mode détection par fluorescence.

e. Traitement des données

i. XANES

Les spectres sont calibrés, moyennés, corrigés des défauts (glitch) et normalisés avec le logiciel ATHENA du paquet logiciel Demeter0.9.24 (Ravel & Newville, 2005).

[20] Synchrotron SOLEIL, ligne DiffAbs, L'Orme des Merisiers, 91190 Saint-Aubin, France

La position en énergie des spectres est calibrée à l'aide d'une feuille de fer métallique, dont le premier point d'inflexion au seuil du fer est théoriquement situé à 7112 eV.

Les spectres sont ensuite normalisés pour s'affranchir des conditions expérimentales. La valeur de l'énergie d'ionisation E_0 est déterminée en utilisant la dérivée première de la courbe d'absorption (E_0 est au maximum). La zone avant-seuil est ensuite extrapolée jusqu'à E_0 par une ligne droite. La zone après-seuil est extrapolée par une fonction polynomiale d'ordre 3. Après quoi la constante de normalisation ou le paramètre de « saut au seuil » $\Delta\mu_0(E_0)$ est calculé en soustrayant les deux fonctions d'extrapolation au point E_0. La ligne avant-seuil est ensuite soustraite à tout le spectre $\mu(E)$ pour éliminer le fond continu et positionner la zone avant seuil à une absorption nulle. L'absorption normalisée est finalement calculée en divisant $\mu(E)$ par $\Delta\mu_0(E_0)$. On a donc

$$\mu_{normalisé} = \frac{\mu(E)}{\Delta\mu_0(E_0)} \qquad (22)$$

Un algorithme d'aplatissement de la courbe permet si on le souhaite de centrer les oscillations post-seuil autour de 1, ce qui peut être pratique pour soustraire des spectres.

Le pré-seuil est extrait pour déterminer sa position en énergie et son intensité qui donnent des informations sur la valence et la coordination des atomes de fer (Figure 38). Pour extraire le pré-seuil, une ligne de base correspondant à la contribution $1s \rightarrow 4p$ est soustraite du spectre d'absorption. Le choix de cette ligne de base est très important car il va influencer les valeurs de position et d'aires calculées ensuite. Différentes fonctions sont utilisées dans la littérature : arctangente, spline cubique, lorentziennes etc. (Calas & Petiau, 1983; Cochain, 2009; Farges *et al.*, 2004) ; le plus important étant de choisir une méthode et de s'y conformer pour pouvoir comparer les résultats entre eux. Dans cette étude, la ligne de base est modélisée par une fonction spline cubique (fonction polynomiale par morceaux de degré 3) de 15 points entre 7100 et 7125 eV. L'extraction est réalisée avec le logiciel Fytik 0.9.8.

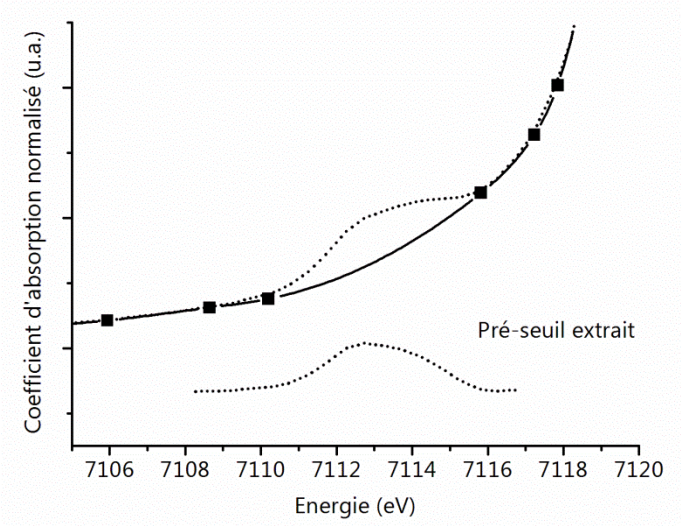


Figure 38 : Extraction du pré-seuil avec une spline cubique (spectre $FeCl_2$ de référence).

Après soustraction de la ligne de base, la position du prépic est déterminée par intégration[21]: le prépic est intégré avec l'outil intégration du logiciel OriginPro7 ce qui permet d'obtenir son aire, sa hauteur, sa largeur et sa position. Les différents points sont placés dans un diagramme élaboré par (Wilke *et al.*, 2001) puis repris dans la thèse de

[21] La résolution spectrale étant assez faible (0,5 eV), nous avons choisi de ne pas déconvoluer le pré-seuil par des fonctions lorentziennes ou pseudo-voigtiennes qui permettent une détermination plus précise de la position et de l'intensité. L'objectif ici est surtout d'obtenir des tendances concernant l'effet de l'irradiation laser sur la position et l'intensité du pré-seuil.

(Cochain, 2009), qui permet de déterminer la coordinence et la valence de composés en fonction de leur position et de leur intensité par rapport à des références de différentes valences et coordinence (Figure 39). Trois références supplémentaires, hématite, goethite et dichlorure de fer sont également traitées et positionnées dans le diagramme.

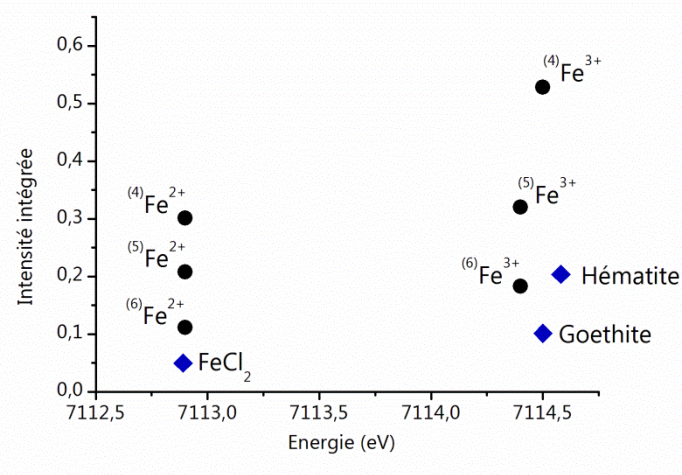


Figure 39 : Diagramme de Wilke (2001) repris par Cochain (2009).

ii. EXAFS

Les différents traitements sont réalisés à l'aide du logiciel ARTEMIS du paquet logiciel Demeter0.9.24. Tout le traitement EXAFS repose sur la possibilité de séparer l'absorption en deux termes : un terme atomique $\mu_0(E)$ et un terme $X(E)$ qui décrit les oscillations dues à la présence des atomes voisins. Ce terme $X(E)$ correspond au signal EXAFS

$$X(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E) - \mu_c(E)} \qquad (23)$$

Avec $\mu(E)$ le coefficient d'absorption expérimental, $\mu_0(E)$ le coefficient d'absorption atomique de l'atome absorbeur (isolé), et $\mu_c(E)$ le fond continu avant seuil dû aux autres atomes de l'échantillon. Le signal $X(E)$ peut également s'écrire comme la partie réelle d'une onde plane sphérique rétrodiffusée par des atomes voisins. Pour plus d'informations sur la théorie de l'EXAFS, le lecteur est invité à consulter des ouvrages spécialisés (Teo, 1986).

Les spectres sont calibrés et normalisés suivant la même procédure que pour le XANES. Les oscillations EXAFS $X(E)$ sont ensuite extraites par soustraction du fond atomique $\mu_0(E)$ approximé par une fonction spline cubique après le seuil, qui passe au milieu des oscillations (Figure 40).

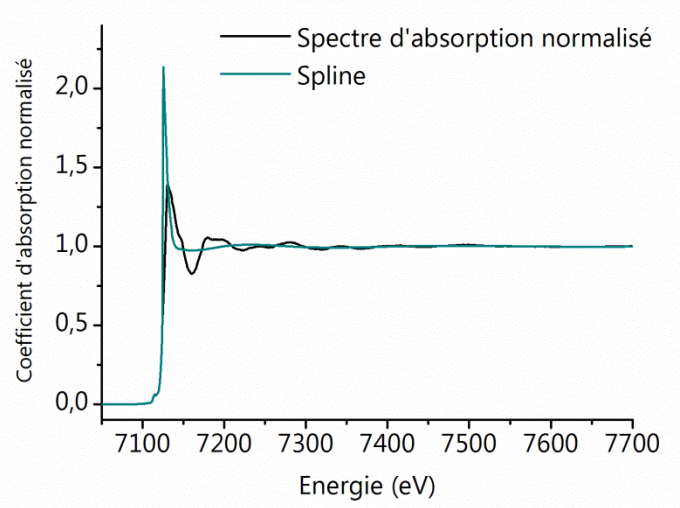


Figure 40 : Extraction du signal EXAFS X(E) par soustraction du fond atomique.

La fonction EXAFS $X(k)$ est ensuite calculée dans l'espace des vecteurs d'ondes k (Å^{-1}) avec l'équation (24) où m_e est la masse au repos d'un électron (kg), $\hbar$ la constante réduite de Planck (eV.s) et E_0 l'énergie d'excitation du seuil considéré (eV) (Figure 41).

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}} \qquad (24)$$

Elle est ensuite multipliée par un facteur k^n avec $n = 1,2,3$. La multiplication par k^n permet de donner du poids à différentes parties du signal pour contrebalancer des diminutions d'amplitude.

La fonction de pseudo distribution radiale $X(R)$ dans l'espace des distances R (Å) est obtenue par transformation de Fourier de $k^n X(k)$ avec $n = 1,2,3$ (Figure 42). Cette fonction est constituée de structures correspondant aux différentes sphères de coordination de l'atome. Un déphasage qui dépend de k dans la fonction $X(k)$ est à prendre en compte après la transformée de Fourier. La fonction $X(R)$ est complexe.

Enfin le signal expérimental est simulé en utilisant la formule théorique de la fonction EXAFS $X(k)$ et le code FEFF8 par affinage de valeurs de paramètres de structure (coordinence N, distances absorbeur-diffuseur R, facteur de Debye-Waller σ^2) de composés de référence jusqu'à obtenir une « bonne » simulation (contrôlée par la valeur de deux facteurs statistique χ^2 et R_{factor} qui doivent être le plus petit possible). Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur la structure locale à courte distance autour des atomes de fer.

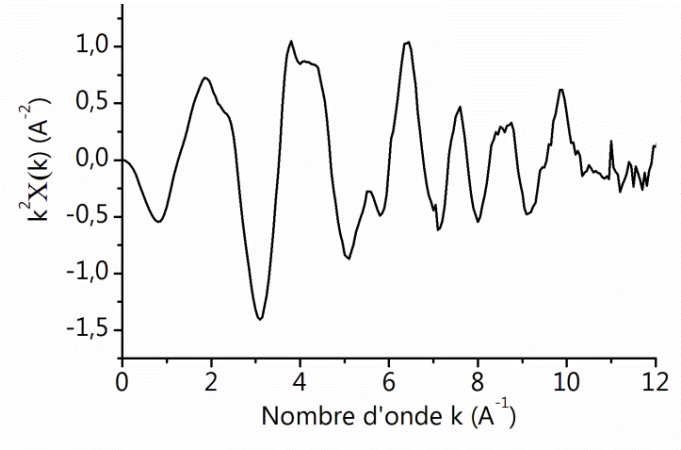


Figure 41 : Signal EXAFS $k^2X(k)$.

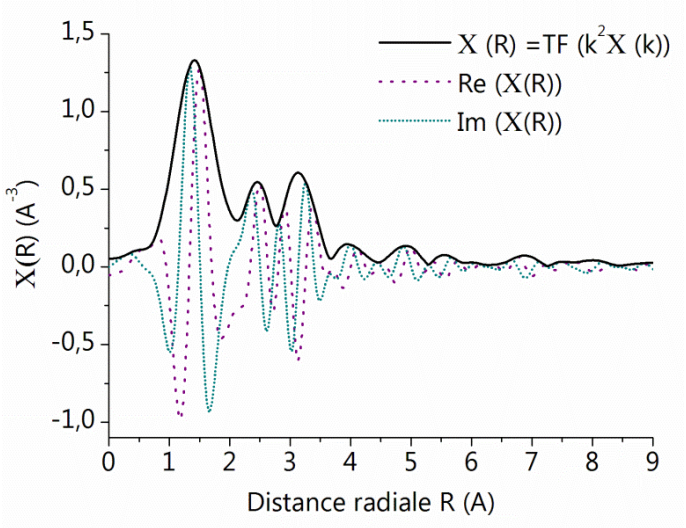


Figure 42 : X(R) : transformée de Fourier du signal $k^2X(k)$ avec 2<k<9 (partie réelle, partie imaginaire et amplitude complexe).

2.4.6. Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est une technique de spectroscopie optique qui permet de déterminer les modes de vibration d'un matériau, caractéristiques du réseau cristallin et du type de liaison chimique. Dans cette étude elle est utilisée comme technique d'identification à l'échelle micrométrique de phases inconnues, par comparaison aux spectres enregistrés sur les composés de référence. Le principe est décrit dans de nombreux ouvrages et ne sera pas rappelé ici (Barbillat *et al.*, 1999).

a. Appareillage

Le spectromètre utilisé est un spectromètre InVia Renishaw équipé de deux lasers (785 et 532 nm). Dans cette étude, le faisceau laser à 532 nm a été utilisé pour obtenir un maximum d'intensité. Le réseau utilisé est de 1800 lignes.mm^{-1}. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon avec un microscope optique LEICA qui permet d'atteindre un diamètre de faisceau de 1 à 2 µm. La résolution spectrale est d'environ 1-2 cm^{-1}. L'étude de composés comme les oxyhydroxydes de fer, qui sont sensibles au faisceau laser, implique l'utilisation d'une puissance de laser limitée. Dans toutes les analyses, on travaille à des valeurs inférieures à 150 µW pour éviter la dégradation des échantillons (de Faria *et al.*, 1997) Le gypse peut quant à lui subir jusque 20 mW d'après (Prieto-Taboada *et al.*, 2014). La calibration du spectromètre est effectuée en utilisant la raie à 520,5 cm^{-1} d'un cristal de silicium.

b. Préparation des échantillons

Aucune préparation n'est nécessaire pour les analyses RAMAN, les échantillons sont directement placés sous le faisceau laser et une mise au point est effectuée avant chaque analyse.

c. Traitement des données

Le logiciel WIRE3.3 (Renishaw) est utilisé pour acquérir les spectres. Le logiciel OriginPro64 est utilisé pour soustraire une ligne de base si nécessaire.

2.4.7. Microscopies

La microscopie permet d'observer des objets de petites dimensions. Un faisceau lumineux ou électronique interagit avec l'objet à observer en passant à travers des lentilles grossissantes optiques ou magnétiques et le signal émis est recueilli par un détecteur (œil ou caméra).

a. Microscopie optique (MO)

La morphologie des échantillons a été observée avec un microscope optique couplé à un système d'acquisition numérique Digital Microscope 3D VHX-5000 de l'entreprise KEYENCE. Un éclairage en lumière rasante est utilisé dans certains cas pour accentuer les reliefs de l'échantillon et affiner l'observation (notamment lors de la détermination des seuils d'ablation).

b. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à la spectroscopie dispersive en énergie (EDX)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet de faire de l'imagerie à l'échelle micro- et submicrométrique. Les deux modes d'imageries : en électrons secondaires SE (contraste topographique c'est-à-dire l'étude des reliefs en surface) et en électrons rétrodiffusés BSE (contraste de phase, c'est à dire étude des contrastes de l'image qui sont proportionnels à Z^2) sont utilisés pour caractériser la morphologie des échantillons. Couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie de rayons X (EDX), le MEB-EDX permet également d'analyser localement la composition chimique élémentaire de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement de cette technique a été décrit dans de nombreux ouvrages (Eberhart, 1989) et ne sera pas rappelé ici. Les images présentées dans cette partie ont été collectées dans le cadre de la thèse.

i. Appareillage

Deux appareillages ont été utilisés pour les observations MEB :

- Un MEB-W JEOL JSM-5600 (filament tungstène W) couplé à une sonde EDX Pentafet Link6587 Oxford au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH). Les tensions d'accélération utilisées varient de 15 à 20 kV en fonction de la fragilité des échantillons sous le faisceau. Deux modes sont utilisés : le mode classique sous vide total « high vacuum » et le mode vide partiel ou « low vacuum » qui permet d'analyser des échantillons massifs isolants et poreux sans métallisation préalable, en mode « électrons rétrodiffusés » (BSE). La résolution spatiale est d'environ 3,5 nm.
- Un MEB-FEG Gemini 2 Zeiss Merlin (pointe FEG Schottky) à 10, 15 et 20kV couplé à une sonde EDX X-Max Oxford Instruments à l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est (ICMPE)[22] (0,6 nm de résolution spatiale à 15 kV).

ii. Préparation des échantillons

Pour les observations au MEB-W, les échantillons sont métallisés à l'or ou au carbone. Si le mode « low-vacuum » est utilisé, les échantillons ne nécessitent aucune préparation préalable. Pour le MEB-FEG, la métallisation est indispensable pour pouvoir observer la morphologie avec une résolution submicrométrique. Les échantillons sont tous métallisés avec une couche de 4 nm d'un mélange de platine/palladium.

iii. Analyses chimiques

Des pointés EDX sont effectués localement sur des zones d'intérêt, permettant de déterminer la composition chimique élémentaire des différentes phases présentes dans les échantillons avec un volume d'interaction d'environ 0,5-1 µm.

Des cartographies X de répartition des éléments sont également effectuées pour mettre en évidence des hétérogénéités de composition chimique dans certains échantillons.

iv. Difficulté d'observation et dégradation due au faisceau d'électrons

L'observation des échantillons (isolants et poreux) au MEB-FEG est difficile à cause de nombreux effets de charge et de dégradations dues au faisceau d'électrons, même après métallisation. Le gypse est un matériau fragile, et la densité d'énergie plus importante du faisceau électronique du MEB-FEG (par rapport à celle du MEB-W) entraîne souvent

[22] ICMPE, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

l'apparition de fissures, dès quelques dizaines de secondes (Figure 43). Les images à fort grandissement sont donc enregistrées le plus rapidement possible.

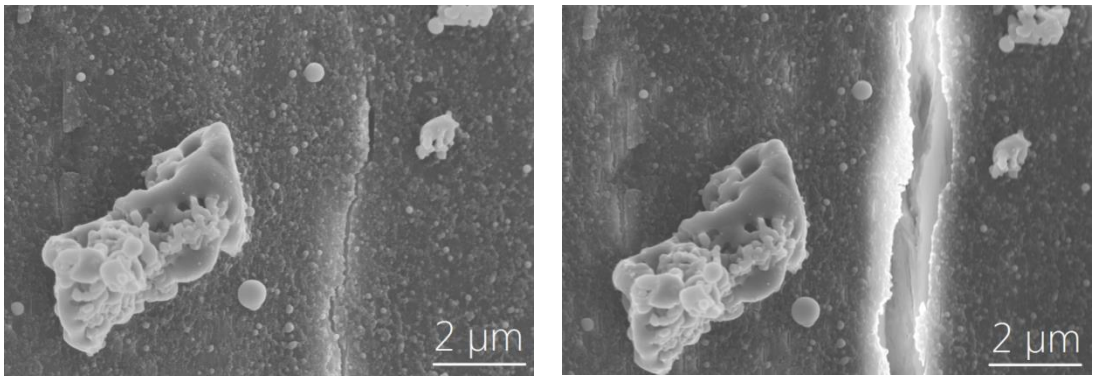


Figure 43 : Dégradation d'une particule de gypse due au faisceau électronique du MEB-FEG (images SE) ; gauche : création d'une fissure dès quelques secondes ; droite : ouverture de la fissure dès une dizaine de secondes.

c. Microscopie électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission (MET) permet de faire de l'imagerie et de la diffraction électronique à l'échelle nanométrique. Couplé à divers spectromètres (EDX et EELS), il permet également d'obtenir des informations locales sur la nature chimique et structurale des composés observés. Ce type de microscopie est moins couramment utilisée que le MEB parce qu'il nécessite un appareillage et une préparation d'échantillon plus complexe. Les informations présentées dans cette partie sont tirées en grande partie du livre de référence de Williams & Carter (2009) exceptées les images et les clichés de diffraction qui ont été collectés dans le cadre de la thèse.

i. Principe

Lorsqu'un faisceau d'électrons arrivent sur un échantillon assez mince pour permettre la transmission, il est diffusé par les atomes selon différents processus (Figure 44).

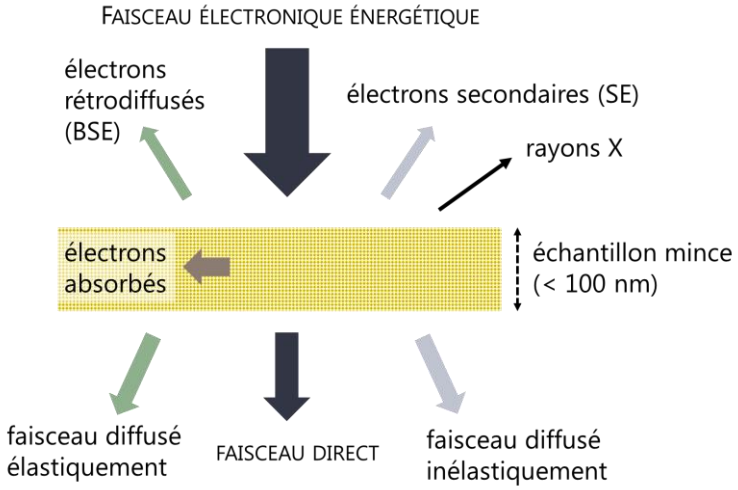


Figure 44 : Processus d'interaction électron-matière pour un objet mince (10-100 nm).

Une partie des électrons est diffusée de manière élastique (principalement par interaction avec les noyaux), c'est-à-dire que les électrons changent de direction mais conservent la quasi-totalité de leur énergie cinétique. La diffusion élastique se produit à des angles relativement faibles (1-10°) et est donc principalement dirigée vers l'avant, mais une partie des électrons peut également être diffusé vers l'arrière, rétrodiffusé (correspondant au mode BSE en MEB). Les électrons diffusés vers l'avant ont une distribution spatiale et angulaire différente du faisceau direct incident qui va être à l'origine des contrastes en imagerie et des figures de diffraction.

Une autre partie du faisceau électronique est diffusée de manière inélastique par les nuages électroniques qui entourent les noyaux : les électrons perdent alors une partie de leur énergie. Cette énergie perdue engendre différents processus inélastiques :

- La production d'électrons secondaires : les électrons secondaires proviennent des bandes de valence ou conduction du solide et sont facilement éjectés par des électrons du faisceau direct (énergie < 50 eV).
- L'ionisation des niveaux de cœur (K, L) des atomes qui, en se désexcitant conduisent à la production d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques
- Des excitations collectives des électrons délocalisés (plasmons ou phonons).

Nous verrons que les interactions inélastiques sont à la base de la plupart des méthodes spectroscopiques utilisées en MET (EDX et EELS). Les interactions inélastiques sont également à l'origine des dégradations dues au faisceau électronique qui sont toujours à prendre en compte lors de l'interprétation d'observations au microscope électronique.

Pour résumer, ce sont les phénomènes de diffusion des électrons, qui dépendent de la structure et de la composition chimique du matériau, qui vont permettre d'imager des nanostructures, d'enregistrer des diagrammes de diffraction ou de collecter des spectres. Les deux modes principaux d'utilisation du microscope sont utilisés dans cette étude : le mode TEM où le faisceau est parallèle et illumine l'objet de manière fixe et le mode STEM où le faisceau convergent (focalisé) balaye la zone d'intérêt à l'aide de bobines déflectrices.

ii. Imagerie et diffraction

♦ *Imagerie*

Pour obtenir une image en mode TEM, le diaphragme objectif de taille variable (la taille influe sur le contraste « amplitude » de l'image) est introduit dans le plan focal de la lentille objectif. En mode STEM, le faisceau transmis en chaque point est capté par un détecteur d'électrons.

Plusieurs modes d'imagerie existent et sont utilisés dans cette étude (Figure 45) :

- en champ clair ou BF (bright field) :
- mode TEM : le diaphragme objectif sélectionne uniquement le faisceau direct
- mode STEM : le faisceau balaye la zone imagée point par point et on détecte le faisceau transmis direct
- en champ sombre ou DF (dark field)
    - mode TEM : le diaphragme objectif sélectionne une partie des faisceaux diffractés
    - mode STEM : le faisceau balaye la zone imagée point par point et on détecte les faisceaux diffractés à l'aide d'un détecteur annulaire
- en champ sombre annulaire à grand angle ou HAADF
    - uniquement en mode STEM : un détecteur annulaire permet de sélectionner les faisceaux diffractés avec un angle important supérieur à 50mrad en

chaque point. Ces images sont également appelées images Z-contraste car les intensités observées sont approximativement proportionnelles à Z^2.

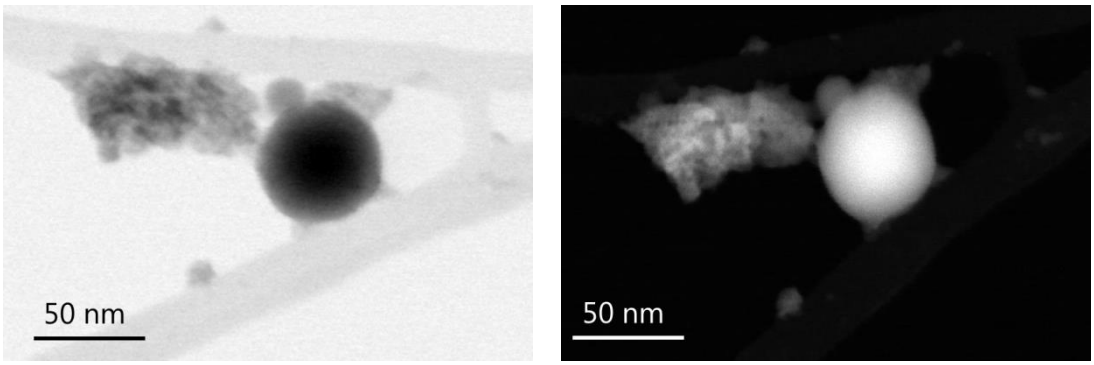


Figure 45 : Différents modes d'imagerie au MET ; gauche : STEM champ clair ; droite : STEM champ sombre annulaire à grand angle (HAADF).

♦ *Diffraction*

Pour obtenir un cliché de diffraction, un diaphragme (appelé diaphragme de sélection d'aire ou SAED) est placé dans le plan image de la lentille objectif et permet d'analyser la diffraction de zones de diamètre supérieure ou égal à 50 nm environ (Figure 46). Il n'est par conséquent pas possible d'obtenir des clichés de diffraction sur des nanostructures de taille inférieure à cette gamme de taille.

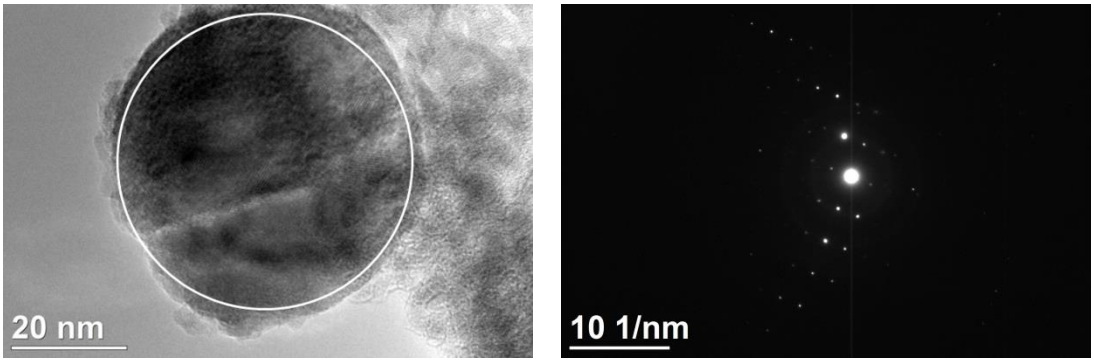
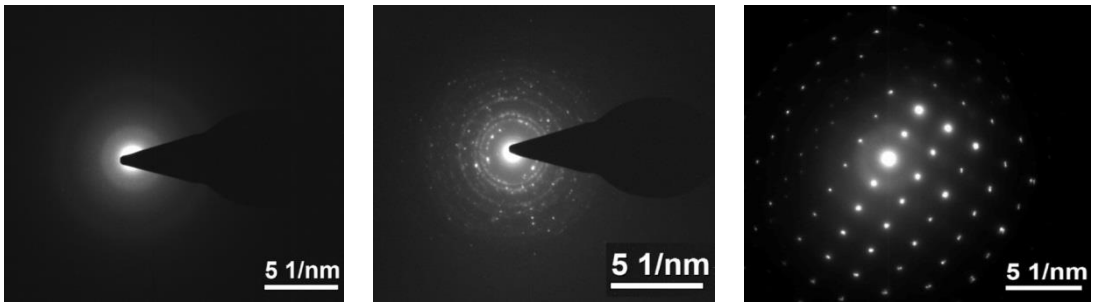


Figure 46 : Exemple de cliché de diffraction par sélection d'aire (SAED) ; gauche : zone sélectionnée par le diaphragme (image TEM-BF) ; droite : cliché de diffraction correspondant.

Après acquisition la mesure des distances D entre le point central et les points (ou les anneaux) adjacents permet d'obtenir les distances interréticulaires d_{hkl} du composé sélectionné avec la formule : $d_{hkl} \times D = K$ où K est une valeur fixe appelée constante du microscope. Dans cette étude, la diffraction électronique est utilisée pour étudier la cristallinité des phases en fonction du type de cliché de diffraction obtenu (Figure 47) et pour essayer d'identifier certaines phases par comparaison des distances interréticulaires avec celles de composés de références.



Observation d'anneaux diffus : composé amorphe

Observation d'anneaux de points de diffraction : composé polycristallin ou nanocristallin

Observation d'un cliché de diffraction d'un monocristal : composé monocristallin

Figure 47 : Différents types de clichés de diffraction électronique.

iii. Spectroscopie

♦ *Spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX)*

La spectroscopie EDX permet de détecter et quantifier la composition chimique élémentaire (précision : quelques %). Elle consiste à analyser la distribution en énergie des photons X émis par désexcitation des atomes soumis à un bombardement électronique. Les rayons X émis sont caractéristiques des atomes excités, ce qui permet l'identification chimique. Les rayons X sont émis de manière isotrope dans l'espace mais comme l'angle de collection du détecteur varie souvent entre 0,03 à 0,3 sr, le nombre de coups est limité et peut rendre les analyses difficiles, surtout si l'échantillon est très fin (peu de matière disponible).

Remarque sur les artéfacts : des rayons X peuvent également provenir de l'excitation d'atomes de composants du TEM comme ceux des pièces polaires, situées à proximité de l'échantillon ou de la grille de cuivre recouverte d'un film carboné qui supporte l'échantillon. Par conséquent, l'identification des éléments chimiques doit toujours être effectuée avec les plus grandes précautions.

Dans cette étude, les analyses EDX sont majoritairement opérées en mode STEM. En mode TEM, le faisceau est condensé à la taille approprié pour l'analyse, ce qui peut conduire à un désalignement du système d'illumination. Des pointés et des cartographies à une dimension (profil) ou à deux dimensions (image) sont effectués sur des zones d'intérêt pour détecter et quantifier les éléments chimiques.

♦ *Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)*

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique et structurale d'un échantillon mince. Le spectre EELS est obtenu en mesurant l'énergie cédée inélastiquement par les électrons du faisceau lorsqu'ils traversent l'échantillon mince. Deux zones sont généralement distinguées sur un spectre, correspondant à différents types d'excitations électroniques (Figure 48):

- la région des pertes proches (« low-loss ») est la partie du spectre comprise entre 0 et 50 eV. Elle est dominée par un premier pic très intense de « perte nulle » ou élastique (« zero loss ») qui provient des électrons qui ont traversé l'échantillon sans perdre d'énergie. Les autres pics observés dans cette zone correspondent aux transitions interbandes et aux excitations collectives (plasmons).
- la région des pertes lointaines commence à 50 eV et va jusqu'à plusieurs keV. Les pics observés dans cette zone sont des seuils d'absorption correspondant aux transitions des électrons des couches internes vers les états inoccupés de la bande

de conduction, et sont caractéristiques d'un atome spécifique et de la couche électronique concernée (K, L). C'est cette partie du spectre qui permet l'identification de la nature chimique du matériau étudié.

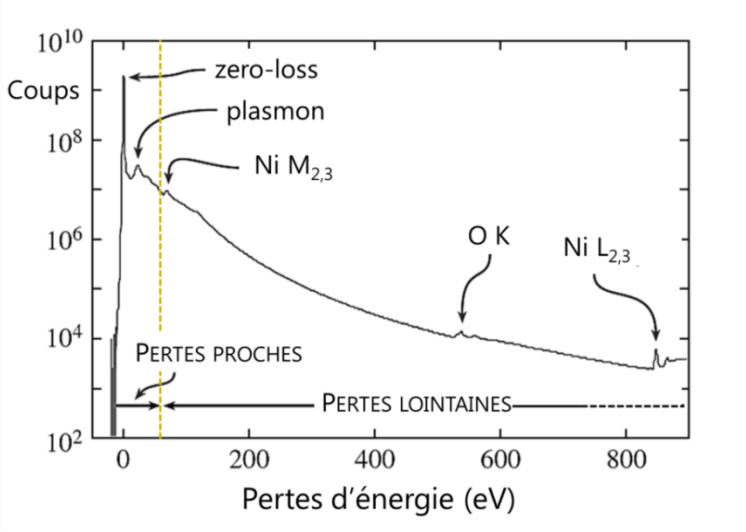


Figure 48 : Exemple de spectre EELS (adapté de Williams & Carter, 2009).

De plus, les seuils d'absorption présentent des fluctuations d'intensité appelées structures fines qui donnent des informations sur l'environnement atomique local (coordination, valence). L'étude de ces structures fines est appelée ELNES (pour « energy-loss near-edge structure »). L'étude de spectres ELNES nécessite une résolution spectrale sub-eV, qui est atteinte à l'aide d'une pointe FEG et qui peut être améliorée avec l'utilisation d'un monochromateur.

Dans cette étude, les analyses EELS sondent qualitativement la région des pertes-lointaines. Des pointés, des spectres-lignes et des spectres-images sont enregistrées sur les zones d'intérêt. Des analyses ELNES sont effectuées au seuil $L_{2,3}$ du fer et K de l'oxygène pour obtenir des informations sur la nature chimique et structurale de certains composés, par comparaison avec des spectres de références (Figure 49).

iv. Appareillage

Les observations MET ont été réalisées à l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est (ICMPE) avec un microscope MET-FEG Tecnai F20 (canon FEG de type Schottky, tension d'accélération 200 kV) manipulé par Eric Leroy et Julie Bourgon, permettant des analyses en balayage (STEM), équipé d'un détecteur EDX (EDAX R-TEM Sapphire Si(Li), angle solide de collection 0,11 sr, fenêtre ultra-fine en polymère, changé en 2017 pour un détecteur EDAX MeteK SDD Octave T Optima 60 mm^2, sans fenêtre avec un angle solide de collection de 0,5 sr) et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons EELS (GIF 2001). La résolution du microscope en mode image est de 0,24 nm. La taille de sonde usuellement atteinte est de quelques nanomètres. La résolution spectrale est de 127 eV pour le détecteur EDX et environ 1,5 eV pour le spectromètre EELS. Pour les analyses EELS, l'angle de convergence est 10 mrad et l'angle de collection est 19 mrad.

Dans le cadre du projet européen ESTEEM-2, des expériences ont été effectuées sur le microscope FEI TITAN QU-Ant-EM (300 kV) manipulé par Nicolas Gauquelin au laboratoire Electron Microscopy for Materials Science (EMAT)[23] (Figure 50). Ce microscope doublement

[23] EMAT, Groenenborgerlaan 171 2020 Anvers, Belgique

corrigé en aberrations, permet d'atteindre des pouvoirs de résolution de 0,05 nm en mode TEM et 0,08 nm en mode STEM. Il est équipé d'un détecteur EDX (résolution 136 eV, non utilisé dans cette étude) et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons EELS (GIF Quantum) qui permet d'acquérir les spectres « low-loss » et « core-loss » quasi simultanément avec une résolution spectrale d'environ 1 eV. Un monochromateur (filtre de Wien) permet d'augmenter la résolution spectrale de 1 eV à 0,15 eV en théorie (0,3 eV pour nos échantillons), et permet de ce fait d'étudier les structures fines des spectres (spectroscopie ELNES). Pour les analyses EELS, l'angle de convergence est 0 mrad et l'angle de collection est 61 mrad. Pour les analyses ELNES, les valeurs sont respectivement 0 mrad et 220 mrad.

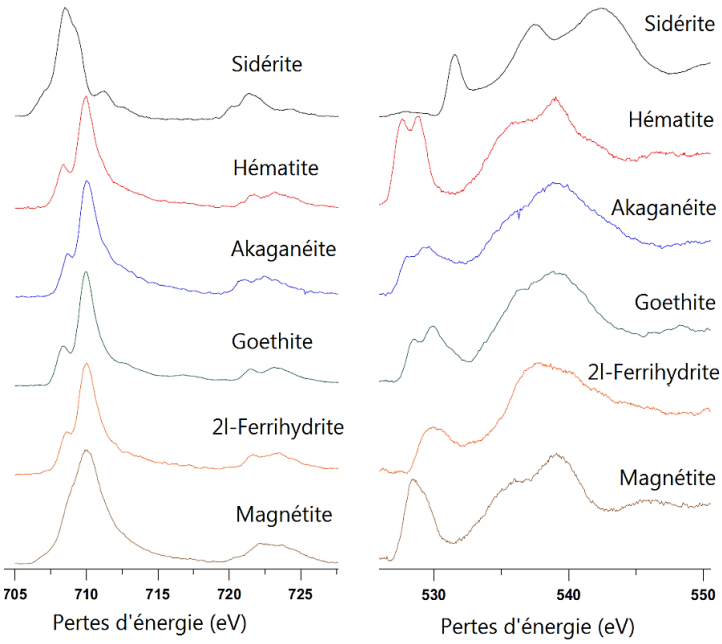


Figure 49 : Spectres ELNES d'oxyhydroxydes de fer de référence ; gauche : seuil L du fer ; droite : seuil K de l'oxygène (source : Chen *et al.*, 2009).

Figure 50 : Insertion d'une lame FIB dans le microscope Titan.

v. Préparation des échantillons

La microscopie TEM nécessite des échantillons fins qui transmettent le faisceau électronique, c'est-à-dire présentant généralement une épaisseur variant entre 50 et 100 nm. Pour ce faire, plusieurs techniques existent (Ayache *et al.*, 2010). Dans cette étude, trois types de préparation différents ont été utilisés. Les supports utilisés sont des grilles de cuivre recouverte d'un film troué de carbone (holey carbon) Pelanne Instruments.

- La poudre grattée au scalpel est mise en suspension dans de l'éthanol, et le tout est passé dans un bain d'ultrasons pendant quelques minutes. Après environ une minute d'attente, qui permet aux grosses particules de se déposer au fond du récipient, une seringue est utilisée pour prélever deux à trois gouttes du surnageant et les déposer sur la grille de cuivre. Ce type d'échantillon est analysé avec le Tecnai F20.
- La grille de cuivre est délicatement frottée sur le haut de la lame de verre recouverte de particules ablatées au laser, où sont présentes les plus petites particules. Ce type d'échantillon est analysé avec le Tecnai F20.

- Des découpes par faisceaux d'ions focalisés (FIB : focused ion beam) ont été réalisées à l'EMAT avec un microscope Dual beam HéliosNanoLab650 (Figure 51). Le principe est le suivant : dans un MEB, la zone d'intérêt est recouverte d'une couche de carbone pour rendre la surface conductrice puis d'une couche de platine pour protéger la surface. Des ions Ga sont ensuite envoyés pour éliminer la matière tout autour de la zone, ce qui permet de façonner une tranche de matière de dimensions 2x2 µm. La tranche est ensuite extraite à l'aide d'un nano-manipulateur puis affinée par projection d'ions Ga jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée (inférieure à 100 nm). Les découpes FIB sont observées et analysées avec le Titan Qu-Ant-em.

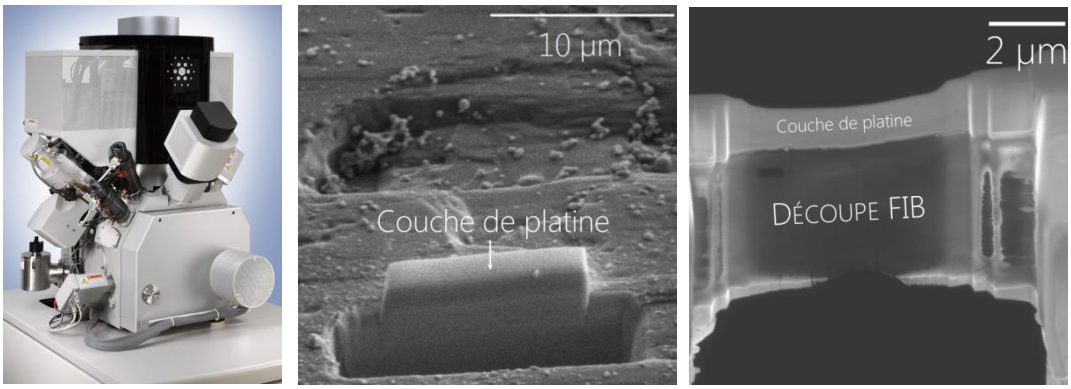


Figure 51 : Préparation FIB; gauche : microscope Hélios NanoLab650 (source : http://labsoft.pl); milieu : usinage par projection d'ions Ga (image MEB-BSE); droite : affinage de la tranche de matière (image MEB-BSE).

vi. Traitement des données

Le traitement des données est effectué avec le logiciel DigitalMicrograph 2.32.888 (version offline) de GATAN pour l'imagerie, les analyses EDX en mode TEM et les analyses EELS, ainsi que les logiciels ES Vision 4 de Emispec Systems et TEAM (Texture & Elemental Analytical Spectroscopy) pour les analyses EDX.

Pour les spectres EELS, le fond continu (dû à des phénomènes de diffusion multiples) extrapolé sur les seuils est soustrait du spectre. Concernant les cartographies EELS, des spectres sont extraits de zones d'intérêt sélectionnées (ROI). La sélection d'un seuil dans le spectre permet ensuite d'obtenir une image filtrée en énergie qui donne la répartition spatiale de l'élément chimique considéré (cartographie d'intensité de seuil). L'intensité des spectres est parfois normalisée (par le maximum) pour comparer l'allure des seuils.

vii. Difficulté d'observation et dégradation due au faisceau d'électrons

La diffusion inélastique peut conduire à la dégradation des échantillons observés, par trois processus principaux : échauffement, déplacement d'atomes, ou radiolyse (processus d'ionisation qui peut changer la nature chimique et la structure du matériau) (Williams & Carter, 2009). Pour réduire la probabilité de dégradation par échauffement, toutes les observations et analyses MET ont été effectuées à froid avec un porte-échantillon refroidi par de l'azote liquide (-172°C). Malgré cette précaution, le gypse reste très sensible sous le faisceau (Figure 52), ce qui rend les observations MET parfois compliquées. Plusieurs types de dégradation ont été observés, que ce soit en mode TEM ou STEM, et surviennent toujours très rapidement (quelques secondes à quelques minutes) :

- Apparition de bulles
- Destruction de matière (trous, lignes) dues aux analyses spectroscopiques

- Effondrement de la structure sur elle-même

Ces dégradations, observées de manière qualitative, sont prises en compte dans l'interprétation des résultats. Aucune dégradation n'a été observée sur les composés autres que le gypse.

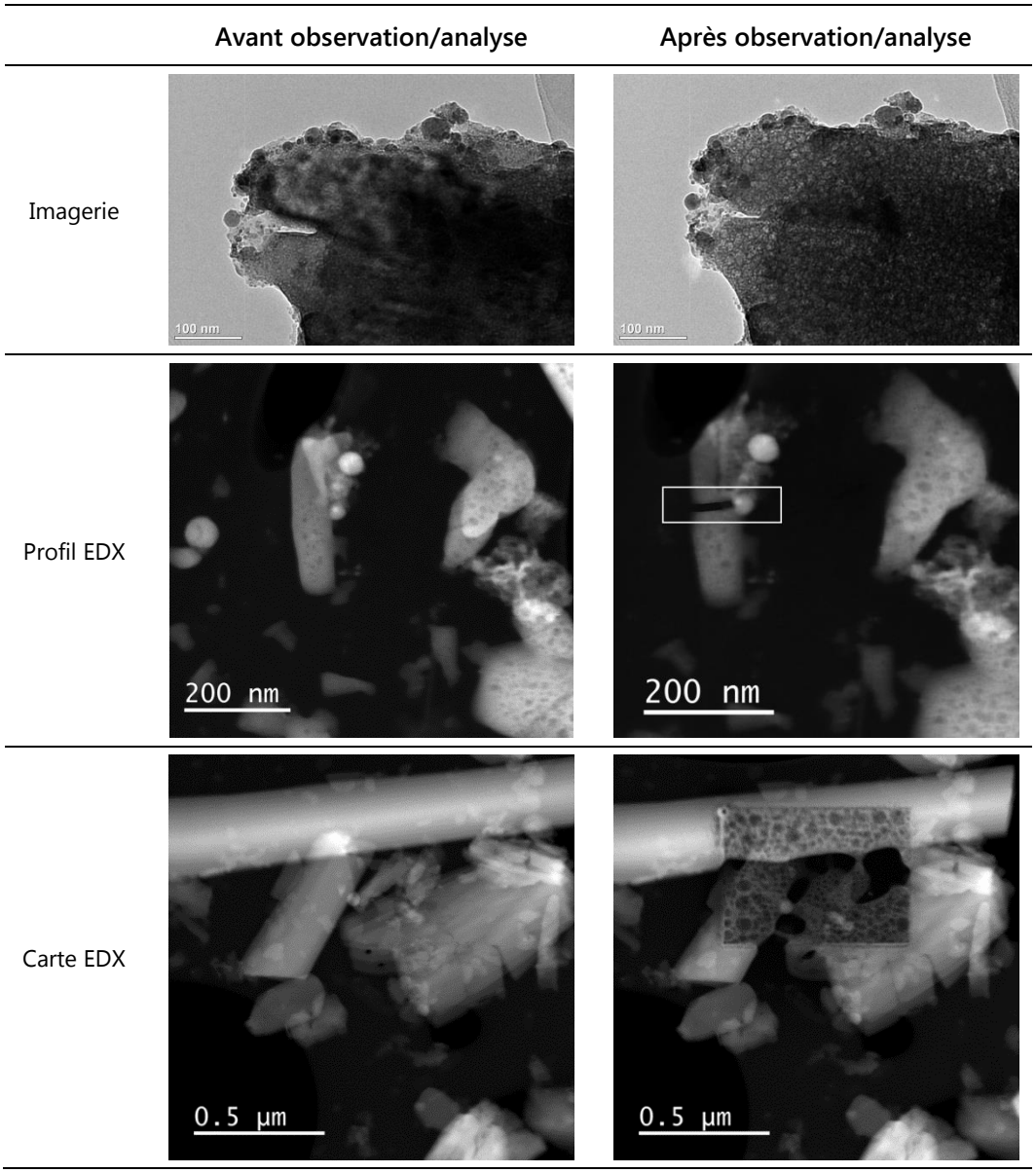


Figure 52 : Différents types de dégradations dues au faisceau électronique au MET.

2.4.8. Échantillons de référence

Deux types d'échantillons de références sont utilisés :

- Des éprouvettes de plâtre **pur**, fine et épaisse, sont élaborées à partir de l'hémihydrate ALDRICH par le même protocole que celui de l'élaboration des croûtes synthétiques. De la poudre est grattée de la surface.
- Des poudres d'oxyhydroxydes de fer de référence sont utilisées (Tableau 10). Leur pureté est contrôlée par DRX et spectroscopie Raman. Toutes les poudres de référence correspondent bien à la phase prévue à l'exception de la magnétite qui

contient des traces d'hématite, il n'a pas été possible de trouver de la magnétite parfaitement pure. Pour les analyses de spectroscopie de réflexion diffuse, les poudres d'oxydes de fer sont lissées sur des plaquettes de plâtre pur.

Tableau 10 : Oxydes de fer de référence.

Poudre de référence	Couleur à l'œil nu	Provenance
Hématite	Rouge	Aldrich
Hématite	Violet	Prolabo
Maghémite	Brun	Aesar
Lépidocrocite	Brun-orange	Aesar
Goethite	Jaune	Aldrich
Ferrihydrite	Brun rouge	Synthétisée par Monnier (2008)
Magnétite	Noir	Fournie par Monnier (2008)

2.5. Méthodologie spécifique à l'étude de cas

Une étude de cas a été menée sur le portail des Valois de la basilique Saint-Denis et a nécessité une méthodologie spécifique adaptée aux contraintes des études de terrain. L'objectif de l'étude est d'identifier l'origine des différentes colorations présentes sur le portail, liées à l'utilisation de différentes techniques de nettoyage.

La méthodologie de l'étude est illustrée sur la Figure 53.

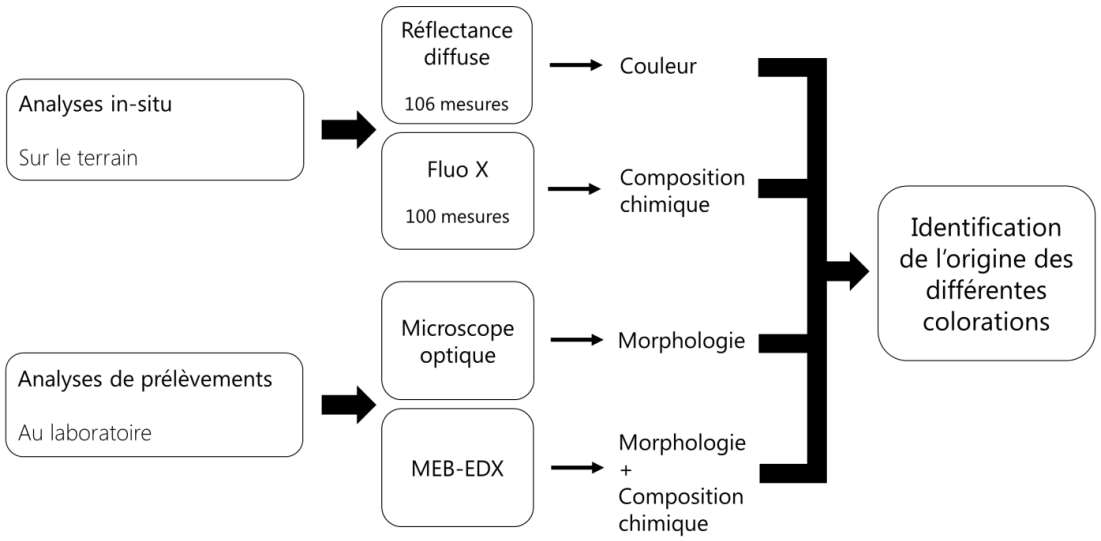


Figure 53 : Méthodologie spécifique à l'étude de cas sur le portail des Valois.

Elle est divisée en deux parties. Des analyses in-situ ont été effectuées directement sur le portail pour caractériser la couleur par spectrométrie de réflexion diffuse et la composition chimique élémentaire par spectroscopie de fluorescence X.

Les analyses de réflexion diffuse ont été réalisées avec le spectromètre ASD FieldSpec4 décrit précédemment dans la partie B.1. 47 mesures ont été effectuées sur le haut du portail (tympan, linteau, voussures) et 59 mesures ont été effectuées sur le bas du portail (statues-colonnes, piédroits sculptés, trumeau, colonnes et chapiteaux) par Aurélie Tournié du Centre de Recherche et Conservation des Collections (CRCC) (Figure 54). Les spectres sont visualisés et traités sur OriginPro7 et les coordonnées colorimétriques sont extraites des spectres avec la macro EXCEL du CRCC.

Les analyses de fluorescence X ont été réalisées avec un appareil de fluorescence X portable Tracer III-SD qui permet d'analyser la composition chimique élémentaire de surfaces d'environ 5mm^2, avec un temps d'analyse d'une minute à 40kV/36µA en mode Emp Trace Mud Rock. Le faisceau de rayons X étant très énergétique, il pénètre profondément dans la pierre (plus de plusieurs millimètres pour la calcite pure[24]). 37 analyses ont été effectuées sur le haut du portail (tympan, linteau, voussures) et 63 analyses ont été effectuées sur le bas du portail (statues-colonnes, piédroits sculptés, trumeau, colonnes et chapiteaux) par Aurélia Azéma et David Giovannacci du LRMH (Figure 55). Le logiciel de visualisation des spectres est le logiciel S1PXRF 3.8.30.

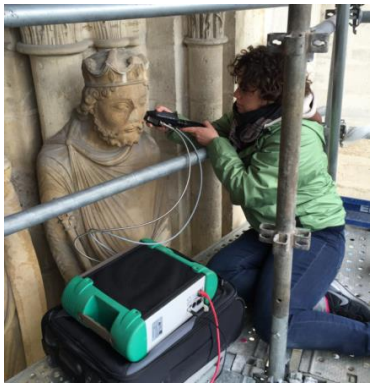


Figure 54 : Mesure de la réflexion avec un spectromètre portable.

Figure 55 : Mesures de la composition chimique des surfaces avec un appareil de fluorescence portable.

Des analyses de prélèvements ont été réalisées au LRMH pour examiner la morphologie et la composition élémentaire par microscopie optique et MEB-EDX. 41 prélèvements ont été effectués sur tout le portail sur des zones préalablement repérées, présentant des altérations superficielles comme des écailles de pierre facilement détachables, ou des zones présentant des restes de croûte noire.

Certains prélèvements sont sélectionnés et analysés suivant la procédure suivante :

- observation au MO (voir partie B.6. pour la description de l'appareillage),
- observation au MEB-W ou MEB-FEG (voir partie B.6. pour la description de l'appareillage),
- inclusion de certains prélèvements en coupe transverse en résine ARALDITE 2020 suivi d'un polissage manuel
- observation des blocs polis au MO,
- observation des blocs polis au MEB-W.

Toutes les localisations des analyses et prélèvements sont présentées en annexe n°5.

2.6. Essais de remédiation au jaunissement

Des essais de remédiation au jaunissement ont été effectués par utilisation de rayonnements ultra-violets (UV), émis par des lampes fluorescentes à 313 nm et un laser Nd:YAG QS à 355 nm.

[24] Estimé avec le site CXRO : http://henke.lbl.gov/optical_constants/

2.6.1. Lampes UV-B à 313 nm

Des essais d'atténuation de la coloration jaune obtenue après nettoyage au laser à 1064 nm ont été menés au Centre Interdisciplinaire de Conservation et Restauration du Patrimoine (CICRP). Quatre éprouvettes d'encrassement synthétiques à base de poudre d'hématite, de cendres volantes et de croûte noire naturelle ont été élaborées spécialement pour ces essais. Le Tableau 11 résume le matériel utilisé pour confectionner ces éprouvettes. Les poudres sont appliquées délicatement au doigt sur des plaquettes de plâtre, pour former une fine couche d'encrassement synthétique.

Tableau 11 : Matériel utilisé pour confectionner les éprouvettes spécifiques aux essais d'atténuation UV.

Composé	Provenance	Couleur
Hématite	Aldrich	Rouge
Croûte noire naturelle	Basilique Saint-Denis	Gris foncé
Cendres de charbon	Surschiste (Gardanne)	Gris clair
Cendres de pétrole	Centrale thermique de Porcheville	Gris foncé

Les éprouvettes sont ensuite irradiées au laser Nd :YAG à 1064 nm dans les conditions décrites dans la partie 2.3. Elles sont ensuite exposées pendant 69.4 heures au rayonnement UV (313 nm) produit par une enceinte de vieillissement artificiel Q-UV LAB Product à une température fixe de 55°C avec une irradiance totale de 1,34 $W.m^{-2}$ et une fluence cumulée de 33,3 $J.cm^{-2}$ (Figure 56). Avant exposition, l'extrémité de chaque échantillon est recouverte d'une feuille d'aluminium pour garder une zone de référence non exposée au rayonnement UV.

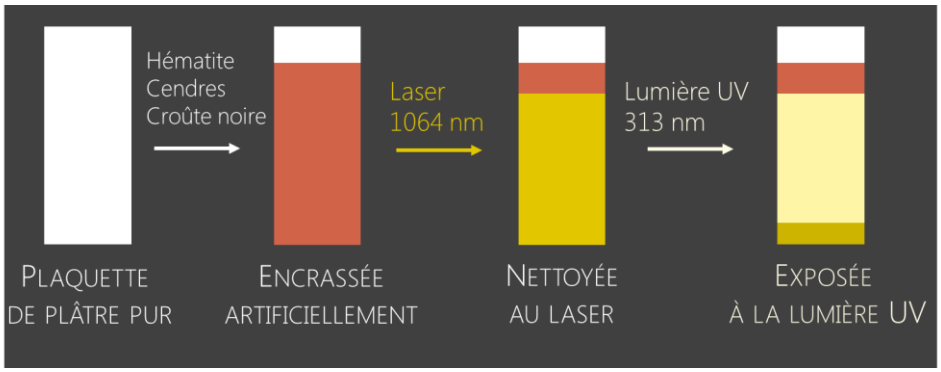


Figure 56 : Atténuation de l'effet jaune par exposition à la lumière UV (313 nm).

Leur couleur est étudiée avec le colorimètre décrit dans la partie D.1. Des mesures sont effectuées en deux points de l'échantillon avant et après irradiation laser puis toutes les dizaines d'heures environ pendant l'exposition UV. Pour chaque point d'analyse, le colorimètre effectue automatiquement une moyenne de trois mesures, ce qui permet de calculer des moyennes et des écarts-types.

2.6.2. Laser UV Nd :YAG QS à 355 nm

Des essais d'irradiation laser Nd :YAG UV Q-switched (355 nm) ont été effectués avec un laser ULTRA 355nm de chez Quantel. Un montage basique a été réalisé sur table optique avec un miroir (Thorlabs) et une lentille convergente de focale 30 cm (Thorlabs) pour pouvoir faire varier la fluence.

a. Calibration de la fluence

La fluence est calibrée selon la même procédure que celle décrite pour le laser infra-rouge. Le laser présente une énergie par pulse E de 16 mJ. La Figure 57 montre la courbe de calibration utilisée.

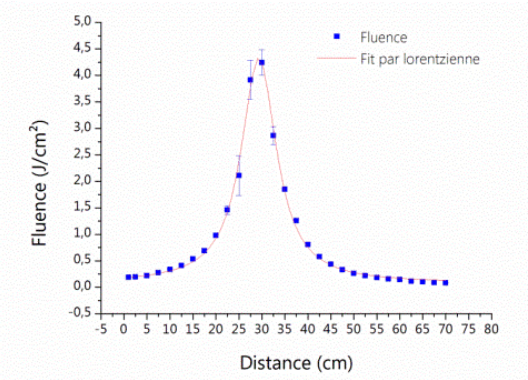


Figure 57 : Courbe de calibration de la fluence en fonction de la distance de travail (355 nm).

b. Protocole d'irradiation laser

Les échantillons utilisés pour ces essais sont des croûtes modèles à 1% (fine) et 30% (fine et épaisse) d'hématite ainsi que des croûtes reconstituées à partir de croûte noire naturelle (fine et épaisse), de dimensions non standards 11x10 cm. Les paramètres laser utilisés sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Paramètres d'irradiation utilisés pour les essais d'irradiation UV.

Paramètre	Unités	Intervalle de valeurs utilisées
Puissance moyenne	W	0,02-0,2
Energie d'un pulse	mJ	~ 16
Fluence	$J.cm^{-2}$	0,1-1,8 (irradiation directe) 0,1-1 (irradiation séquentielle)
Fréquence de tir	Hz	1 et 10
Nombre d'impulsions	-	200 (irradiation directe) 100 (irradiation séquentielle)
Humidification	-	Oui

Deux types d'essais d'irradiation laser sont menés :

Une irradiation directe à 355 nm est effectuée pour simuler un nettoyage laser et examiner la couleur de la surface nettoyée par comparaison avec celle obtenue par irradiation à 1064 nm. Dans ce cas la surface est préalablement humidifiée avec un brumisateur (un à trois sprays). L'échantillon est ensuite irradié à 355 nm sur une surface carrée de 1 cm^2 avec une fluence de 0,1 J.cm-2, une fréquence de tir de 1 Hz et 200 impulsions. L'opération est ensuite répétée sur des carrés adjacents en augmentant progressivement la fluence jusqu'à 1,8 J.cm-2. Une fois que cette première série est complétée, tout le traitement laser est renouvelé à 10 Hz, en gardant le même nombre d'impulsions. Pour la comparaison, des éprouvettes sont également irradiées à 1064 nm,

suivant la même procédure, avec une fluence variant entre 0,2 et 2 J.cm-2 et 100 impulsions. La Figure 58 résume les paramètres utilisés pour l'irradiation UV.

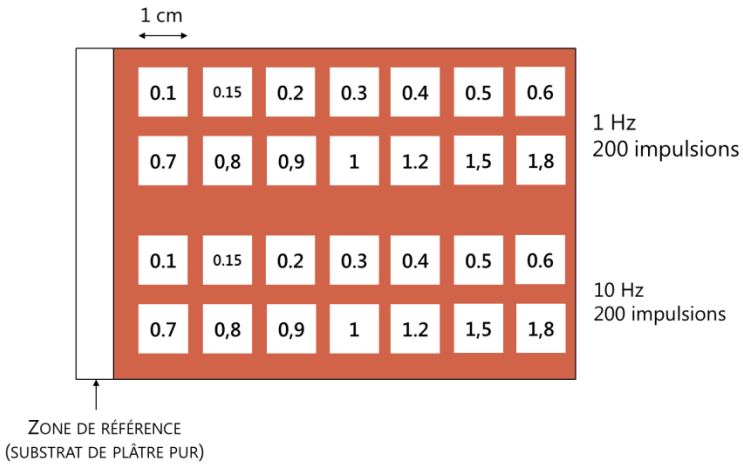


Figure 58 : Irradiation directe UV d'une éprouvette de croûte modèle (vue de dessus) ; les chiffres représentent les fluences utilisées.

Une irradiation séquentielle IR puis UV est également effectuée : les éprouvettes sont préalablement jaunies par irradiation à 1064 nm (voir partie 2.3. pour les conditions expérimentales) puis irradiées à 355 nm dans le but d'atténuer la coloration jaune. Dans ce cas, la procédure est la suivante : la surface jaune est préalablement humidifiée avec un brumisateur (un à trois sprays). L'échantillon est ensuite irradié à 355 nm sur une surface carrée de 1 cm^2 avec une fluence de 0,1 J.cm-2, une fréquence de tir de 1 Hz et 100 impulsions. L'opération est ensuite répétée sur des carrés adjacents en augmentant progressivement la fluence jusqu'à 1 J.cm-2.

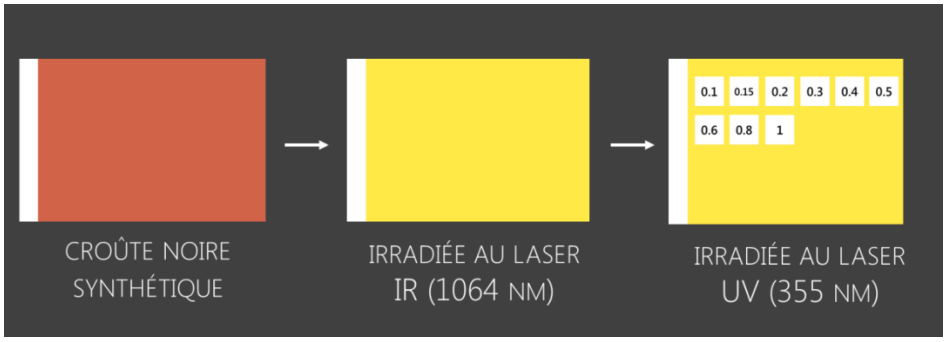


Figure 59 : Irradiation séquentielle IR puis UV d'une éprouvette de croûte modèle (vue de dessus); les chiffres représentent les fluences utilisées.

Les surfaces irradiées sont ensuite examinées au MO en lumière normale et rasante. Le nettoyage par laser (irradiation directe) est considéré comme satisfaisant si toute la salissure est éliminée et que le substrat n'est pas altéré. Dans le cas de l'irradiation séquentielle, le MO est utilisé pour vérifier que l'atténuation de la couleur n'est pas due à une altération du substrat sous-jacent.

Chapitre 3
Caractérisation multi-échelle du jaune laser

Chapitre 3. Caractérisation multi-échelle du jaune laser

Ce chapitre présente les résultats de la caractérisation des éprouvettes de croûtes noires synthétiques avant et après irradiation. La première partie sera consacrée aux croûtes modèles à base d'hématite et la seconde aux croûtes reconstituées à partir de croûte noire naturelle. Dans les deux premières parties, la structure sera tripartite, chaque sous-partie correspondant aux différentes échelles de caractérisation (macroscopique, microscopique et nanoscopique). A la fin de chaque sous-partie un bilan résumera les informations obtenues. La troisième partie détaillera ensuite les résultats spécifiques à l'étude de cas menée sur le portail des Valois de la basilique Saint-Denis.

3.1. Les croûtes noires modèles

Comme évoqué dans le chapitre 1, l'irradiation laser d'éprouvettes de croûtes noires modèles à base d'hématite conduit au jaunissement du substrat. Dans notre étude, des croûtes modèles à 1 et 30% d'hématite ont été synthétisées puis irradiées selon la méthode décrite au chapitre 2. Leur caractérisation est ensuite menée selon la stratégie analytique également définie au chapitre 2. Certains résultats de cette partie ont été publiés (Godet *et al.*, 2016) (voir annexe 6).

3.1.1. Caractérisation macroscopique

a. Couleur

i. Observation visuelle

Avant irradiation, les croûtes modèles à base d'hématite présentent des teintes rosées à rouges (Figure 60). A 1% d'hématite, la croûte fine a une couleur rose pâle tandis que la croûte épaisse présente une teinte lilas. A 30% d'hématite, la croûte fine montre une couleur rouge lie de vin, et la croûte épaisse une teinte légèrement plus sombre.

Après irradiation laser entre 0,2 et 0,9 J.cm^{-2}, les croûtes fines sont ablatées et le substrat en plâtre sous-jacent prend une coloration jaune. Plus la concentration en hématite est importante, plus le jaune apparaît intense. Dans le cas des croûtes épaisses, deux cas distincts sont observés en fonction de la fluence utilisée. À faible fluence, correspondant à environ 0,2 J.cm^{-2}, les croûtes épaisses ne sont pas ablatées mais seulement *décolorées* : la croûte à 1% d'hématite devient ocre jaune tandis que celle à 30% prend une teinte brune. À des fluences plus élevées, entre 0,5 et 0,8 J.cm^{-2}, la croûte épaisse à 30% d'hématite est *ablatée* et la surface du substrat en plâtre devient jaune. La croûte épaisse à 1% d'hématite s'est révélée impossible à ablater complètement sans altérer le substrat, probablement à cause de sa faible absorption du rayonnement infra-rouge. Dans la suite de cette étude, la mention « après irradiation laser » signifiera généralement « après irradiation *avec ablation* ». L'irradiation à faible fluence conduisant à la *décoloration* de la croûte sera étudiée dans certains cas spécifiques qui seront précisés.

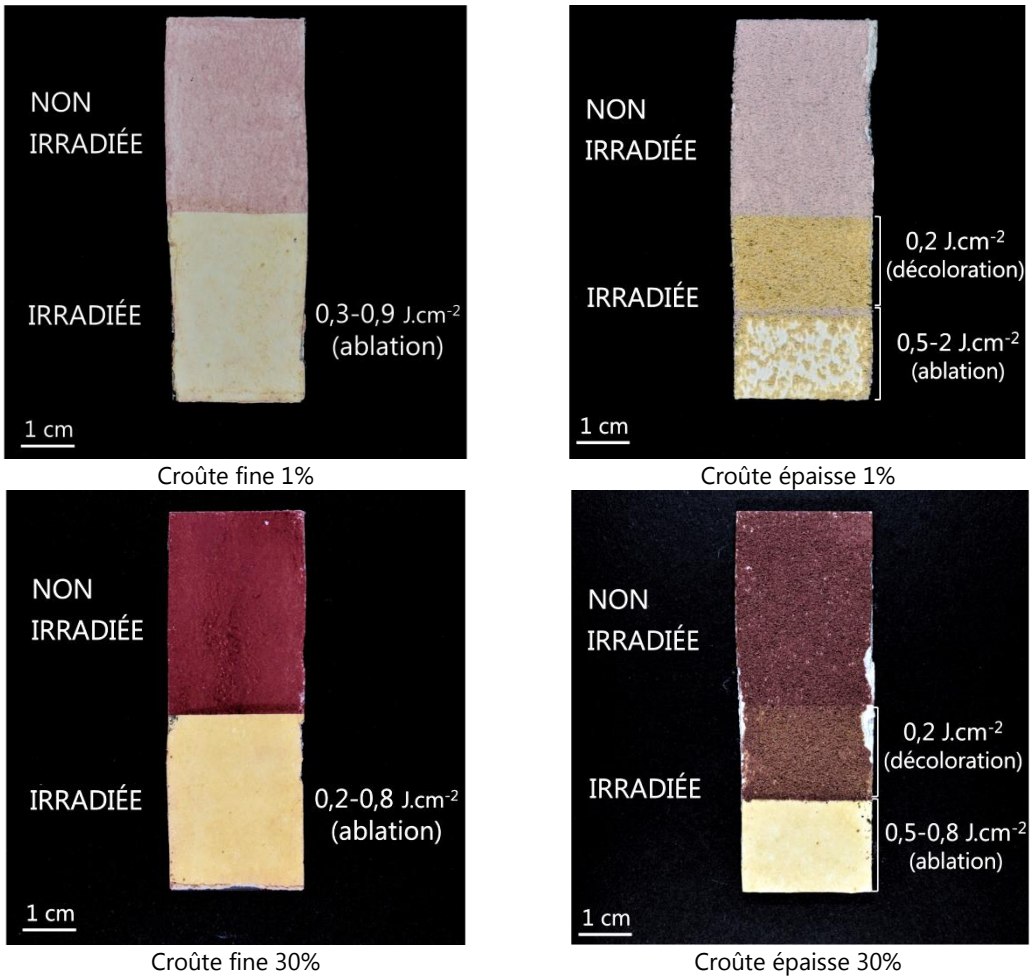


Figure 60 : Croûtes modèles avant et après irradiation laser (photographies vues de dessus).

ii. Coordonnées colorimétriques

Les coordonnées colorimétriques sont obtenues avant et après irradiation laser (Tableau 13). Si on choisit comme référence la couleur de la surface avant irradiation, on constate que le jaunissement observé visuellement est dû à une augmentation conjointe de la clarté L^* ($+4 < \Delta L^* < +48$), de la saturation C^* ($\Delta C^* \approx +6$) et de la teinte h^* qui augmente fortement vers le jaune ($h^*_{jaune} = +90°$ et $+40 < \Delta h^* < +57$).

Tableau 13 : Coordonnées colorimétriques des croûtes modèles; pour la croûte épaisse à 1% d'hématite, les valeurs après irradiation sont celles de la croûte décolorée.

Echantillon	Type	Laser	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*	ΔE_{76}	RGB
Substrat blanc (référence)	Fin	/	98,2	0,35	0,92	1,0	69,1	-	
	Epais	/	95,0	0,22	1,2	1,2	79,5	-	
1% d'hématite	Fin	Avant	82,9	7,2	6,2	9,5	40,8	-	
		Après	87,3	0,13	14,9	14,9	89,5	23	
	Epais	Avant	77,3	5,1	4,4	6,7	40,3	-	
		Après	77,1	2,9	20,3	20,5	81,9	17	
30% d'hématite	Fin	Avant	39,9	24,3	16,7	29,4	34,4	-	
		Après	86,6	6,9	34,2	34,9	78,6	67	
	Epais	Avant	37,0	15,4	9,4	18,0	31,5	-	
		Après	84,5	0,5	24,3	24,3	88,8	66	

La représentation en coordonnées polaires permet de visualiser facilement les variations du rayon de saturation C^* et de l'angle de teinte h^* (Figure 61).

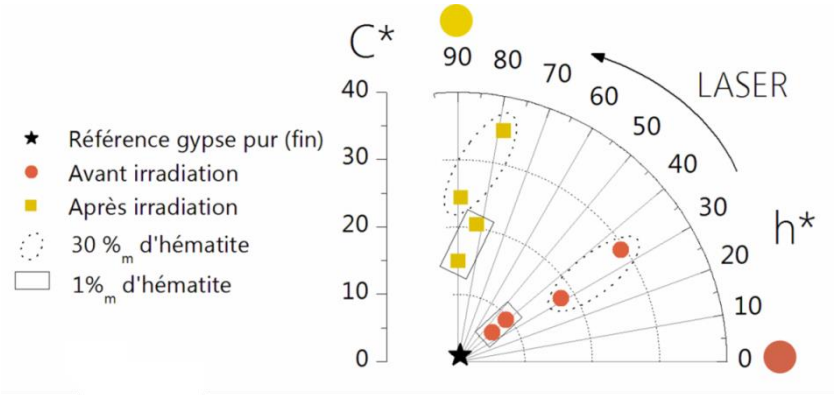


Figure 61 : Représentation des coordonnées chromatiques en coordonnées polaires (croûte modèle) ; les deux points encadrés d'un rectangle (1%) ou d'un ovale (30%) correspondent respectivement aux éprouvettes fine et épaisse.

La représentation de L^* en fonction de C^* permet d'étudier les changements de clarté L^* et de saturation C^*. On constate que la clarté augmente plus pour les croûtes à 30% que pour celle à 1% qui sont déjà très claires (Figure 62).

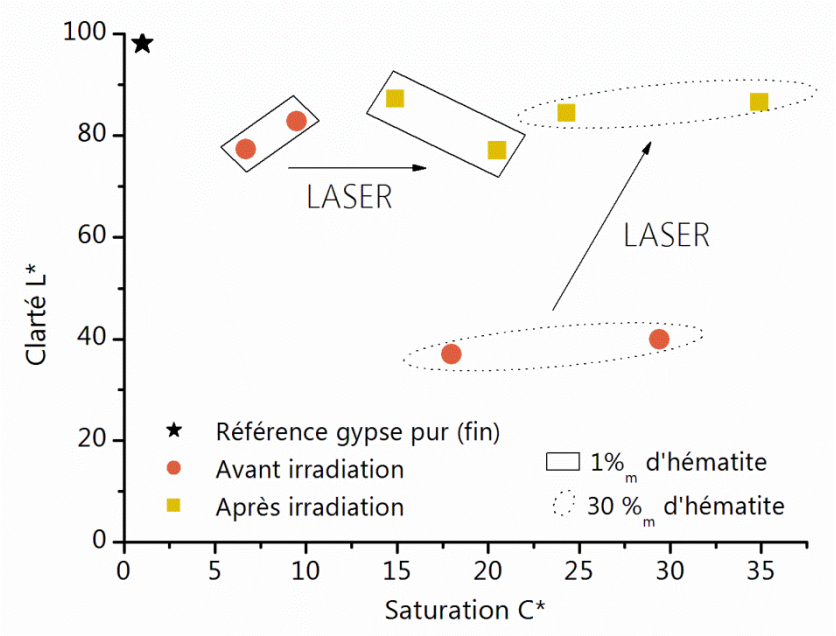


Figure 62 : Représentation de la clarté L* en fonction de la saturation C* (croûte modèle) ; les deux points encadrés d'un rectangle (1%) ou d'un ovale (30%) correspondent respectivement aux éprouvettes fine et épaisse.

Les valeurs de la coordonnée b^* augmentent fortement après irradiation laser ($+8 < \Delta b^* < +18$), traduisant le jaunissement observé.

De plus la teinte jaune plus intense des croûtes modèles à 30% par rapport à celles à 1% est reflétée par les valeurs de la coordonnée b^* avec pour les croûtes fines $b^*_{30\%} = +34{,}2$ contre $b^*_{1\%} = +14{,}9$. Cette différence est principalement liée à une augmentation de la saturation C^* et non à des variations de la teinte h^* ou de la clarté L^* qui présentent des valeurs similaires dans les deux cas.

Si on choisit maintenant comme couleur de référence celle du substrat blanc de plâtre (fin), on constate que les valeurs de b^* et C^* après irradiation laser sont supérieures à celles du plâtre pur de plus d'une dizaine d'unités ($+15 < \Delta b^* < +33$) tandis que celles de clarté L^* sont plus faibles ($-2 < \Delta L^* < -21$). L'angle de teinte h^* après irradiation correspond à des teintes plus jaunes que celles du substrat ($+10 < \Delta h^* < +20$).

iii. Signatures spectrales

♦ *Région visible (380-740 nm)*

Dans la région visible, on retrouve avant irradiation le spectre de réflexion caractéristique de l'hématite (Figure 63). Dans la croûte à 1%, il est plus difficile à observer car l'hématite est présente en plus faible quantité et son signal est atténué par la forte réflexion du gypse.

Après irradiation, un bord d'absorption assez large est observé. Les courtes longueurs d'ondes sont moins réfléchies que les grandes longueurs d'onde. Ce type de spectre est caractéristique des teintes jaunes.

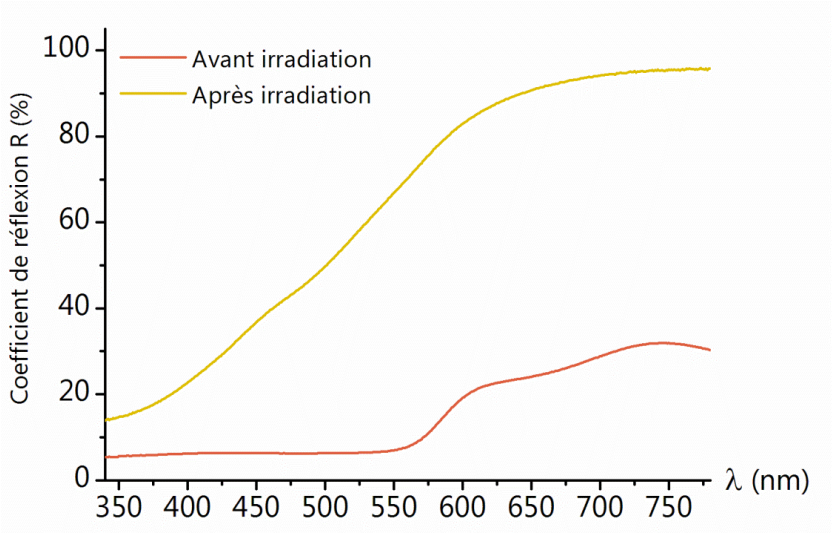


Figure 63 : Spectre de réflexion diffuse de la croûte fine à 30% d'hématite dans la région visible.

Les courbes d'absorption apparente ainsi que les spectres de dérivée seconde ont été tracés dans la région visible étendue au proche ultra-violet et proche infra-rouge pour étudier les différentes bandes d'absorption caractéristiques (Figure 64). À chaque maxima d'absorption correspond un minima de la dérivée seconde.

Avant irradiation, le spectre de dérivée seconde de la croûte fine contenant 30% d'hématite montre trois minima vers 560, 655 et 845 nm. Le minima à 560 nm correspond à un seuil abrupt d'absorption dont l'attribution semble encore incertaine. Selon Sherman & Waite (1985), les trois minima correspondent à des transitions de champ cristallin de l'ion Fe^{3+} en symétrie octaédrique (celle à 560 nm étant intensifiées par couplage antiferromagnétique) soit : ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G) + {}^4T_1(G)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2(4G)$ et ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(4G)$. D'autres auteurs suggèrent que la première (Morris *et al.*, 1985) ou les deux premières bandes (Pailhé *et al.*, 2008) correspondent plutôt à des transferts de charge entre les orbitales $3d$ du fer et $2p$ de l'oxygène $2p(O^{2-}) \rightarrow 3d(Fe^{3+})$.

Dans l'échantillon contenant 1% d'hématite, on observe uniquement les deux bandes à 560 et 850 nm. Elles sont moins bien définies car la quantité d'hématite est plus faible.

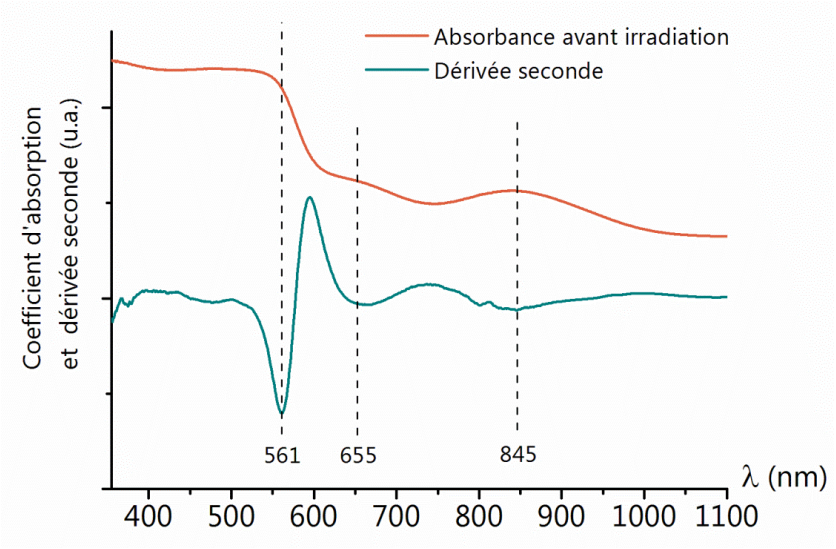


Figure 64 : Spectre d'absorption de la croûte fine à 30 % avant irradiation.

Après irradiation, les spectres d'absorption changent de forme : le seuil d'absorption abrupt se décale vers les courtes longueurs d'onde du proche UV (Figure 65). Ce seuil d'absorption correspond probablement à un transfert de charge qui se produit dans l'UV et dont la queue d'absorption déborde dans le visible (Scheinost & Schwertmann, 1997). Plusieurs minima sont observés vers 424, 482, 560 et 990 nm. La bande à 424 nm indique la présence probable de Fe^{3+} après irradiation, et pourrait correspondre à la transition ${}^6A_1 \rightarrow 4E, {}^4A_1$ tandis que le minima à 482 nm serait attribué à la transition ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(G) + {}^4T_1(G)$ (Burns, 1993c). Le minima à 556 nm témoigne probablement de résidus d'hématite. Une bande d'amplitude très faible est également observée vers 1000 nm, et pourrait correspondre à la transition de champ de ligand ${}^4A_1 \rightarrow {}^4T_1(4G)$ de l'ion Fe^{3+} ou encore à la transition $5T_2 \rightarrow E$ de l'ion Fe^{2+} en symétrie octaédrique (Burns, 1993c).

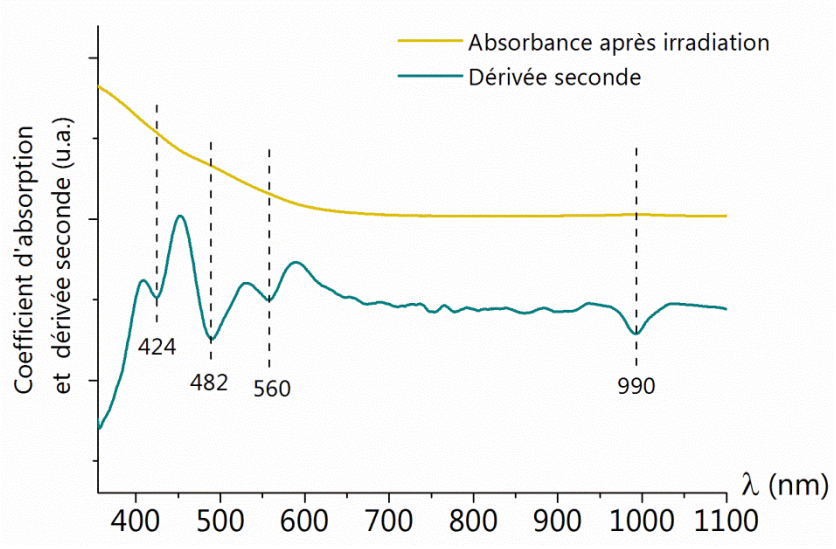


Figure 65 : Spectre d'absorption de la croûte fine à 30% après irradiation.

♦ *Région du proche infra-rouge (740-2500 nm)*

Avant et après irradiation, on observe dans la région du proche infra-rouge (740-2500 nm) et pour toutes les croûtes modèles les bandes caractéristiques du gypse, correspondant

aux vibrations et élongations de la molécule d'eau accrochée aux dodécaèdres de calcium (Bishop *et al.*, 2014a; Lindberg & Smith, 1973) (Figure 66). Le Tableau 14 résume les différentes bandes observées en comparaison avec celles du gypse mesurées dans la littérature.

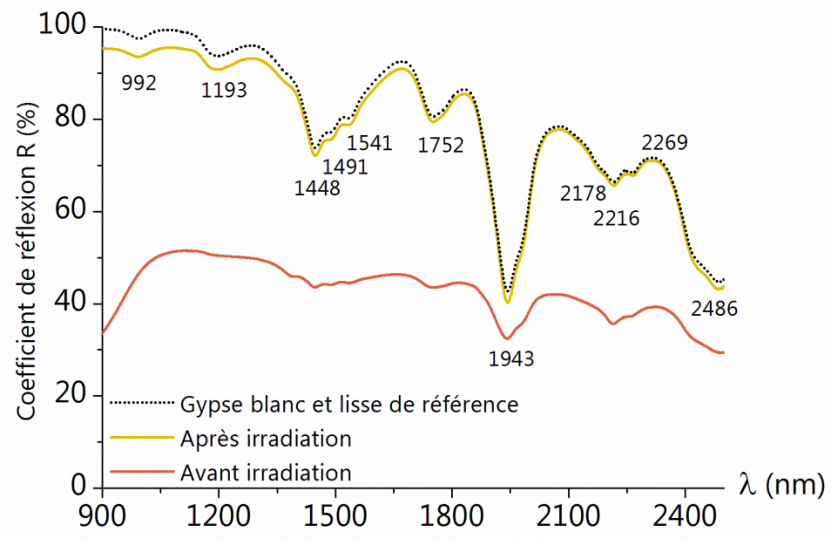


Figure 66 : Spectres de réflexion diffuse de la croûte fine à 30%m d'hématite dans le proche infra-rouge (1000-2500 nm).

Tableau 14 : Bandes d'absorption observées dans la région du proche-infrarouge et comparaison avec des références de la littérature.

Bandes d'absorption détectées (nm)	Gypse (Cloutis *et al.*, 2006)	Gypse (Anbalagan *et al.*, 2009)
1193	-	1190
1448	1449	1450
1491	1488	1500
1541	1534	-
1752	1751	1730
1943	-	1950
2178	2170	2110
2216	2220	-
2269	2280	2290
-	2430	2310
-		2350
2486	2480	2480

L'irradiation laser des croûtes modèles induit un changement de couleur manifeste, de rose ou rouge à des teintes jaunes plus claires et plus saturées. Ce jaunissement est lié à des variations du spectre de réflexion dans le visible. La méthode de la dérivée seconde permet de montrer que la signature spectrale de l'hématite, détectée avant irradiation, se transforme sous irradiation laser en une signature optique similaire à celle de composés jaunes contenant du fer (principalement sous forme de Fe^{3+} en symétrie octaédrique).

b. Analyse chimique élémentaire

La composition chimique élémentaire de la poudre jaune grattée à la surface de la croûte modèle épaisse à 30% d'hématite après irradiation a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique à plasma (ICP-AES). Elle est présentée dans le Tableau 15 au regard de la composition de la surface de l'éprouvette avant irradiation (calculée), et de la composition chimique du gypse pur analysée par ICP-AES.

Le gypse synthétique ne contient aucune impureté en quantité significative (moins de 0,002%$_m$ de fer notamment). Avant irradiation, la quantité de fer à la surface est de 21%$_m$ (30%$_m$ d'hématite). Après irradiation une quantité résiduelle de fer égale à 0,4%$_m$ environ est détectée dans la poudre jaune.

Tableau 15 : Composition chimique quantitative de la croûte modèle à 30% avant et après irradiation laser ; la composition chimique avant irradiation est estimée par calcul.

% massique	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	S	Si
Gypse pur	0,016	21,901	0,002	0,031	0,002	0,036	19,913	0,012
Avant irradiation	0,011	15,331	21,00	0,022	0,001	0,025	13,939	0,008
Après irradiation	0,046	22,256	0,370	0,029	0,015	0,038	16,137	0,073
Erreur relative (%)	21	1	1	8	0	26	-	16

c. Analyse structurale

i. Identification de composés cristallisés

Les analyses DRX effectuées sur de la poudre grattée à la surface de la croûte modèle à 30% après irradiation ainsi que l'analyse en incidence rasante sur la surface jaune irradiée révèlent uniquement la présence de gypse. Elles indiquent de ce fait que la couleur jaune provient d'une ou plusieurs phases mal cristallisées ou amorphes ou de composés présents en quantité inférieure au seuil de détection de l'appareil. Cette technique ne permet donc pas d'expliquer l'origine de la coloration jaune.

ii. Identification de composés magnétiques

Étant donné que du fer est présent en quantités traces sur la surface après irradiation, des analyses par spectroscopie RME ont été effectuées pour examiner la présence éventuelle de composés para-, ferri- ou ferro-magnétiques à la surface des éprouvettes de croûte modèle épaisse à 30% après irradiation. Des analyses supplémentaires ont également été effectuées sur la croûte décolorée par irradiation sans ablation à faible fluence (Figure 67).

Les spectres RME du gypse pur et de la croûte modèle avant irradiation ne présentent aucune résonance RME. Cela indique que le gypse pur ne présente pas de défauts paramagnétiques. Concernant l'hématite, elle est antiferromagnétique et ne produit donc pas de signal RPE[25]. Le spectre de la croûte décolorée obtenu à température ambiante montre une résonance très large ($\Delta B \sim 2660\ G$) et très intense pour une valeur du champ magnétique $B_{résonance} = 1727\ G$. A basse température (10 K), le signal est similaire à celui obtenu à température ambiante (Figure 68). Ce type de signal est caractéristique de composés ferro- ou ferrimagnétiques (Griscom, 1984). Le fait que le signal soit déjà très large à température ambiante indique que les particules analysées sont probablement de taille importante, c'est-à-dire supérieure à quelques dizaines de nanomètres (Griscom, 1984).

[25] Entre 260 K (température de Morin) et 948 K (température de Néel), l'hématite peut cependant parfois devenir faiblement ferromagnétique et produire un signal RPE (Gesmundo & De Asmundis, 1972).

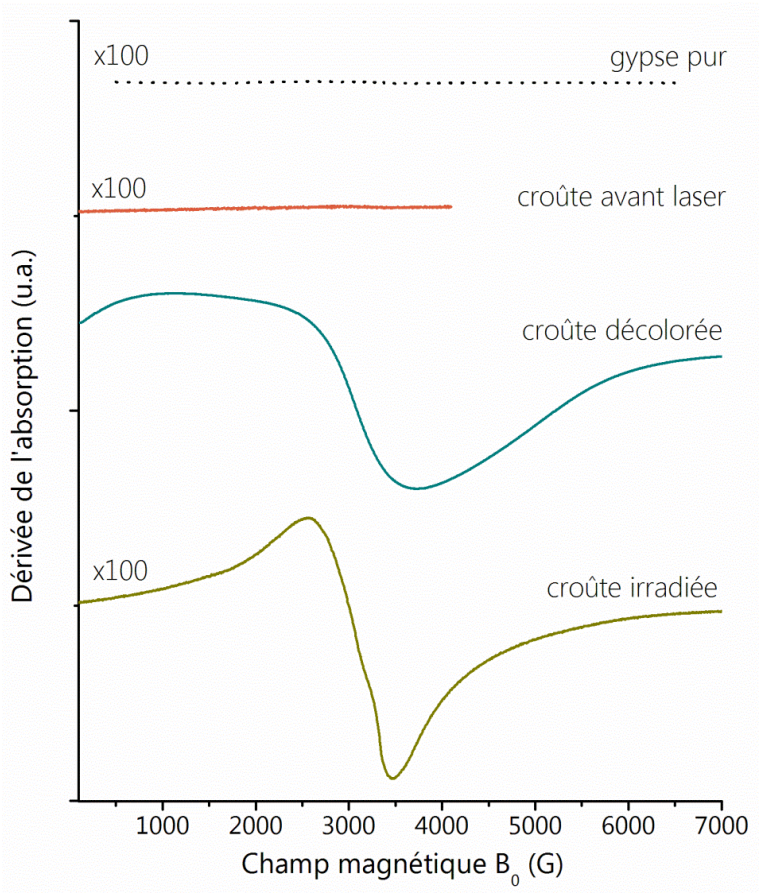


Figure 67 : Spectres RPE de la croûte modèle à 30% (température ambiante) ; le spectre de la croûte avant traitement laser a juste été acquis entre 100 et 4000 G pour vérifier l'absence de résonance RPE.

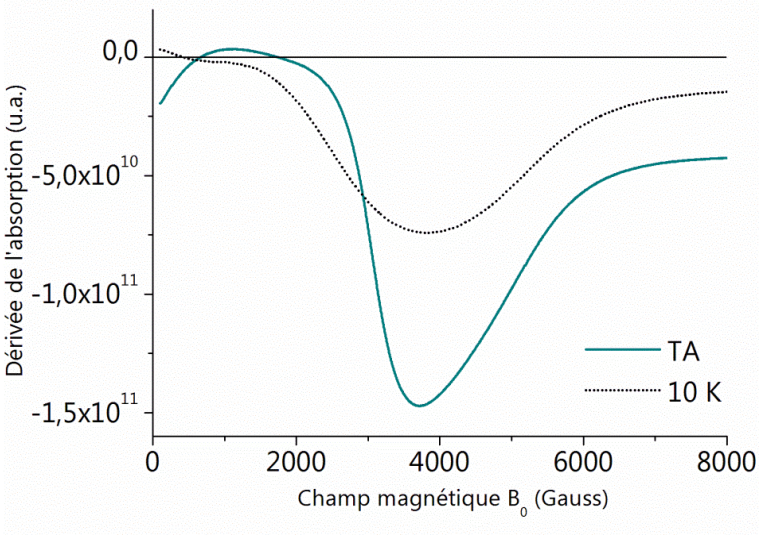


Figure 68 : Evolution en température du spectre RPE de la croûte modèle décolorée.

Le spectre RME de la surface irradiée obtenu à température ambiante montre un signal ($B_{résonance} = 2984\ G$) d'amplitude environ 100 fois plus faible, indiquant une quantité moins importante d'espèces résonantes. De plus, le signal présente une forme différente de celui obtenu sur la croûte décolorée. La raie est plus étroite ($\Delta B = 1020\ G$) et plus symétrique, ce qui indique la présence probable de composés de tailles plus petites (Griscom, 1984).

L'acquisition du spectre RPE à 10 K montre un élargissement du signal qui devient dissymétrique, et se déplace vers les bas champs ($B_{résonance} = 232\ G$) (Figure 69). Ce comportement en température atteste de la présence de phases superparamagnétiques dans l'échantillon analysé, c'est-à-dire de composés nanométriques de tailles inférieures à 50 nm environ (Berger *et al.*, 2001). Le fait que le signal ne soit pas parfaitement symétrique indique cependant que des plus grosses particules sont peut-être également présentes.

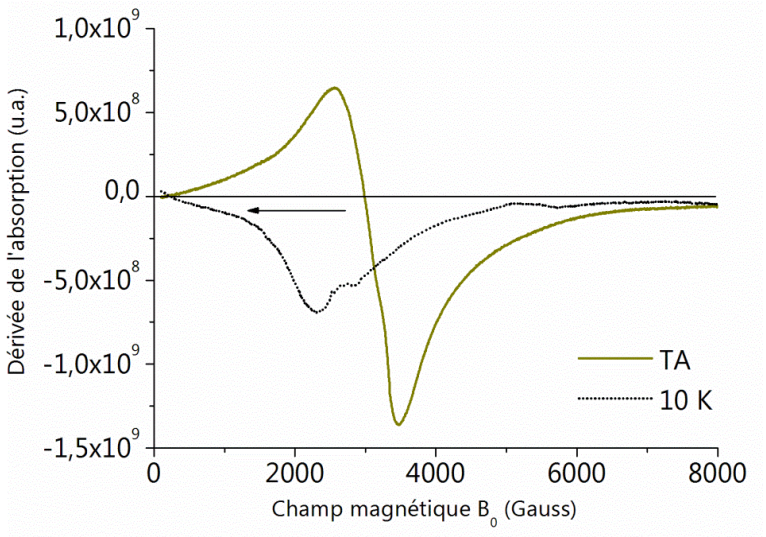


Figure 69 : Evolution en température du spectre RPE de la croûte modèle irradiée.

L'analyse RPE met ainsi en évidence la présence de composés ferro/ferrimagnétiques après décoloration ou irradiation laser. Dans la croûte décolorée, les composés magnétiques présentent des tailles relativement importantes, supérieures à plusieurs dizaines de nanomètres, tandis qu'à la surface de la croûte irradiée, les composés magnétiques ont des propriétés super-paramagnétiques et sont donc principalement de taille inférieure à 40-50 nm.

d. Bilan

La caractérisation macroscopique indique que la couleur jaune observée après irradiation de croûtes modèles à base d'hématite est probablement liée à la présence de résidus d'irradiation nanométriques contenant du fer en très faible quantité. Les spectroscopies RME

et de réflexion diffuse ont apporté des éléments d'identification mais la nature chimique et structurale exacte des composés n'est pas encore connue et nécessite des méthodes d'investigation à plus petite échelle. La caractérisation à l'échelle microscopique est menée en premier lieu pour appréhender les hétérogénéités des échantillons à cette échelle et localiser les zones d'intérêt à analyser ensuite avec une sonde nanométrique.

3.1.2. Caractérisation microscopique

a. Analyse morphologique

La morphologie des croûtes modèles à 30% d'hématite et des particules ablatées lors de l'irradiation laser est caractérisée par des observations au microscope optique et au MEB-EDX.

i. Microscopie optique

♦ *Observation des croûtes modèles*

Avant irradiation, la croûte modèle épaisse est constituée d'un enchevêtrement lâche de microcristaux de gypse blancs ou transparents, en forme de bâtonnets et de plaquettes, de quelques dizaines de micromètres. Ces cristaux sont partiellement recouverts de particules rouges qui forment des agglomérats irréguliers d'une dizaine de micromètres, correspondant à des particules d'hématite (Figure 70a).

L'observation de la croûte irradiée sans ablation (*décolorée)* montre qu'une partie des particules rouges recouvrant les cristaux de gypse s'est transformée en microparticules noires sub-arrondies et sphériques aux reflets métalliques, plus ou moins agglomérées. Sous les cristaux de gypse enchevêtrés, le substrat apparaît jaune (Figure 70b).

L'observation de la croûte irradiée avec ablation montre que la surface du substrat apparaît jaune. On distingue le contour de certains grains de gypse, accompagnés de quelques résidus de particules noires et rouges (Figure 70c).

Concernant l'éprouvette fine, on observe avant irradiation une surface rouge et quelques microcristaux de gypse. Après irradiation laser, la surface a le même aspect que celle des croûtes épaisses.

♦ *Observation des particules ablatées*

Les particules ablatées sont de couleur et morphologie similaires à celles observées sur l'éprouvette : des microcristaux jaunes sous forme de plaquettes et baguettes, interprétés comme étant du gypse, de tailles très variables allant de moins de dix micromètres à plus d'une centaine de micromètres, plus ou moins regroupés en agrégats, des particules rouges agglomérées, et des particules noires arrondies aux reflets métalliques. Les particules rouges et noires sont observées directement soit à la surface de la lame de verre ou du scotch carbone, soit à la surface des cristaux de gypse (Figure 71).

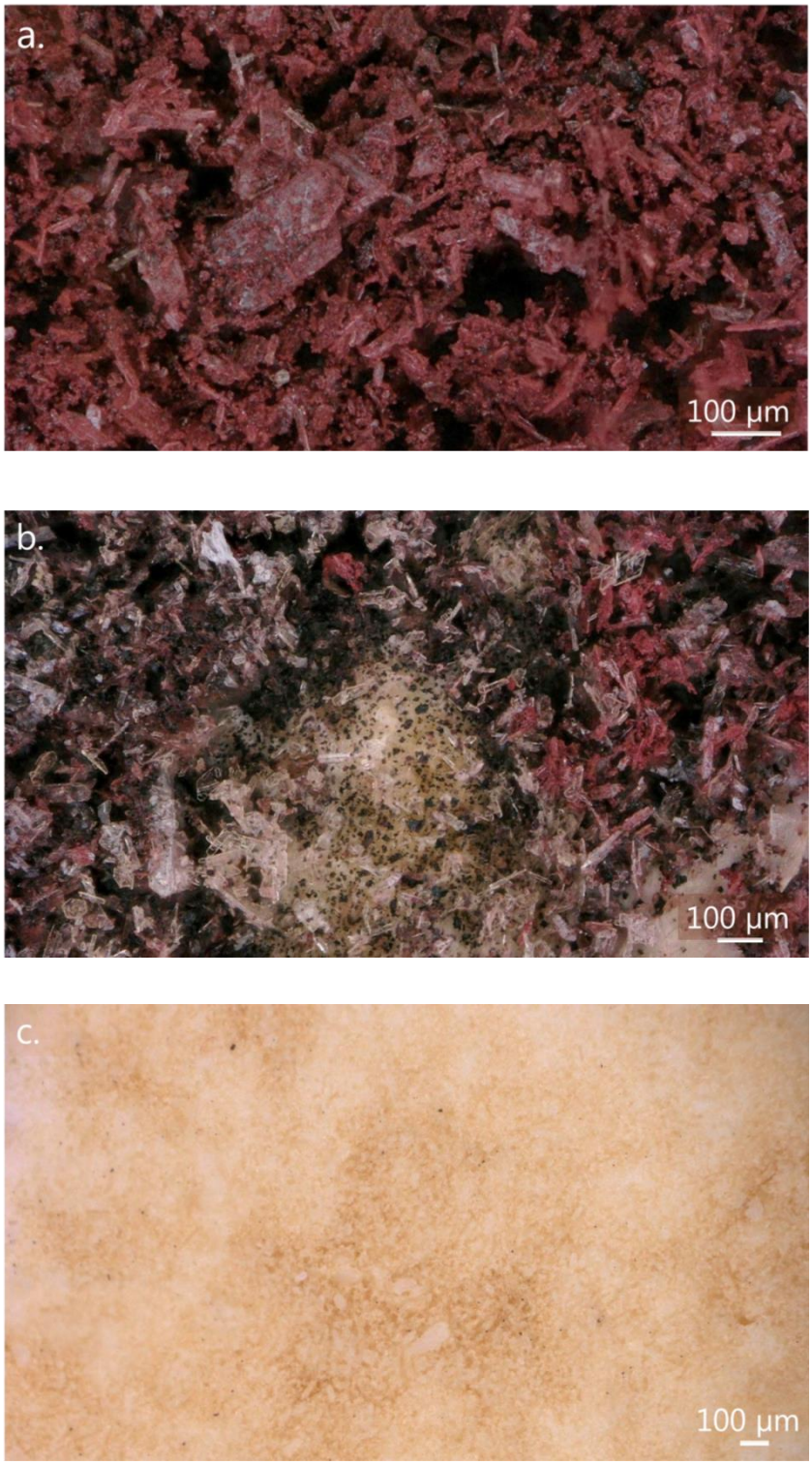


Figure 70 : Croûte modèle épaisse avant (a.) et après décoloration (b.) et après irradiation (c.) (images MO).

Figure 71 : Particules ablatées lors de l'irradiation laser de croûte modèle épaisse à 30% (image MO).

Les observations au microscope optique montrent que la couleur jaune semble provenir des cristaux de gypse, qui acquièrent une coloration jaune pendant l'irradiation laser. La limite de résolution du microscope optique ne permet cependant pas d'observer distinctement la morphologie des composés responsables de la couleur.

ii. MEB-EDX

♦ *Observation des croûtes modèles*

L'observation d'un morceau de croûte modèle fine à 30% dont la moitié a été irradiée et jaunie au laser a été réalisée au MEB-EDX (W) en mode Low Vacuum sans métallisation préalable (Figure 72).

Avant irradiation, des particules de gypse en forme de baguettes, bâtonnets et plaquettes de plusieurs dizaines de micromètres sont observées. Ces cristaux sont recouverts de particules d'hématite de forme irrégulières (Figure 72c). Une observation en coupe montre que la croûte modèle fine mesure moins d'une vingtaine de micromètres d'épaisseur (Figure 72b).

Après irradiation, les particules d'hématite ne sont plus visibles, on observe uniquement des cristaux de gypse et quelques microparticules riches en fer. Certaines des microparticules ont une forme irrégulière et correspondent probablement dans ce cas à des restes d'hématite. D'autres sont sphériques, et correspondent alors probablement aux microparticules noires sphériques mises en évidence par microscopie optique. A fort grossissement, on distingue en plus des points plus clairs à la surface (en mode BSE) qui attestent possiblement de la présence de résidus sub-micrométriques riches en fer (Figure 72d). Cette hypothèse est appuyée par l'analyse EDX d'une zone irradiée sans microparticules riches en fer visibles qui montre qu'en plus de l'oxygène, du soufre et du calcium, qui sont les éléments chimiques détectés lors de l'analyse de gypse pur, du fer est également présent (Figure 72e).

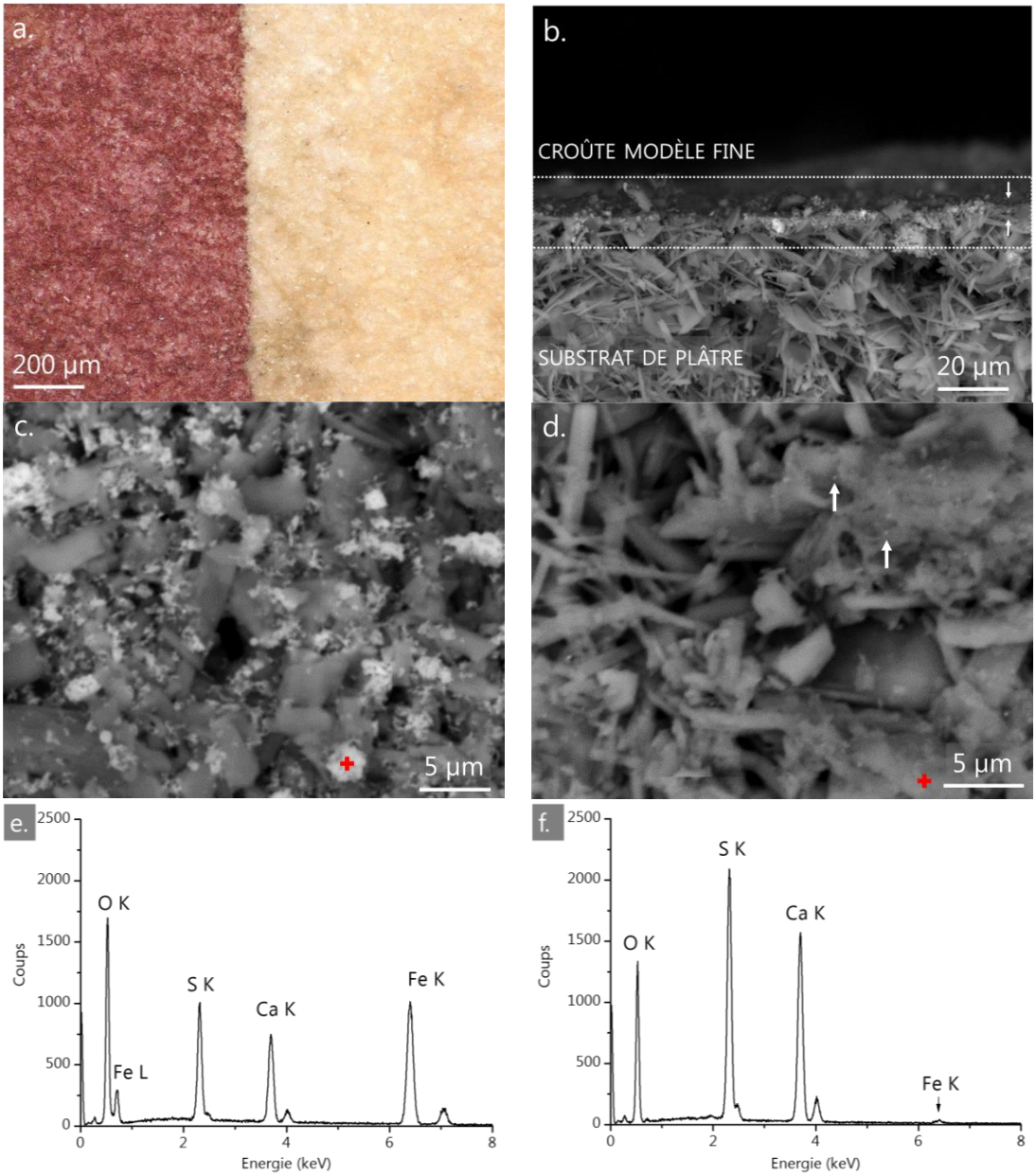


Figure 72 : Fragment de croûte fine à 30% irradiée sur la moitié droite ; a. image MO ; b. vue en coupe de la zone non irradiée (image MEB-BSE); c. zone non irradiée (image MEB-BSE); d. zone irradiée (image MEB-BSE), les flèches indiquent les points blancs ; e. et f. spectres EDX acquis sur les points indiqués sur c. et d. par une croix rouge.

Des observations ont par la suite été réalisées avec un MEB-EDX (FEG), qui possède une meilleure résolution spatiale, sur de la poudre grattée de la surface ou sur les particules ablatées pour limiter les problèmes de charge.

Morphologie des particules d'hématite

Les particules d'hématite se présentent sous la forme d'amas de particules sub-arrondies à arrondies, parfois hexagonales, mesurant moins d'une centaine de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres et recouvrant les cristaux de gypse qui présentent une surface lisse (Figure 73).

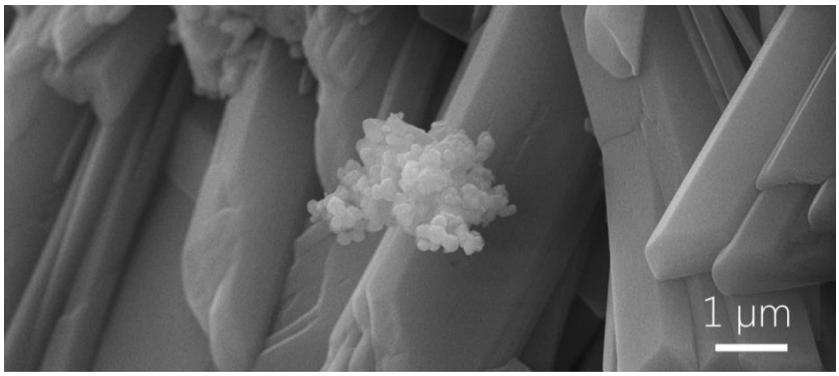


Figure 73 : Amas de particules d'hématite sur des cristaux de gypse avant irradiation (image MEB-SE) ; noter la surface lisse des cristaux de gypse.

♦ *Observation des particules ablatées*

Plusieurs amas de particules ablatées soigneusement sélectionnées au microscope optique selon leur couleur (les plus jaunes possibles) et leur morphologie (présentant des surfaces planes les plus grandes possibles) ont été observés au MEB-FEG.

La surface des plaquettes de gypse est recouverte d'une forte densité de particules de différents types et tailles : on observe des *microparticules* sub-arrondies plus ou moins agglutinées formant des agglomérats de particules mesurant 1 à 10 µm (Figure 74) et une multitude de *nanoparticules* sub-arrondies à sphériques, de tailles variable (~ 50-300 nm) (Figure 75a). En outre, la surface des plaquettes de gypse semble recouverte de *nanostructures de forme irrégulière* qui lui confère une texture rugueuse à l'échelle submicronique (Figure 75b).

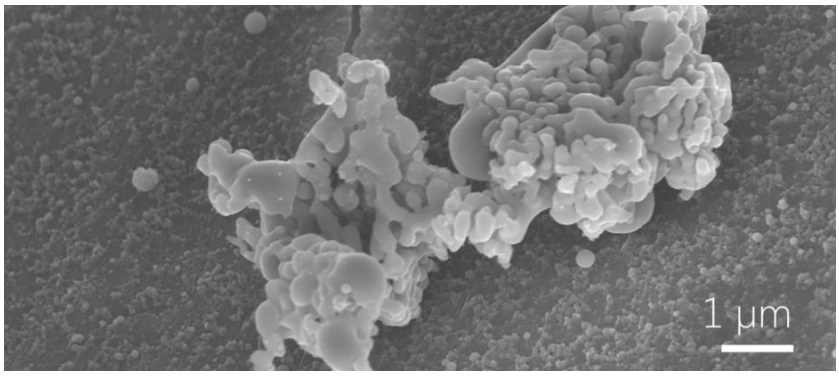


Figure 74 : Microparticule à la surface des cristaux de gypse – croûte modèle après irradiation (image MEB-SE).

Les *microparticules* sont composées de fer et d'oxygène et correspondent possiblement à des particules d'hématite ou aux particules noires détectées au microscope optique. Par ailleurs, des pointés EDX[26] effectués sur les nanoparticules sphériques ainsi que sur les surfaces des plaquettes de gypse couvertes de nanostructures irrégulières indiquent la présence d'oxygène, de soufre, de calcium et de fer (Figure 76).

[26] Le volume de matière sondé par un pointé EDX au MEB est de l'ordre de 1 μm^3 soit bien supérieur à la taille des nanostructures observées (Williams & Carter, 2009).

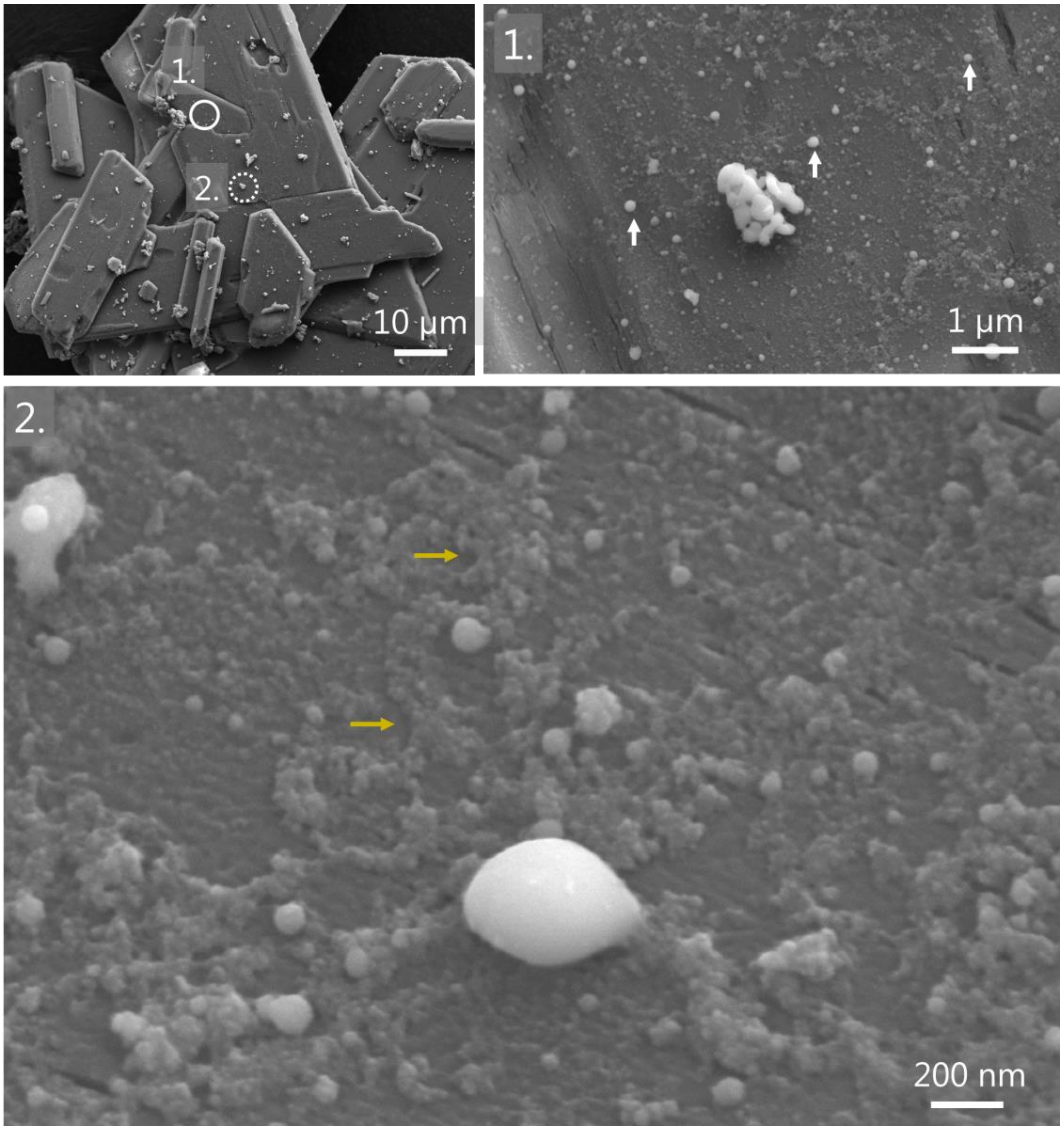


Figure 75 : Nanostructures à la surface des cristaux de gypse après irradiation (images MEB-SE) ; légende : flèches blanches = nanoparticules ; flèches jaunes = nanostructures irrégulières.

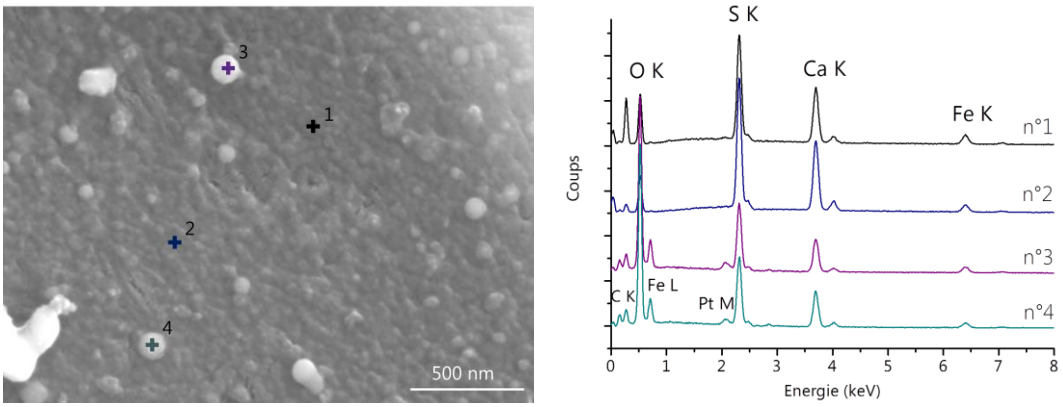


Figure 76 : Analyse MEB-EDX de nanostructures ; à gauche : image MEB-SE avec localisation des pointés ; à droite : spectres EDX correspondants, le Pt provient de la métallisation ;

♦ *Distribution de taille des particules*

La distribution de taille de 449 nanoparticules sphériques observées au MEB-FEG sur les particules de gypse ablatées a été estimée par mesure du diamètre avec le logiciel ImageJ (précision de l'ordre de quelques nanomètres). On observe une distribution de taille large et unimodale variant entre 30 nm et plus de 600 nm et présentant un maximum autour de 60-80 nm. Un fit de la distribution avec une loi log-normale effectué sur OriginPro64 permet d'obtenir une taille moyenne μ de 93 nm avec un écart type σde 0,4 nm (Figure 77).

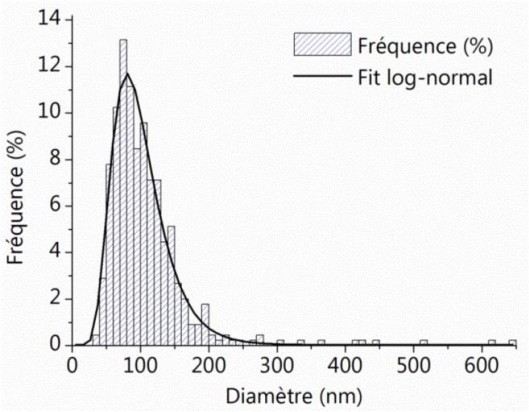


Figure 77 : Distribution de taille des nanoparticules sphériques observées sur les particules ablatées lors de l'irradiation laser de la croûte modèle épaisse à 30%.

b. Analyse structurale

i. Identification de certains composés par spectrométrie Raman

Des analyses Raman ont permis l'identification de certains composés avant et après irradiation par comparaison avec les spectres de références présentés en annexe 7. Avant irradiation, l'hématite est bien détectée sur les agglomérats de particules rouges (Figure 78). Après irradiation, les microparticules noires sub-arrondies à sphériques observées au MO sont identifiées comme étant de la magnétite (Figure 79). Enfin des analyses menées sur le substrat irradié jaune ou sur des particules jaunes ablatées pendant l'irradiation conduisent toutes à l'obtention du spectre du gypse (Figure 80). La spectrométrie Raman ne permet donc pas d'expliquer l'origine de leur coloration jaune. Cela est probablement dû au fait que les chromophores sont présents en quantité inférieure au seuil de détection du spectromètre et/ou qu'ils ne produisent pas de signal Raman.

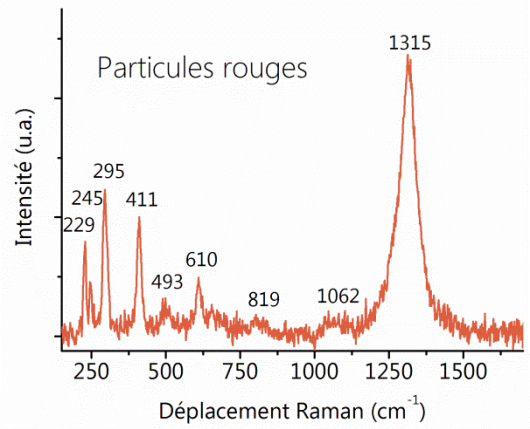


Figure 78 : Spectre Raman d'un amas de particules rouges.

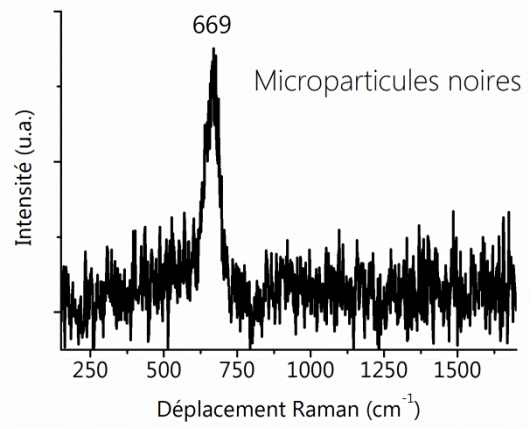


Figure 79 : Spectre Raman des microparticules noires sphériques.

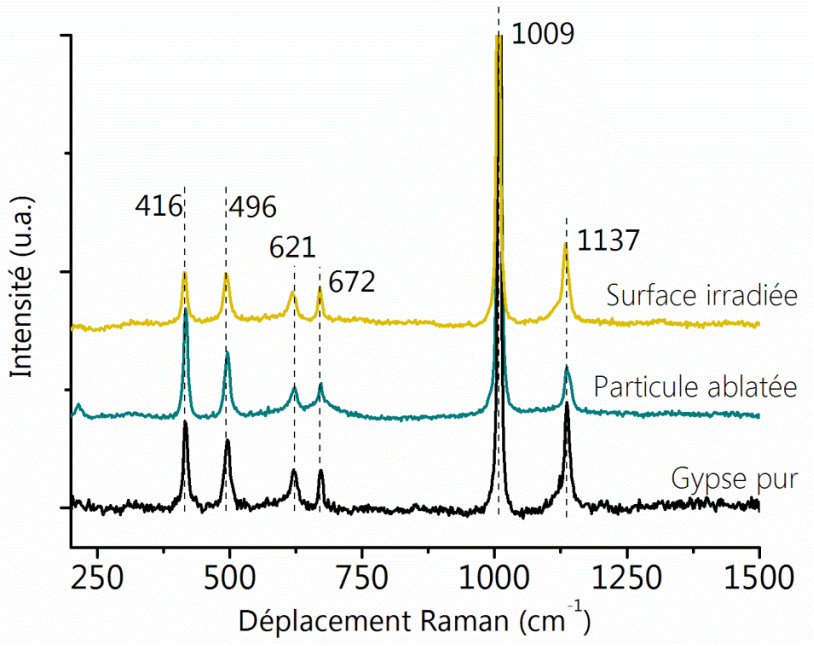


Figure 80 : Spectres Raman de la surface irradiée et des particules ablatées.

ii. Analyse de la valence et géométrie locale du fer

♦ *Spectroscopie XANES*

Afin d'étudier la valence et la structure locale des composés contenant du fer formés par irradiation laser, des spectres XANES ont été acquis au seuil K du fer avant et après irradiation, et sont similaires pour les croûtes fines à 1 et 30% d'hématite. Les spectres XANES obtenus pour les croûtes fines à 1% sont présentés sur la Figure 81.

Avant irradiation, on retrouve le spectre caractéristique de l'hématite avec un pic pointu caractéristique dans le seuil vers 7133,9 eV. Après irradiation, du fer est toujours présent sur la surface puisqu'on obtient un signal d'absorption X, mais sous une forme différente de l'hématite. La forme des structures fines, incluant celle du pré-seuil, du seuil principal et des oscillations post-seuils s'est modifiée, traduisant des transformations chimiques et structurales lors de l'irradiation. Le Tableau 16 résume les positions des différentes structures observées avant et après irradiation.

Tableau 16 : Position des structures fines des spectres XANES de la croûte fine à 1% d'hématite.

Échantillons	Pré-seuil	Seuil (E_0)	Haut du seuil	Pic pointu	Épaulement post-seuil	Oscillation post-seuil
1% non irradié	7114,5	7125,1	7130,0	7133,5	7147,9,	7177,0
1% irradié	7114,0	7124,6	7131,5	-	7149,0	7176,5
Hématite pure	7114,6	7125,5	7130,5	7133,9	7148,1	7178,0
Goethite pure	7114,5	7125,0	7130,5	-	7148,0	7176,8

Après irradiation, la forme du seuil est plus arrondie, le pic pointu observé vers 7133,5 eV et caractéristique de l'hématite disparaît et le seuil devient assez semblable à celui d'oxyhydroxydes de fer comme la goethite. Sa position diminue d'environ 0,5 eV, ce qui semble indiquer que le degré d'oxydation diminue et/ou que les distances entre les atomes de fer et les atomes voisins varient. Comme ce décalage est de l'ordre de la résolution

spectrale utilisée (0,5 eV), l'étude de la position du pré-seuil, qui est plus sensible au degré d'oxydation (et moins aux distances), est menée pour confirmer ce résultat.

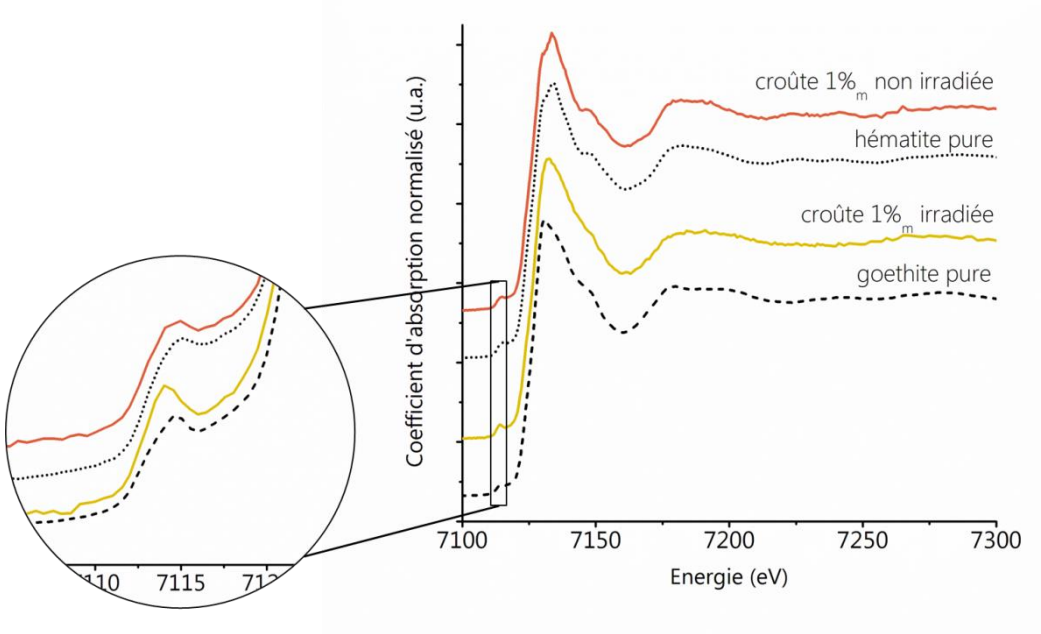


Figure 81 : Spectres XANES normalisés obtenus sur la croûte fine à 1% d'hématite, avant et après irradiation laser.

Les pré-seuils extraits avant et après irradiation laser pour la croûte fine à 30% sont présentés sur la Figure 82. Un décalage d'environ 0,5 eV vers des énergies plus basses est également observé pour les pré-seuils. Comme lors de l'étude des seuils, ce décalage est de l'ordre de la résolution spectrale. Cependant comme il est systématiquement obtenu sur toutes les zones analysées des éprouvettes irradiées de croûtes à 1 et 30%, il est plausible qu'une partie des ions Fe^{3+} de l'hématite soit réellement réduite en ions Fe^{2+}. L'amplitude des pré-seuils reste quant à elle du même ordre de grandeur avant et après irradiation, indiquant que la géométrie globale après irradiation reste proche de celle de l'hématite, donc octaédrique. Ces résultats sont confirmés par l'étude de la position de nos points expérimentaux dans le diagramme de Wilke *et al.* (2001) repris par Cochain (2009) (Figure 83). En abscisse, le décalage d'environ 0,5 eV vers des énergies plus basses est aisément distinguable et en ordonnée, la faible variation de l'intensité intégrée montre que la coordinence reste principalement octaédrique.

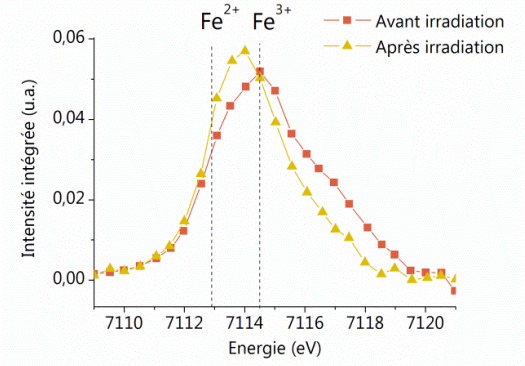


Figure 82 : Pré-seuils extraits des spectres XANES normalisés de la croûte fine à 30%.

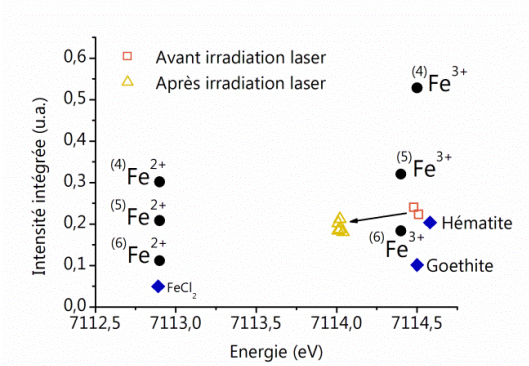


Figure 83 : Positionnement des points expérimentaux des croûtes modèles dans le diagramme de Wilke *et al.* (2001) repris par Cochain (2009).

♦ *Spectroscopie EXAFS*

Les spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ extraits des spectres d'absorption X pour la croûte modèle fine à 1% avant et après irradiation sont présentés sur la Figure 84. Le spectre de la croûte non irradiée est identique à celui de l'hématite de référence. Celui de la croûte irradiée présente des différences manifestes au niveau des positions et des amplitudes des pics. En particulier les positions des pics se rapprochent plus de celles de la goethite. Néanmoins certaines structures sont nettement différentes, avec par exemple le pic vers $k = 5{,}5$ Å observé dans le spectre de la goethite qui est absent dans le spectre de la croûte irradiée.

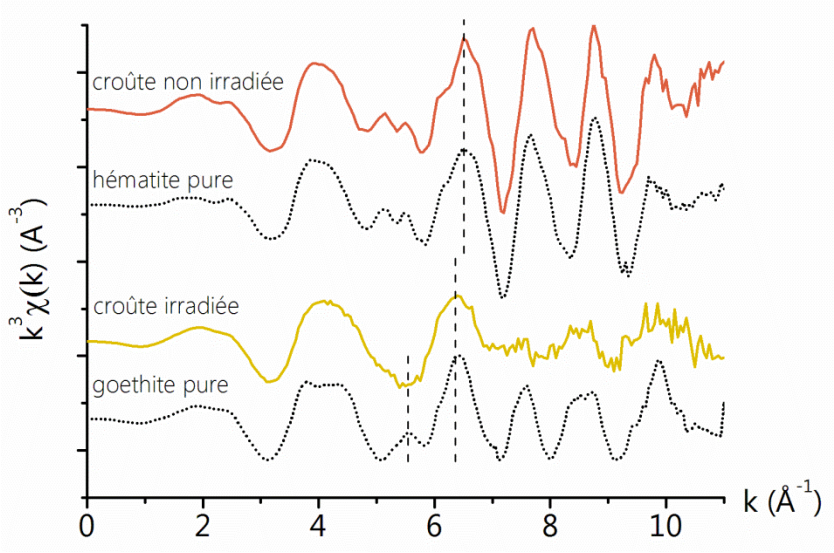


Figure 84 : Spectres EXAFS de la croûte modèle fine à 1% avant et après irradiation.

Les spectres de pseudo distributions radiales $\chi(R) = FT(k^3\chi(k))$ complètent ces observations (Figure 85). On constate que la première sphère de coordination est assez semblable dans tous les cas. Les différences entre les spectres avant et après irradiation apparaissent surtout à partir de la deuxième sphère de coordination. Dans le cas des références d'hématite et de goethite, la première sphère de coordination correspond à des atomes d'oxygènes qui forment des octaèdres autour du fer, et la deuxième sphère correspond aux atomes de fer voisins. L'agencement des octaèdres les uns par rapport aux autres, c'est-à-dire rattachés par les faces, les arêtes ou les sommets, influe sur les distances Fe-Fe et donc sur les structures du spectre $FT(k^3\chi(k))$ (Figure 86). Le spectre $FT(k^3\chi(k))$ de la croûte irradiée est ici manifestement différence de celui de la goethite. L'observation qualitative des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ et $FT(k^3\chi(k))$ permet de mettre en évidence simplement dans un premier temps la transformation de la structure locale autour du fer induite par l'irradiation laser.

La structure locale des composés contenant du fer présents après irradiation est ensuite déterminée par comparaison du spectre expérimental de la croûte irradiée avec des spectres théoriques calculés à partir d'oxyhydroxydes de fer purs comme la goethite (Gualtieri & Venturelli, 1999), l'hématite (Rozenberg *et al.*, 2002) ou la ferrihydrite (Michel *et al.*, 2007).

Nous présentons ici les résultats obtenus avec la goethite mais ils sont similaires pour les autres composés de référence. Les spectres EXAFS expérimental et calculé ainsi que leur transformée de Fourier respectives sont présentés sur la Figure 87. Deux contributions principales sont observées sur le spectre $FT(k^3\chi(k))$: celle de premiers voisins Fe-O entre 0 et 2 Å et de seconds voisins Fe-Fe et Fe-O entre 2 et 4 Å.

Les paramètres obtenus par simulation EXAFS sont résumés dans le Tableau 17. La première sphère de coordination est simulée par 3 oxygènes (O_1) à 1,88 Å et 3 autres (O_2) à 2,05 Å, correspondant à un octaèdre déformé. La deuxième contribution est simulée par 4 atomes de fer à respectivement 2,87 Å (Fe_1) et 3,05 Å (Fe_2) ainsi que 4 atomes d'oxygène (O_3) à 3,95 Å. Il est souligné ici que quelle que soit la référence utilisée, la simulation EXAFS n'est satisfaisante que si des atomes de fer sont placés à des distances relativement courtes (<3,05 Å), ce qui semble indiquer que des octaèdres attachés par les faces ou les arêtes sont présents (Figure 86). Cependant l'analyse EXAFS fournit des informations globales correspondant à une moyenne des contributions des différentes nanostructures mises en évidence au MEB. À ce stade, on peut donc uniquement affirmer que les composés contenant du fer présents dans la croûte irradiée ont globalement une structure d'octaèdres déformés.

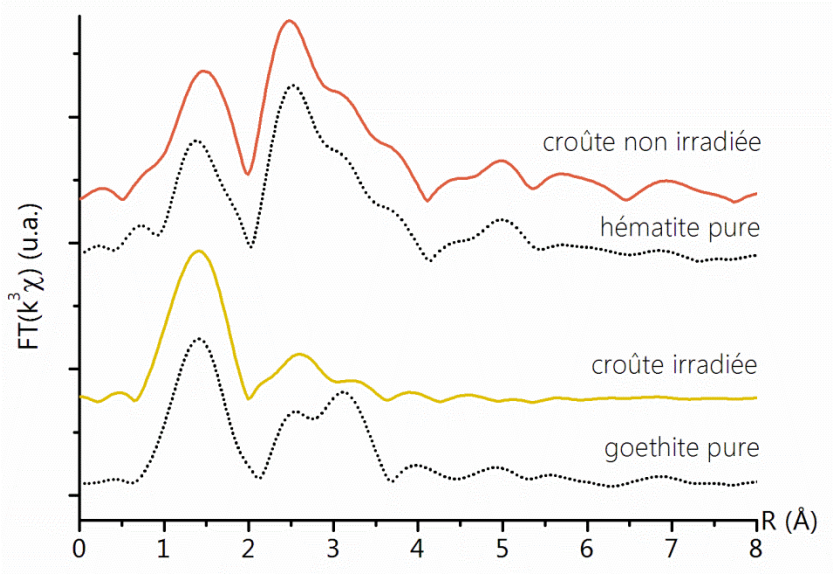


Figure 85 : Spectres de pseudo distribution radiale EXAFS FT($k^3\chi(k)$) de la croûte modèle fine à 1% avant et après irradiation (non corrigé de la phase).

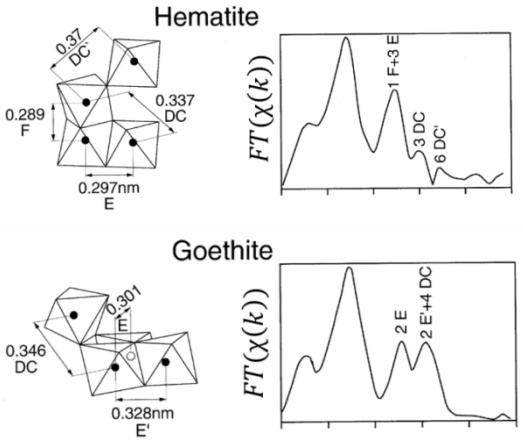


Figure 86 : Spectres de pseudo distribution radiale et distances Fe-Fe dans l'hématite et la goethite (Manceau & Drits, 1993).

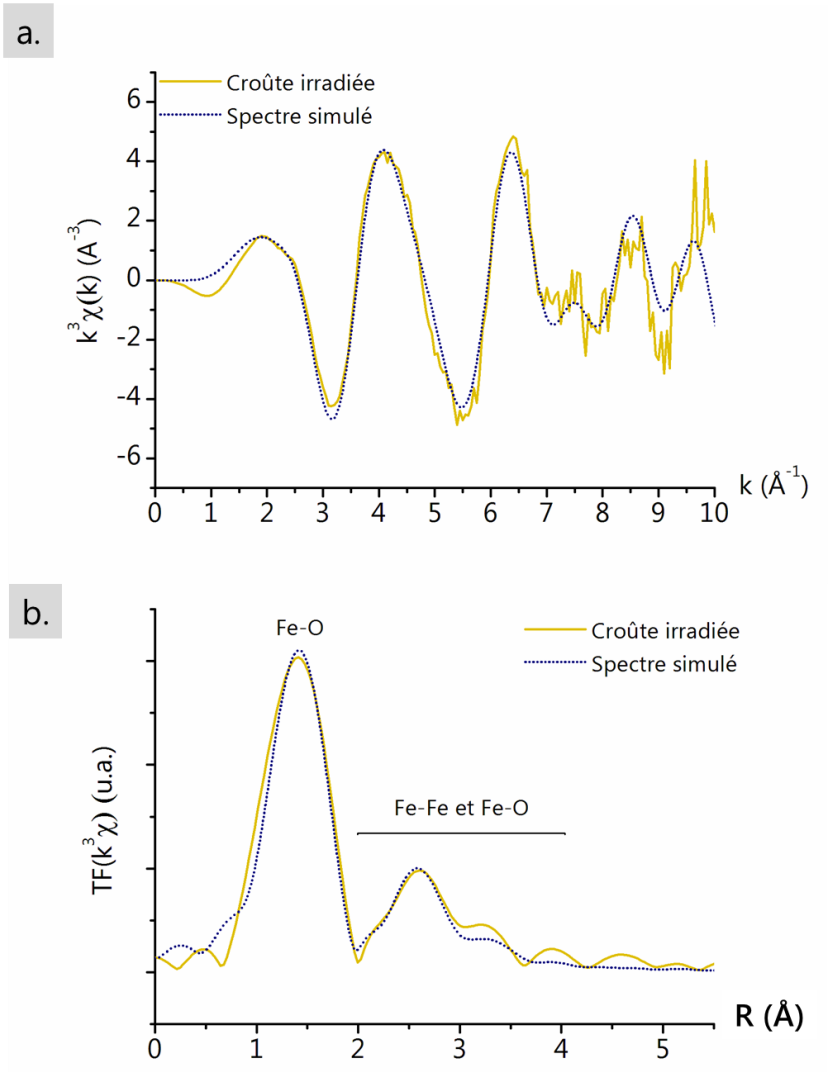


Figure 87 : Comparaison des spectres EXAFS expérimental et calculé de la croûte irradiée ; a. spectre EXAFS $k^3\chi(k)$; b. transformée de Fourier correspondante $FT(k^3\chi(k))$.

Tableau 17 : Paramètres obtenus par simulation EXAFS à partir de goethite ; ΔE_0 (eV)=-1,44 ; χ^2=132,8 ; R_{factor}= 0,009.

Atomes	N	$R(\text{Å})$	$\sigma(\text{Å})$
O_1	3	1,88	0,03
O_2	3	2,05	0,03
Fe_1	2	2,87	0,10
Fe_2	2	3,05	0,07
O_3	4	3,95	0,03

c. Bilan

La caractérisation à l'échelle microscopique des croûtes modèles a montré que l'irradiation laser entraîne l'apparition de microparticules sphériques noires de magnétite ainsi qu'une coloration en jaune des microcristaux de gypse, que ce soit à la surface du substrat ou sur les particules éjectées. Des observations au MEB ont révélé que cette coloration jaune est liée à la présence de nanostructures contenant du fer formées lors de l'irradiation. Les analyses XAS au seuil K du fer ont montré que ces structures sont en moyenne des octaèdres déformés contenant principalement des ions Fe^{3+} et une petite quantité d'ions Fe^{2+}. La caractérisation à la micro-échelle montre ainsi que la coloration jaune est liée à des transformations à l'échelle nanométrique. Des observations à une échelle plus fine sont à présent nécessaires pour d'une part analyser la nature chimique et structurale individuelle des nanostructures mis en évidence au MEB et d'autre part déterminer si des composés de tailles inférieures à celles détectables au MEB sont présents après irradiation.

3.1.3. Caractérisation nanoscopique

a. Analyse morphologique

La morphologie des particules ablatées (Figure 88) et de la poudre grattée de la surface (annexe 8) est examinée au MET. Dans les deux cas, les mêmes types de morphologie sont observés.

i. Observation directe des particules ablatées

Des particules micrométriques en forme de baguettes et plaquettes interprétées comme étant des cristaux de gypse sont détectées. Deux types de nanostructures sont observés à leur surface (voir Figure 88a., b., c.) :

- Des nanoparticules sphériques ou nano-sphères de diamètre variant entre 20 nm et plusieurs centaines de nanomètres (500 nm).
- Des nano-résidus irréguliers : amas de structures qui semblent mesurer individuellement moins de 10 nm. Les amas ont des tailles généralement inférieures à 50 nm, mais il est parfois difficile de déterminer leurs dimensions exactes vu que les résidus se confondent avec la surface des particules de gypse.

On observe également les mêmes types de nanostructures isolées sur le film de carbone ; les nanoparticules sphériques sont souvent recouvertes de résidus irréguliers (voir Figure 88d., e., f.).

ii. Observation des lames FIB

L'examen en mode STEM-HAADF des découpes FIB corrobore les observations précédentes (Figure 89). La découpe FIB provenant de la surface irradiée montre une nanostructure arrondie, qui sera appelée *particule arrondie* dans la suite, mesurant quelques dizaines de nanomètres environ ainsi qu'un dépôt régulier d'épaisseur inférieure à 50 nm, qui sera appelée *nano-résidus*, à la surface de la particule de gypse (voir Figure 89a). Les petits points blancs sont des particules de platine transportées lors de la préparation FIB.

La découpe FIB provenant de la particule ablatée montre deux nano-sphères, une petite d'environ 50 nm, qui sera appelée *petite nano-sphère* dans la suite et une grande de plus de 100 nm qui s'est détachée de la surface, appelée *grande nano-sphère*. Des *nano-résidus* d'épaisseur inférieure à 50 nm sont également observés à la surface du substrat (voir Figure 89b).

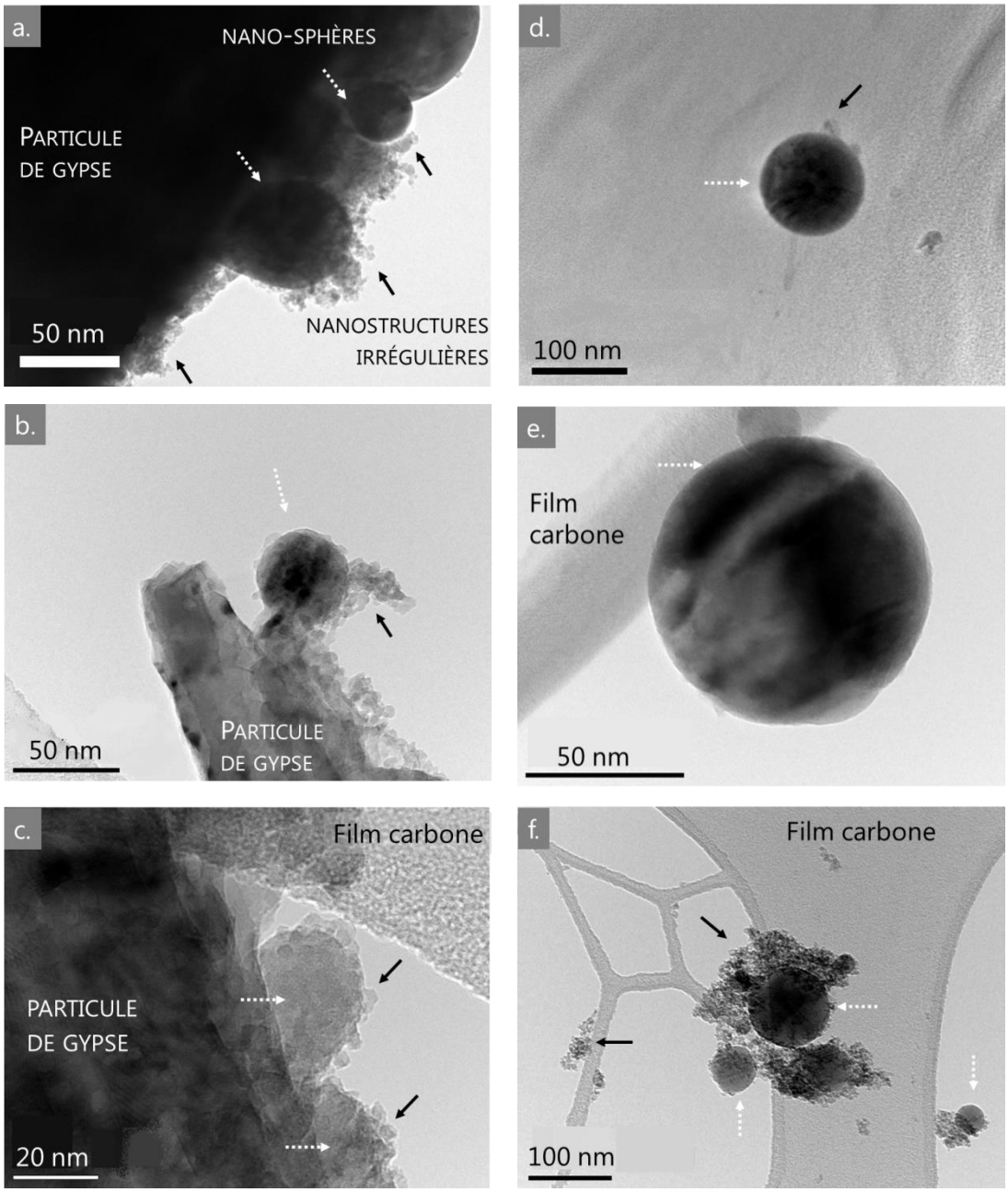


Figure 88 : Nanostructures observées provenant des particules ablatées – croûte modèle avec a., b., c. = nanostructures à la surface de particules de gypse ; d., e., f. = nanostructures isolées (images TEM-BF) ; Légende : flèche blanche = nano-sphères; flèche noire = nanostructures irrégulières.

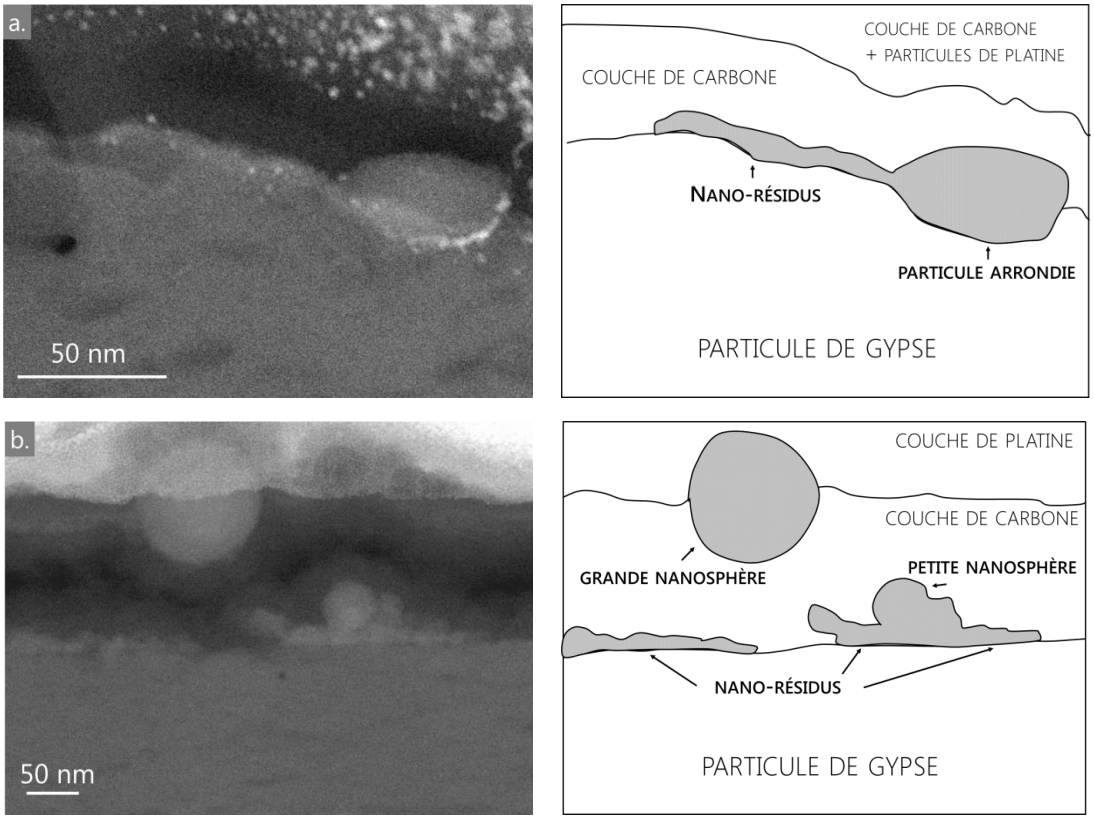
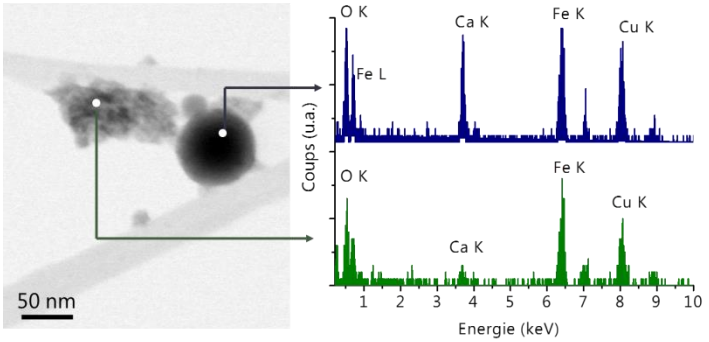


Figure 89 : Observation des découpes FIB (images STEM-HAADF) ; a. surface irradiée ; b. particule ablatée ; à droite de chaque image se trouve un dessin explicatif.

b. Analyse chimique

i. Composition chimique élémentaire par pointé EDX

L'analyse EDX des nanostructures, quelle que soit leur morphologie, révèle trois types de compositions chimiques : Fe-O, Fe-O-Ca ou Fe-O-Ca-S. Dans tous les cas, l'oxygène et le fer sont les éléments majoritaires. La quantité de calcium est très variable. On le trouve souvent en faibles quantités dans les *nano-résidus* et en quantité plus importante dans les *nano-sphères* lorsqu'il est présent (Figure 90). Le soufre est toujours détecté en faible quantité (<2%$_m$).



%m	O	Ca	Fe
Nano-sphère	37,4	19,3	42,8
σ	3,2	1,6	2,7
Nano-résidus	49,8	2,9	47,3
σ	5,3	1,6	4

Figure 90 : Analyses MET-EDX de nanostructures isolées – croûte modèle ; à gauche : image STEM-BF, les lignes claires correspondent au film troué de carbone ; à droite : spectres EDX, le cuivre provient de la grille de cuivre qui supporte l'échantillon.

ii. Répartition spatiale des éléments

Pour étudier la répartition spatiale des éléments chimiques, des spectres-images sont acquis sur plusieurs nanostructures d'intérêt, notamment à l'interface nanostructures-substrat. De ces spectres-images sont extractibles des cartes d'intensité de seuils indiquant la localisation spatiale des différents éléments chimiques détectés. La Figure 91 montre par exemple le spectre-image et les cartes d'intensité de seuils obtenus autour de la *petite nano-sphère*.

On constate que la *petite nano-sphère* est uniquement composée de fer et d'oxygène. Le *nano-résidu* semble quant à lui divisé en deux couches : une zone supérieure d'épaisseur environ 10 nm, qui contient uniquement du fer et de l'oxygène et une zone intermédiaire en contact avec le substrat, très fine (quelques nanomètres) qui contient les quatre éléments soufre, calcium, oxygène, et fer. En dessous, le substrat de gypse contient uniquement du soufre, du calcium et de l'oxygène. Ces observations semblent indiquer la présence d'une zone mixte inter-faciale entre le substrat de gypse et les nanostructures.

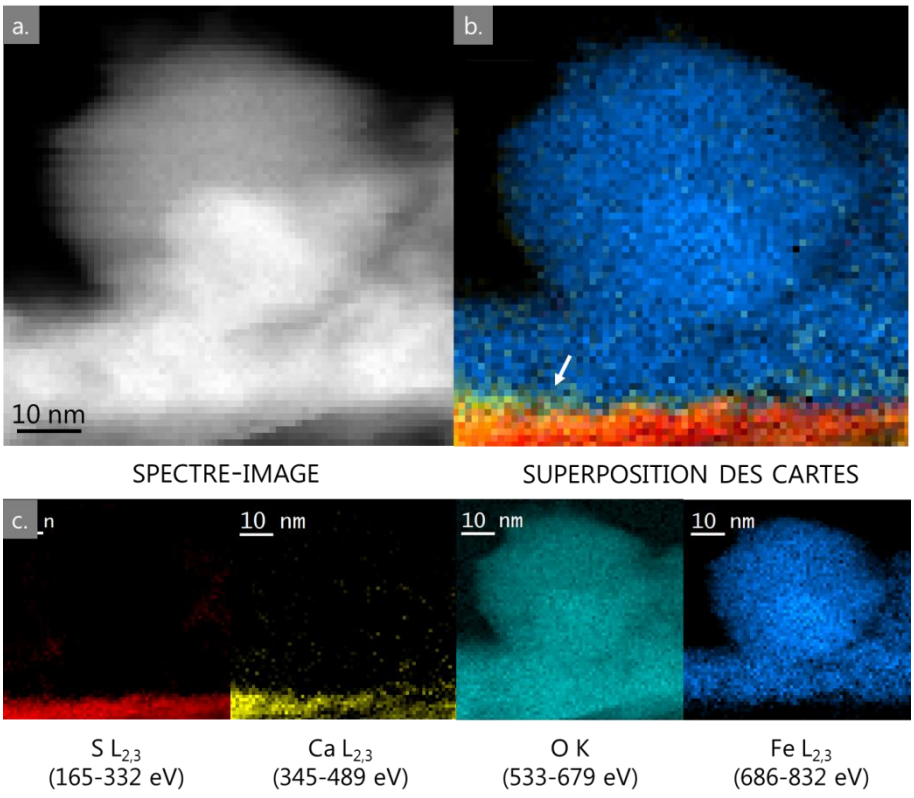


Figure 91 : Petite nano-sphère et nano-résidus; a. spectre-image (0,5 Å/pixel) ; b. superposition des cartes ; c. cartes d'intensité de seuil extraites du spectre-image ; la couche inter-faciale est indiquée par une flèche blanche.

c. Analyse structurale

i. Etude de la cristallinité des nanostructures

Des clichés de diffraction électronique par sélection d'aire (SAED) montrent que la majorité des nanostructures néoformées sont cristallisées (Figure 92). La plupart des nano-sphères sont monocristallines (Figure 92c). Les clichés obtenus sur des nanostructures à la surface de particules de gypse montrent des enchevêtrements de réseaux monocristallins

correspondant probablement à la diffraction simultanée de plusieurs composés et/ou de composés avec plusieurs orientations (voir Figure 92d).

Les distances interréticulaires sont calculées à partir des clichés de diffraction (voir Figure 92e) et elles permettent parfois d'obtenir des indications sur la structure du composé étudié. Par exemple la nano-sphère de la Figure 92a présente les distances 0,484 nm, 0,297 nm et 0,251 nm pouvant correspondre à de la magnétite ou de la maghémite (JCPDS).

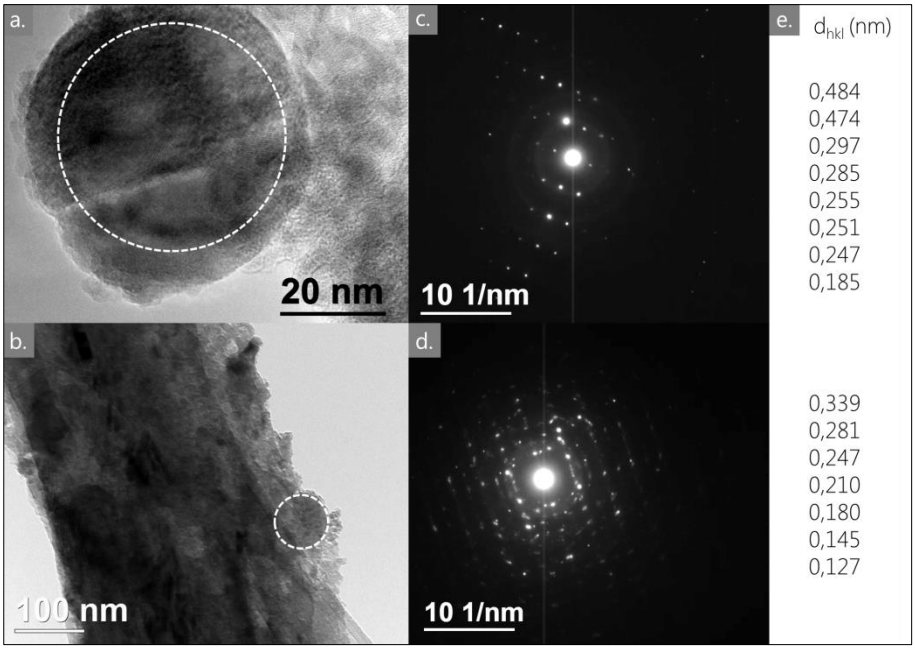


Figure 92 : Clichés de diffraction électronique obtenus sur les nanostructures – croûte modèle ; a. nano-sphère (image TEM-BF) ; b. nanostructures sur bâtonnet de gypse (image TEM-BF); c. et d. clichés de diffraction correspondant à la zone cerclée en pointillé blanc ; e. distances interréticulaires d_{hkl} extraites des clichés.

Les clichés de diffraction électronique peuvent également être utilisés pour effectuer des images en champ sombre en sélectionnant un faisceau diffracté particulier. Par exemple la Figure 93 présente le cliché de diffraction obtenu sur le bas d'une particule de gypse éjectée. On observe principalement un réseau monocristallin correspondant à la diffraction du gypse ; de plus, des points d'intensité plus faibles et qui ne font pas partie du réseau principal sont également visibles. Ces points peuvent être dus à la diffraction de particules de gypse orientées différemment ou à la présence d'autres phases diffractantes. Si on effectue une image en champ sombre (TEM-DF) en sélectionnant uniquement le faisceau diffracté à d=0,2 nm par exemple, on peut examiner les zones de la particule qui diffracte en ce point. On constate que ce sont des nano-cristaux de taille inférieure à 10 nm qui semblent recouvrir la particule de gypse. Ces nanocristaux peuvent correspondre soit à des cristallites de gypse soit possiblement aux *nano-résidus* irréguliers identifiés en imagerie.

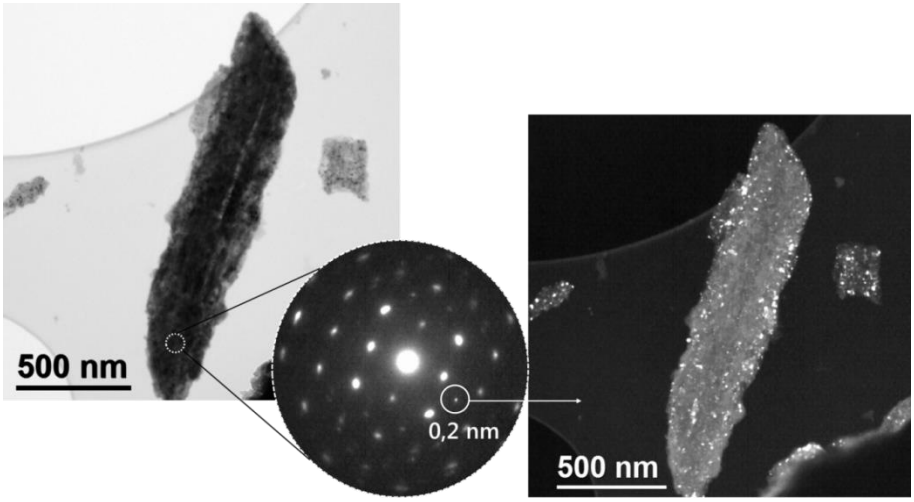


Figure 93 : Mise en évidence de nanocristallites à la surface d'une plaquette de gypse par imagerie champ sombre ; à gauche : image TEM-BF ; à droite : image TEM-DF ; légende : cercle pointillé = zone du cliché de diffraction ; cercle plein = faisceau diffracté sélectionné pour faire l'image en champ sombre.

ii. Signatures spectrales EELS des nanostructures

Des spectres EELS sont extractibles des spectres-images et permettent d'obtenir la signature spectrale des nanostructures aux seuils des différents éléments chimiques présents. Dans un premier temps, les spectres EELS sont obtenus sans monochromateur (résolution spectrale d'environ 1 eV), ce qui permet déjà d'étudier l'allure générale des seuils. Dans un second temps, l'utilisation d'un monochromateur (résolution 0,3 eV) permet d'étudier les structures fines de certains seuils d'intérêt (spectroscopie ELNES).

♦ *Allure générale des seuils*

Les spectres EELS obtenus sur la *particule arrondie* et les *nano-résidus* de la découpe FIB sont présentés sur la Figure 94. Ils contiennent tout deux les quatre éléments soufre, calcium, oxygène et fer (S, Ca, O, Fe) et, excepté celui du calcium, les seuils ont une allure relativement semblable.

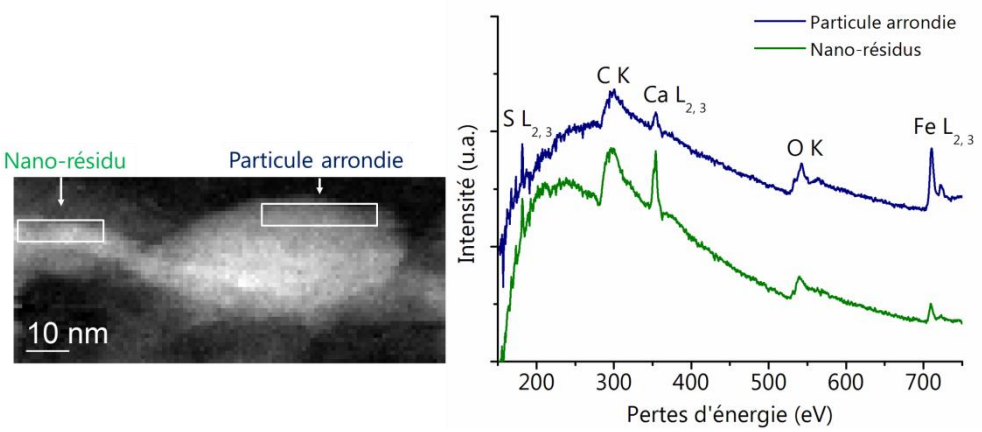


Figure 94 : Signatures spectrales EELS de la particule arrondie et des nano-résidus ; à gauche : spectre-image (1 nm/pixel) ; à droite : spectres EELS extraits des zones indiquées ; le carbone provient de la couche de carbone utilisée pour métalliser l'échantillon lors de la découpe FIB.

Les seuils extraits des différentes zones du spectre-image acquis autour de la petite nano-sphère (Figure 95) sont représentés sur la Figure 96. Les seuils K de l'oxygène obtenus sur la *petite nano-sphère* et la couche supérieure des *nano-résidus* sont différents de ceux obtenus sur la zone inter-faciale et le substrat, qui ne présentent pas de prépic vers 537 eV mais juste un faible épaulement. Les seuils $L_{2,3}$ du soufre, du calcium et du fer semblent quant à eux similaires dans les différentes zones. On peut noter que plus la zone analysée est proche du substrat de gypse, plus l'amplitude du seuil du fer diminue, et plus celle des seuils du soufre et du calcium augmente.

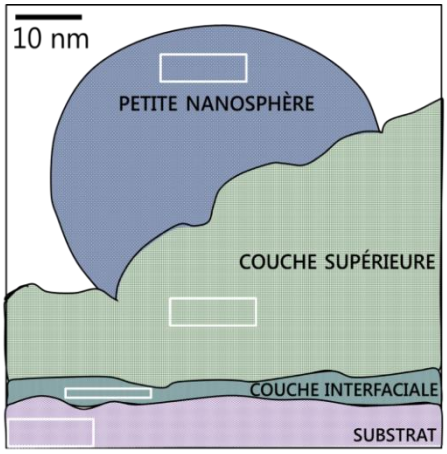


Figure 95 : Schéma de différentes zones analysées autour de la petite nano-sphère ; les rectangles blancs représentent la localisation des analyses EELS.

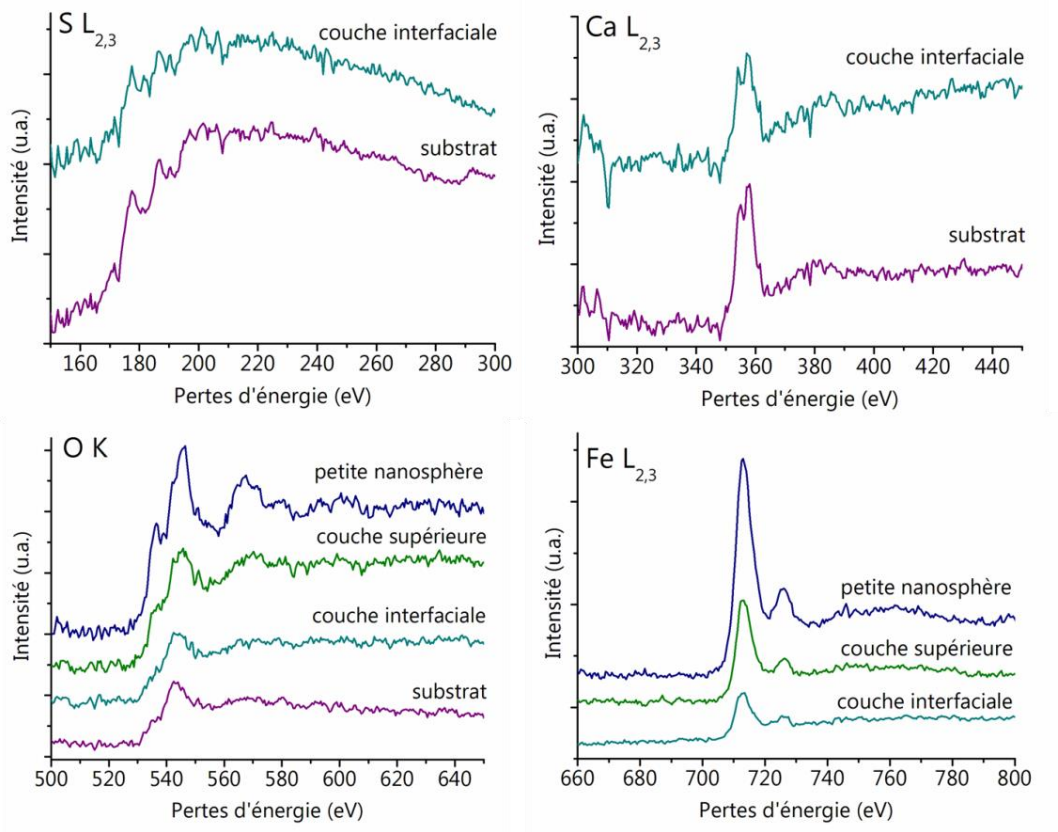


Figure 96 : Seuils EELS obtenus sur différentes zones autour de la petite nano-sphère.

♦ *Structures fines – spectroscopie ELNES*

Pour étudier les structures fines, des spectres ELNES aux seuils $L_{2,3}$ du fer et K de l'oxygène ont été acquis sur :

- la *grande nano-sphère* (composition O, Fe)
- la zone supérieure des *nano-résidus* (composition O, Fe)
- la *particule arrondie* (composition O, S, Ca, O)

Seuil $L_{2,3}$ du fer

Les spectres ELNES obtenus au seuil du fer sur la *grande nano-sphère* et la zone supérieure des *nano-résidus irréguliers* ont une allure assez semblable : des seuils L_2 et L_3 larges et sans structures fines (présence d'un prépic) évidentes (Figure 97). Une légère différence est toutefois observée sur les seuils L_2 : le maximum est soit situé à gauche du seuil (vers 722 eV) pour la *grande nano-sphère*, soit plutôt à droite (vers 724 eV) pour la zone supérieure des *nano-résidus*. Dans le premier cas; le seuil ressemblent fortement au seuil de la magnétite (Almeida *et al.*, 2014; Calvert *et al.*, 2005; Gloter *et al.*, 2003) tandis que dans le second il pourrait plus s'apparenter à celui de la ferrihydrite 6-raies[27] décrite par (Calvert *et al.*, 2005) ou encore de magnétite partiellement oxydée en maghémite (Almeida *et al.*, 2014).

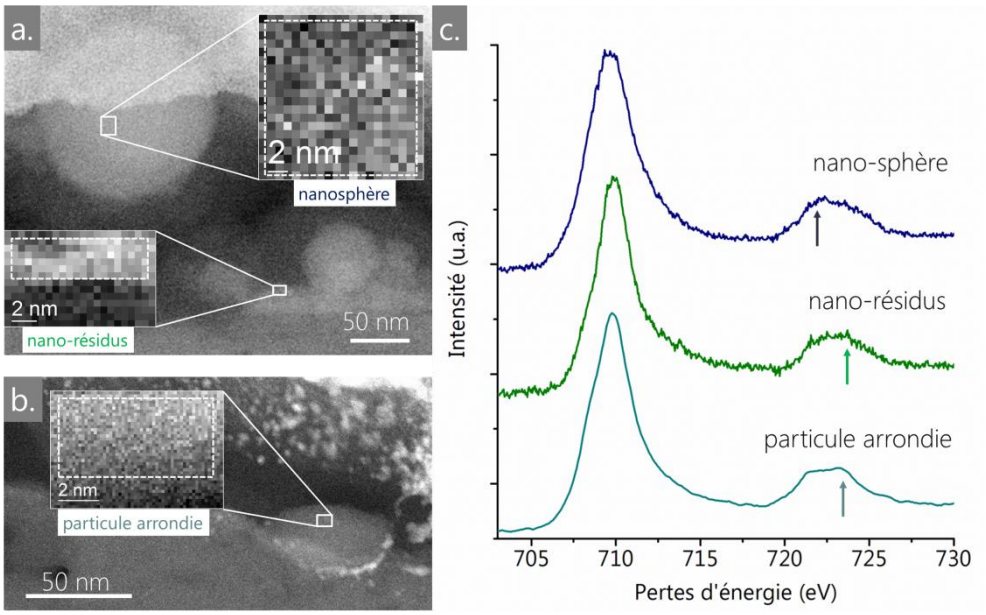


Figure 97 : Spectres ELNES au seuil L du fer obtenus sur différentes nanostructures ; a. et b. localisation des analyses (images STEM-HAADF) ; c. spectres ELNES ; la flèche indique le maximum local du seuil L_2.

Le spectre acquis sur la *particule arrondie* est moins bruité, il présente une allure similaire à celui des *nano-résidus* avec un léger épaulement plus apparent sur le seuil L_3. Comme la particule arrondie contient les éléments O, S, Ca et Fe, il est plus difficile d'identifier le ou les composés contenant du fer à l'origine du signal. On peut néanmoins supposer que ce type de seuil, sans structures fines, indique que les atomes de fer se trouvent possiblement dans différents types de sites géométriques (octaédrique et tétraédrique plus ou moins déformés) et/ou sous différents degrés d'oxydation (mélange de Fe^{2+} et Fe^{3+}), ce qui floutent les structures fines du signal (Gloter *et al.*, 2000). Des exemples de composés de ce type sont la

[27] D'autres auteurs obtiennent cependant un spectre avec un prépic, que ce soit pour la ferrihydrite 2 raies (Gloter, 2004), (Chen, 2009) ou 6 raies (Masina, 2015).

magnétite partiellement oxydée (Chen *et al.*, 2009), des sulfures de fer type greigite Fe_3S_4 (Calvert *et al.*, 2005) ou encore la brownmillerite $Ca_2Fe_2O_5$ (van Aken & Liebscher, 2002) etc. (Figure 98). La position absolue n'a pas été déterminée.

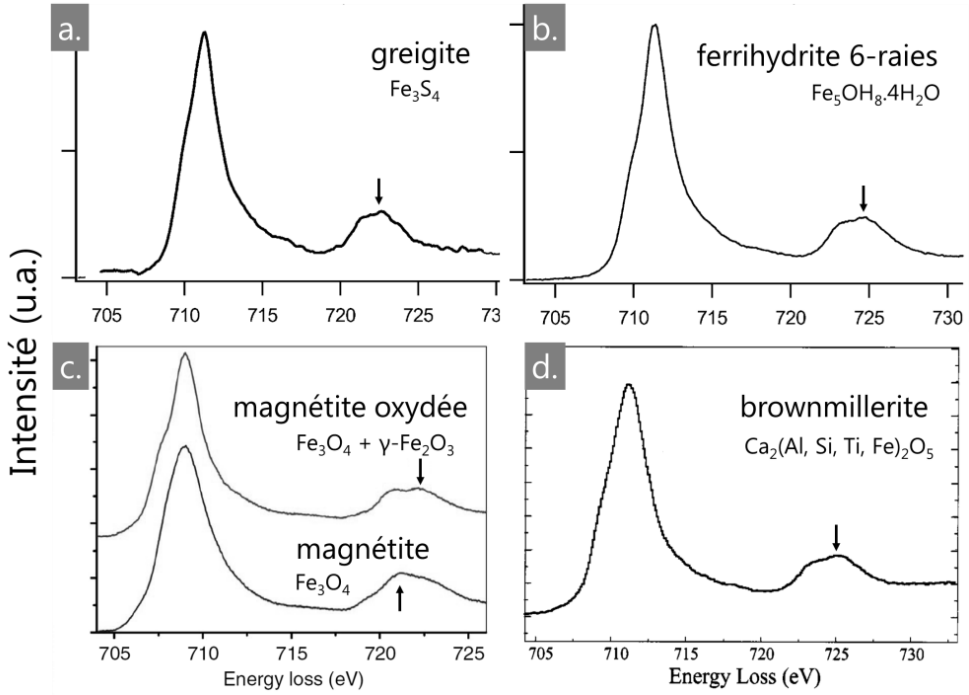


Figure 98 : Spectres ELNES au seuil L du fer de divers composés de référence ; a. greigite (Calvert *et al.*, 2005); b. ferrihydrite 6-raies (Calvert *et al.*, 2005) ; c. magnétite et magnétite oxydée (Almeida *et al.*, 2014); d. brownmillerite (Gloter *et al.*, 2000).

Un spectre ligne horizontal d'environ 130 nm acquis sur une autre zone des *nano-résidus* irréguliers indique que l'allure du seuil du fer n'est pas modifiée en fonction de la position sur la ligne (Figure 99). Seule l'amplitude du signal montre des variations.

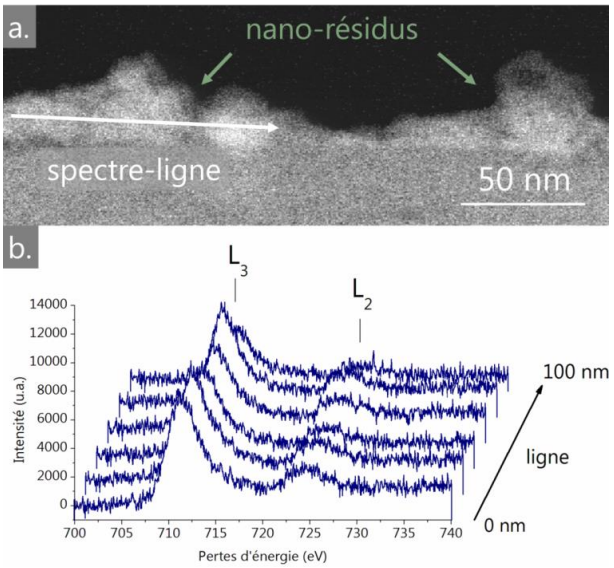


Figure 99 : Spectre-ligne ELNES au seuil L du fer de nano-résidus ; a. localisation de la ligne (image STEM-HAADF) ; b. spectres ELNES acquis tous les 20 nm.

Seuil K de l'oxygène

Le spectre ELNES de la *grande nano-sphère* au seuil K de l'oxygène montre un prépic vers 530 eV suivi d'un large seuil correspondant à l'allure caractéristique d'un spectre d'oxydes de fer (Figure 100). Le prépic provient des transitions entre les orbitales 1s et 2p de l'oxygène, qui sont hybridées avec les orbitales 3d du fer. Dans notre cas, ce seuil est très similaire à ceux de la magnétite ou de la maghémite, reconnaissables par la présence d'un épaulement caractéristique à droite du prépic (Colliex *et al.*, 1991; Paterson & Krivanek, 1990).

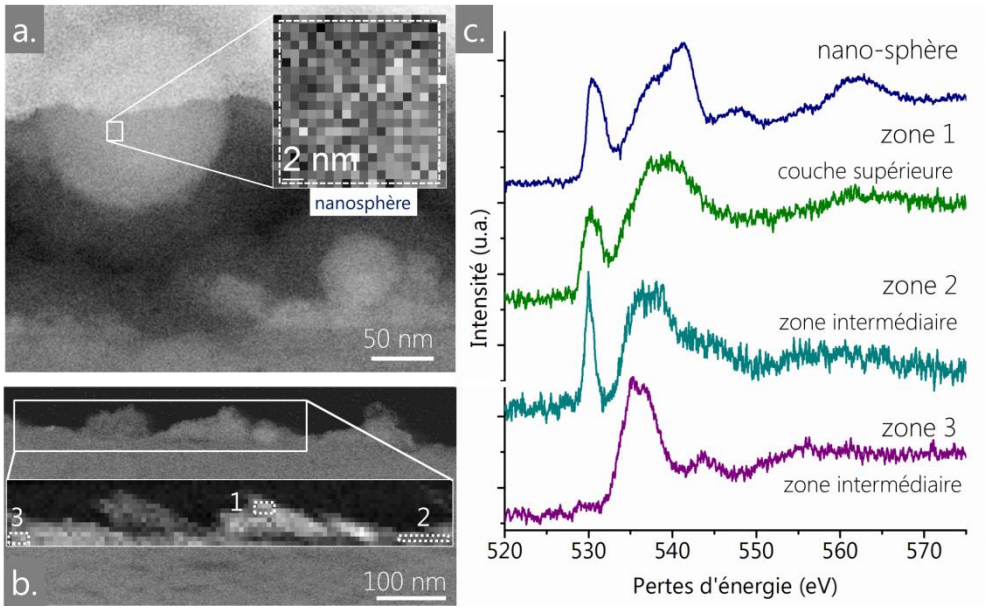


Figure 100 : Spectres ELNES au seuil K de l'oxygène obtenus sur différentes nanostructures ; a. et b., localisation des analyses (images STEM-HAADF) ; c. spectres ELNES.

Trois types de seuils sont obtenus sur les *nano-résidus*, en fonction de la zone analysée. Les spectres sont plus bruités que celui de la grande nano-sphère, ce qui rend l'observation des structures fines plus difficile.

Le spectre sur la zone supérieure des résidus (n°1) ressemble à celui d'un oxyde de fer, mais est assez différent de celui de la grande nano-sphère, avec notamment le pic principal qui ne présente pas de maximum local à droite.

Les spectres sur des zones intermédiaires entre les nano-résidus et le substrat (n°2 et n°3) montrent deux types de seuils : un seuil avec un prépic très intense (son amplitude dépasse celle du seuil principal) suivi d'un pic principal qui semble composé de deux contributions et un seuil sans prépic suivi d'une petite oscillation. Le seuil sans prépic est assez semblable à celui du gypse (Garvie, 2010), suggérant que la zone n°3 correspond au substrat[28]. Le cas du seuil avec un prépic très intense est plus complexe. Le prépic peut avoir la même origine que ceux observés dans la nano-sphère et la couche supérieure des nano-résidus, et dans ce cas il a été montré que son amplitude dépend de la quantité d'atomes de fer présents dans la structure (Gloter *et al.*, 2000). La zone 2 serait alors possiblement composée de phases enrichies en fer. Cependant la forte intensité du prépic suggère qu'il pourrait également provenir de la dégradation de la matière analysée sous le faisceau d'électron. En effet il a été montré qu'un prépic peut apparaître lors de la dégradation sous faisceau de certains matériaux fragiles contenant de l'oxygène (Jiang & Spence, 2006; Taftø

[28] Le contraste HAADF entre le substrat et les nano-résidus étant très faible, il n'y a pas de démarcation nette entre le substrat et les nano-résidus : il est difficile de déterminer la limite entre les deux.

& Zhu, 1982) : le prépic est dans ce cas attribué à des transitions électroniques du gaz O_2 libéré pendant l'irradiation sous faisceau électronique (Garvie, 2010). Le gypse étant un matériau fragile, il est possible que le signal observé soit celui du substrat dégradé, juxtaposé avec le seuil du dioxygène O_2 et/ou celui de résidus contenant du fer.

Ces résultats sont complétés par l'étude des seuils obtenus sur le même spectre-ligne que précédemment, enregistré simultanément au seuil K de l'oxygène (Figure 101). On constate que contrairement à celles du fer, les structures du seuil de l'oxygène varient en fonction de la position sur la ligne, témoignant de l'hétérogénéité chimique des *nano-résidus*. On voit notamment que l'intensité du prépic varie jusqu'à presque disparaître et qu'un pic intermédiaire apparaît parfois entre le prépic et le pic principal. Aucun prépic plus intense que le seuil principal n'est observé dans ce cas.

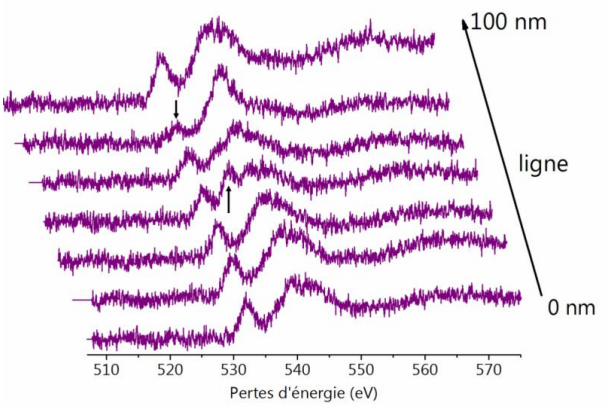


Figure 101 : Spectres ELNES au seuil K de l'oxygène correspondant au spectre-ligne de la Figure 99 ; les flèches noires indiquent les variations de forme.

d. Modélisation des propriétés optiques

De la magnétite a été identifiée sur une nano-sphère par spectroscopie ELNES. Or la magnétite est un oxyde de fer qui apparaît noir à aux échelles macro- et microscopique. Dans cette partie nous nous sommes demandé si des effets de taille pouvaient induire des variations dans la couleur produite par des nanoparticules de magnétite. Des études menées sur des nanoparticules de magnétite, dispersées soit dans de l'eau (Tang *et al.*, 2003), soit sur des films de verre (Shauo *et al.*, 2007) semblent indiquer les teintes produites sont plutôt jaunes. Les nanoparticules de magnétite pourraient de ce fait contribuer à la coloration jaune. Pour vérifier cette hypothèse, une modélisation en deux étapes a été menée pour simuler les courbes de réflexion et de transmission de nanoparticules de magnétite dispersées sur un substrat blanc.

Dans un premier temps, les spectres de réflexion (R_1) et de transmission (T_1) de nanoparticules de magnétite ont été simulés en supposant une couche d'air (d'indice optique constant et égal à 1) d'épaisseur 50 nm, remplie à 50% de centres absorbeurs sphériques (de rayon 25 nm) de magnétite (les indices optiques utilisés sont extraits de (Triaud, 2006).

Dans un second temps, la couche de nanoparticules de magnétite (définie par R_1, T_1) est posée sur un substrat blanc de gypse simulé par un facteur de réflexion $R_2 = 0{,}90$ et un facteur de transmission nul sur tout le spectre visible (Figure 102a). Les équations (25) et (26) permettent ensuite de modéliser la courbe du facteur de réflexion R_{12} et transmission T_{12} de l'ensemble du système : substrat blanc de gypse et nanoparticules de magnétite (Figure 102b).

$$R_{12} = R_1 + \frac{T_1^2 R_2}{1 - R_1 R_2} \quad (25)$$

$$T_{12} = \frac{T_1 T_2}{1 - R_1 R_2} \quad (26)$$

Le système modélisé présente un bord d'absorption des courtes longueurs d'onde, caractéristique des teintes jaunes. Le calcul des coordonnées chromatiques L^*, a^*, b^* et RGB à partir des données spectrales montre que les nanoparticules de magnétite dispersées sur le substrat blanc produisent une teinte ocre beige. La dérivée seconde du facteur d'absorption simulé présente en outre deux bandes d'absorption vers 390 et 555 nm.

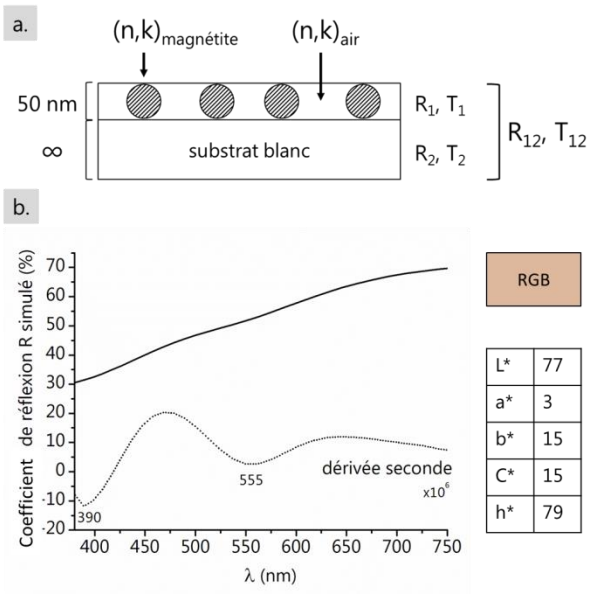


Figure 102 : Modélisation du coefficient de réflexion R_{12} de nanoparticules de magnétite (50 nm) dispersées sur un substrat blanc ; a. schéma du système modélisé ; b. R_{12} (λ) avec coordonnées chromatiques et couleur RGB correspondantes.

e. Bilan

Les analyses effectuées au MET ont permis d'observer les nanostructures présentes après irradiation laser à la surface des cristaux de gypse (ou isolées sur la grille de cuivre). Ces nanostructures se présentent sous la forme de nanoparticules arrondies à sphériques (nano-sphères) et de nano-résidus irréguliers. Elles sont cristallisées et contiennent principalement du fer et de l'oxygène auxquels s'ajoutent souvent du calcium et du soufre en proportions variables. Les analyses STEM-EELS ont permis de mettre en évidence localement une zone inter-faciale très fine (quelques nanomètres) contenant O, S, Ca, Fe entre le substrat et les nanostructures. L'étude ELNES des structures fines aux seuils L du fer et K de l'oxygène a permis d'identifier la magnétite sur une *grande nano-sphère* et un composé (ou un mélange de composés) où le fer est présent dans un environnement structural similaire sur une *particule arrondie*. La zone supérieure des *nano-résidus* montre des seuils de fer et d'oxygène d'allure générale similaire mais qui présentent de subtiles différences et qui sont plus bruités, empêchant leur attribution certaine. Les zones des *nano-résidus* plus proches du substrat montrent des seuils de fer semblables à ceux de la zone supérieure mais des seuils de l'oxygène variables, indiquant des variations significatives de la nature chimique et structurale des composés sondés. Par ailleurs, une modélisation de la couleur produite par des nanoparticules de magnétite dispersées sur un substrat blanc montre qu'elle est ocre beige.

3.2. Les croûtes noires reconstituées

Après avoir examiné le processus de jaunissement induit par irradiation laser de croûtes modèles à base d'hématite, la seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'effet jaune obtenu lors de l'irradiation laser de croûtes noires reconstituées à partir de croûte noire naturelle. Certains résultats de cette partie ont été publiés (Godet *et al.*, 2017a) (voir annexe 9).

3.2.1. Caractérisation macroscopique

a. Couleur

i. Observation visuelle

Avant irradiation, les croûtes reconstituées fines ont une coloration gris clair tandis que les croûtes épaisses présentent une couleur grise plus foncée (Figure 103).

Après irradiation laser entre 0,3-0,8 J.cm^{-2}, la croûte reconstituée fine a une coloration jaune pâle.

Pour la croûte épaisse, deux cas sont distinguables en fonction de la fluence utilisée. Après irradiation à faible fluence (environ 0,2 J.cm^{-2}), la croûte reconstituée épaisse n'est pas ablatée mais décolorée : elle montre alors une teinte jaune-brun. Après irradiation entre 0,5 et 0,8 J.cm^{-2}, la croûte épaisse est ablatée et la surface du substrat présente une coloration jaune, plus intense que celle obtenue pour la croûte fine. Cela appuie une observation couramment relatée par les restaurateurs : plus une croûte noire est épaisse et plus l'effet jaune est intense[29]. Comme pour les croûtes modèles à base d'hématite, la mention « après irradiation » signifiera généralement « après irradiation avec ablation» de la croûte reconstituée sauf dans certains cas qui seront précisés spécifiquement.

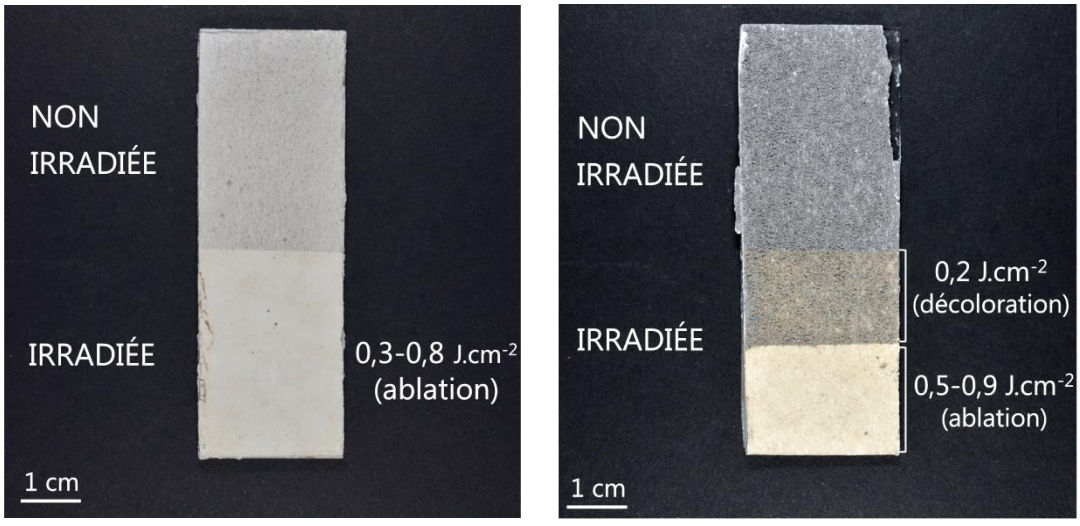


Figure 103 : Croûte noires reconstituées avant et après irradiation laser ; gauche : croûte fine ; droite : croûte épaisse (photographies vues de dessus).

[29] Entretien téléphonique avec Lionel Lefèvre, restaurateur de sculptures, 16 février 2017.

ii. Coordonnées colorimétriques

Les coordonnées colorimétriques obtenues sur les différentes zones des éprouvettes sont présentées dans le Tableau 18 et sur les Figure 104 et Figure 105.

Tableau 18 : Coordonnées colorimétriques des croûtes reconstituées.

Echantillon	Type	Laser	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*	RGB
Substrat blanc (référence)	Fin	/	98,2	0,35	0,92	1,0	69,1	
	Epais	/	95,0	0,22	1,2	1,2	79,5	
Croûte reconstituée	Fin	avant	78,0	-0,6	6,2	6,3	95,1	
		après	87,0	-0,9	8,9	9,0	95,5	
	Epais	avant	52,3	-0,3	6,0	6,0	92,8	
		décoloration	54,2	1,4	13,2	13,3	84,0	
		après	93,9	-1,1	12,4	12,5	95,2	

Il est intéressant de remarquer qu'avant irradiation, la teinte h^* des croûtes reconstituées est déjà très jaune ($h^* \approx +90$) mais assez peu saturée, ce qui fait que la couleur des échantillons nous apparaît grise, plus ou moins foncée en fonction des valeurs de clarté L^*.

Si on prend comme référence la couleur des éprouvettes avant irradiation, on constate que le jaunissement est principalement dû à l'augmentation conjointe de la saturation C^* ($+3 < \Delta C^* < +6$) et de la clarté L^* ($+9 < \Delta L^* < +40$). Comme la coordonnée a^* reste relativement constante ($\Delta a^* \approx +1$), l'augmentation de la saturation C^* est surtout liée à l'augmentation de la valeur de la coordonnée b^* ($+3 < \Delta b^* < +6$). Les teintes ocre brune observées après décoloration des croûtes épaisses sont quant à elles liées à une diminution de l'angle de teinte h^* (vers des teintes moins jaunes) couplée à une augmentation de la saturation C^* ($\Delta C^* \approx +7$). La clarté L^* varie peu ($\Delta L^* \approx +2$). Ainsi la décoloration est surtout due à une augmentation de la saturation.

Si on prend maintenant comme référence la couleur du substrat blanc de référence (fin), on constate que les valeurs de b^*, de saturation C^* et de teinte h^* augmentent ($+7 < \Delta b^*, C^* < +12$ et $\Delta h^* \approx +25$) tandis que celles de clarté L^* diminuent ($-11 < \Delta L^* < -4$).

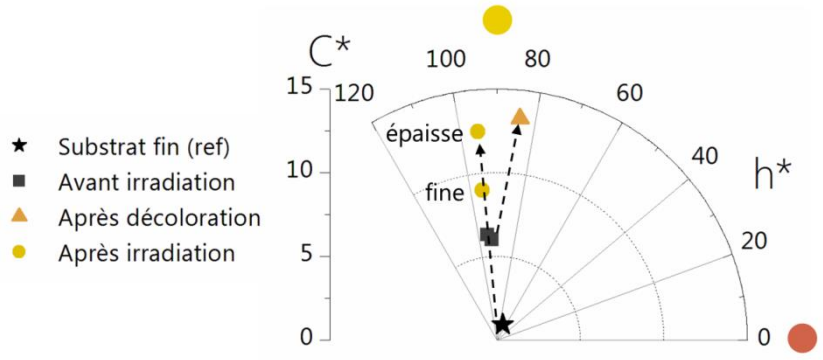


Figure 104 : Représentation des coordonnées chromatiques en coordonnées polaires (croûte reconstituée).

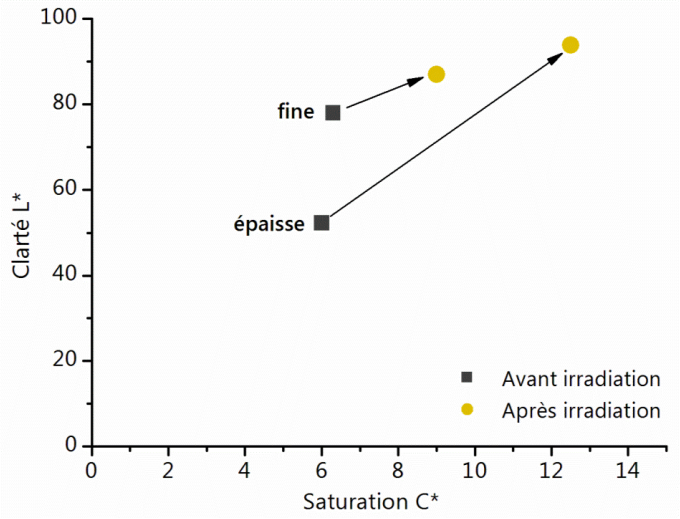


Figure 105 : Représentation de la clarté L* en fonction de la saturation C* (croûte reconstituée).

iii. Signatures spectrales

♦ *Région visible (380-740 nm)*

Les spectres de réflexion de la croûte reconstituée épaisse sont présentés sur la Figure 106. Des résultats similaires sont obtenus pour la croûte reconstituée fine.

Avant irradiation, la réflexion est relativement constante sur tout le spectre, elle présente néanmoins un maximum autour de 550-600 nm et est légèrement plus faible vers les courtes longueurs d'onde.

Après irradiation sans ablation (décoloration), on constate une faible augmentation de la réflexion dans les grandes longueurs d'onde et une diminution dans les courtes longueurs d'onde, ce qui traduit une légère modification de teinte vers le jaune. Après irradiation avec ablation, la réflexion augmente fortement et présente une bande d'absorption large des courtes longueurs d'onde, caractéristique des teintes jaunes.

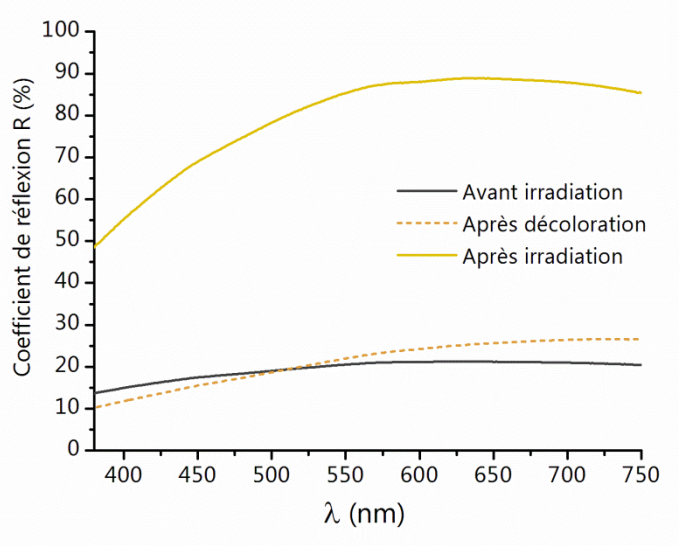


Figure 106 : Spectres de réflexion des croûtes reconstituées dans la région visible.

Les courbes d'absorption apparente ainsi que les spectres de dérivée seconde ont ensuite été tracés pour déterminer les positions des bandes d'absorption caractéristiques (Figure 107). L'allure des courbes est assez similaire avant et après irradiation : un seuil d'absorption dont le maximum est situé dans le proche UV (plus intense après irradiation) est observé et correspond probablement à une transition de transfert de charge. Les dérivées

secondes présentent deux minima de faible intensité vers 424 et 482 nm. Après irradiation un minima supplémentaire à 985 nm est observé. Les intensités des bandes sont cependant très faibles (de l'ordre de grandeur du bruit). De nombreux autres signaux observés sur la dérivée sont également retrouvés dans la dérivée seconde du blanc, et sont dans ce cas uniquement dus à des variations spectrales du spectromètre. Néanmoins, la présence des minima à 424 et 482 nm indique la présence de Fe^{3+} en symétrie octaédrique dans la croûte reconstituée avant et après irradiation (Scheinost *et al.*, 1998). La bande à 985 nm peut quant à elle correspondre à des transitions des ions Fe^{3+} ou Fe^{2+} (octaédrique) (Burns, 1993c).

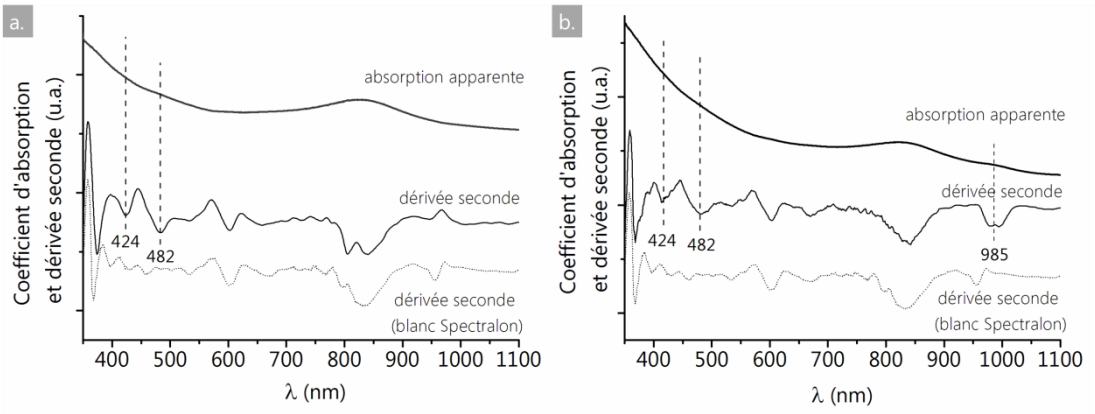


Figure 107 : Spectre d'absorption et dérivée seconde de la croûte reconstituée ; a. avant irradiation ; b. après irradiation.

♦ *Région du proche infra-rouge (740-2500 nm)*

Comme les croûtes modèles, les croûtes reconstituées fine et épaisse montrent uniquement les bandes caractéristiques du gypse dans la région du proche-infra-rouge. Les valeurs des bandes ne seront pas rappelées ici mais le lecteur peut se référer au Tableau 14 de la page 108.

L'irradiation laser des croûtes reconstituées induit un changement de couleur manifeste, de gris clair ou foncé vers des teintes jaunes plus claires et plus saturées. Ce jaunissement est lié à de subtiles variations du spectre de réflexion, qui sont elles-mêmes liées à des transformations physico-chimiques et structurales des composés présents en surface. Cependant, la méthode de la dérivée seconde ne permet pas de mettre en évidence ces transformations puisqu'elle révèle des signatures optiques identiques avant et après irradiation, indiquant la présence probable d'ions Fe^{3+} en symétrie octaédrique.

b. Analyse chimique élémentaire

Les compositions chimiques élémentaires de la croûte noire provenant de la basilique Saint-Denis et de la poudre grattée à la surface de la croûte reconstituée épaisse irradiée ont été déterminées par ICP-AES. Elles sont présentées dans le Tableau 19 au regard de la composition chimique du gypse pur, également analysé par ICP-AES.

La croûte noire naturelle contient des quantités plus importantes d'aluminium, de fer, de potassium, de magnésium et de sodium que le gypse synthétique pur. Elle contient en particulier 0,7%$_m$ de fer.

Après irradiation, les quantités de tous ces éléments diminuent, et il en reste moins de 0,2%$_m$ à la surface avec en particulier 0,1%$_m$ de fer résiduel.

Tableau 19 : Composition chimique quantitative de la croûte noire naturelle et de la croûte reconstituée.

% massique	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	S
Gypse pur	0,016	21,901	0,002	0,031	0,002	0,036	19,913
Erreur relative (%)	21	1	1	8	0	26	-
Croûte noire naturelle	0,809	22,071	0,731	0,252	0,114	0,158	16,804
Erreur relative (%)	10	10	6	17	14	24	-
Croûte reconstituée après irradiation	0,188	20,627	0,092	0,075	0,019	0,060	15,910
Erreur relative (%)	21	1	1	8	0	26	-

c. Analyse structurale

i. Identification de composés cristallisés

Les phases cristallines détectées par DRX dans la croûte noire naturelle sont le gypse (largement majoritaire) et le quartz. Des traces de calcite ont également été observées dans l'analyse par DRX d'une coupe transversale.

Après irradiation laser, la poudre grattée à la surface du substrat jaune contient du gypse et des traces de quartz. La bassanite $CaSO_4.0.5H_2O$, une forme déshydratée du gypse, est également détectée sur l'analyse d'une coupe transversale irradiée. La bassanite pure est incolore (Anthony *et al.*, 2001) et sa présence ne permet pas a priori d'expliquer la coloration jaune. Les résultats obtenus en DRX indiquent donc que si des composés jaunes et cristallins existent, ils sont présents en quantité inférieure au seuil de détection de l'appareil.

ii. Identification de composés magnétiques

Des analyses de spectroscopie RME ont été effectuées pour examiner la présence éventuelle de composés para-, ferri- ou ferro-magnétiques dans les croûtes reconstituées avant et après irradiation (Figure 108). L'analyse de la croûte noire naturelle avant irradiation révèle deux résonances principales à $g = 2{,}16$ et $g = 2{,}006$ sur le spectre RPE obtenu à température ambiante. La première résonance est caractéristique d'espèces ferri/ferromagnétiques (Griscom, 1984). Le signal est fin et assez symétrique à température ambiante, ce qui indique la présence probable de particules superparamagnétiques (de taille inférieure à 50 nm environ). La deuxième résonance, d'amplitude beaucoup plus faible, a une largeur de 7 G et indique la présence de matière carbonée (Barbon & Brustolon, 2012).

L'acquisition du spectre RPE à basse température (10 K) permet d'une part d'attester la présence de particules paramagnétiques (la résonance ferro/ferrimagnétique s'élargit, devient dissymétrique et se déplace vers les bas champs) et d'autre part d'exacerber la résonance à $g = 2{,}006$ dont l'amplitude augmente fortement. On observe de plus l'apparition d'une nouvelle résonance à $g = 4{,}27$, caractéristique de la présence d'ions Fe^{3+} isolés en site de basse symétrie.

Le spectre RPE de la croûte reconstituée épaisse après irradiation laser montre les mêmes résonances qu'avant irradiation mais avec des amplitudes environ cinq fois plus faibles, que ce soit à température ambiante ou à 10 K. À température ambiante, on observe la résonance des phases ferri/ferromagnétiques ($g = 2{,}18$) tandis qu'à 10 K sont visibles le signal à $g = 2{,}006$ de la matière carbonée, le signal du Fe^{3+} isolé à $g = 4{,}27$ et le signal correspondant aux particules superparamagnétiques.

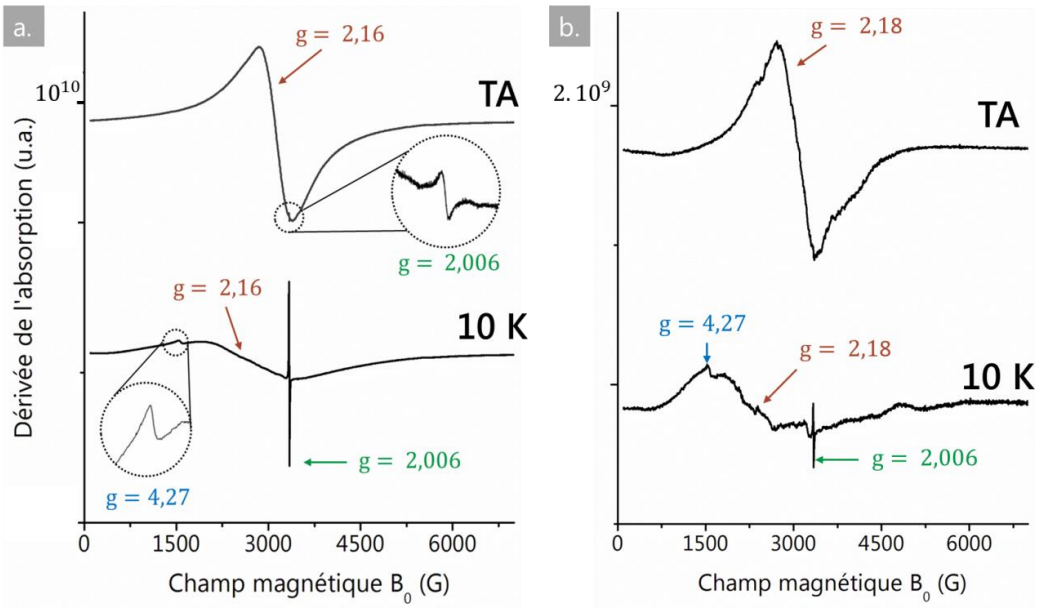


Figure 108 : Spectres RPE à température ambiante (TA) et 10 K ; a. avant irradiation ; b. après irradiation.

L'analyse RPE révèle la présence de phases ferro/ferri-superparamagnétiques (nanométriques), d'ions Fe^{3+} isolés et de matière carbonée dans la croûte noire naturelle avant irradiation. Après irradiation laser, les mêmes types de composés sont présents à la surface du substrat en quantités plus faibles.

d. Bilan

La caractérisation des croûtes reconstituées à l'échelle macroscopique montre que la coloration jaune du substrat induite par irradiation laser semble liée à la présence de fer résiduel– dont une partie se trouve sous forme d'ions Fe^{3+} isolés et de nanoparticules ferro/ferrimagnétiques – ainsi que de matière carbonée à la surface du substrat après irradiation. Pour identifier la nature chimique et structurale des différents composés mis en évidence, une caractérisation aux échelles micro- et nanométrique est à présent nécessaire.

3.2.2. Caractérisation microscopique

a. Analyse morphologique

i. Microscopie optique

Le microscope optique est utilisé pour caractériser la morphologie des croûtes reconstituées avant et après irradiation et des particules ablatées pendant l'irradiation. Au préalable, des observations sont également réalisées sur de la croûte noire naturelle.

♦ *Observation de la croûte noire naturelle*

La forme générale de la croûte noire provenant de la basilique Saint-Denis est bourgeonnante (Figure 109). Elle présente une structure stratifiée avec une alternance de couches claires et foncées. Les couches claires présentent généralement un aspect incolore translucide, mais parfois semblent plutôt beige. On note la présence de cavités parallèles à l'orientation des strates qui sont très irrégulières et discontinues, sinueuses. Les strates semblent principalement composées de cristaux de gypse mesurant quelques micromètres. Des microparticules colorées aux formes anguleuses, sphériques (beige, orange) ou irrégulières (jaune, orange, rouge) sont également détectées à l'intérieur des strates. Elles présentent des tailles très variables, de moins de 5 µm à plusieurs dizaines de micromètres. Des particules noires arrondies, sphériques, ou anguleuses, à l'aspect métallique, mesurant une dizaine à plusieurs dizaines de microns sont observées localement.

Figure 109 : Coupe transversale de la croûte noire naturelle provenant de la basilique Saint-Denis (image MO).

La fraction magnétique de la poudre de croûte noire est également observée (Figure 110). La majorité des particules magnétiques sont des microbilles noires (parfois grises, ou rouges) aux reflets métalliques, de tailles variables allant de moins de 5 µm à plus de 20 µm. La surface des sphères présente parfois un aspect piqueté et irrégulier. On observe également des particules orange, brunes, rouges, aux formes irrégulières similaires à celles présentes dans la coupe transversale. L'intérêt d'observer la fraction magnétique est qu'elle est pauvre en particules de gypse qui sont non magnétiques, et plus riches en microparticules noires ou colorées. Un certain nombre de particules de gypse sont néanmoins retrouvées dans la fraction magnétique, probablement entraînées par les mouvements des molécules d'eau.

Les essais d'irradiation laser à 0,2 $J.cm^{-2}$ de la croûte noire naturelle mise sous forme de coupe transversale ou de pastille ainsi que de la fraction magnétique montrent que la croûte noire prend une coloration ocre clair jaune lors de l'irradiation (Figure 111).

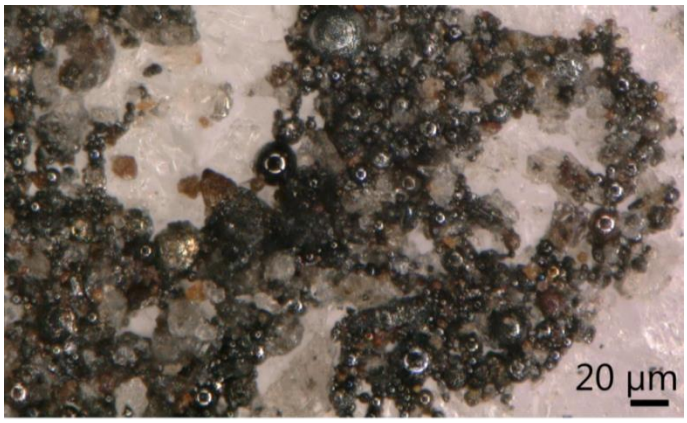


Figure 110 : Fraction aimantée de la croûte noire naturelle provenant de la basilique Saint-Denis (image MO).

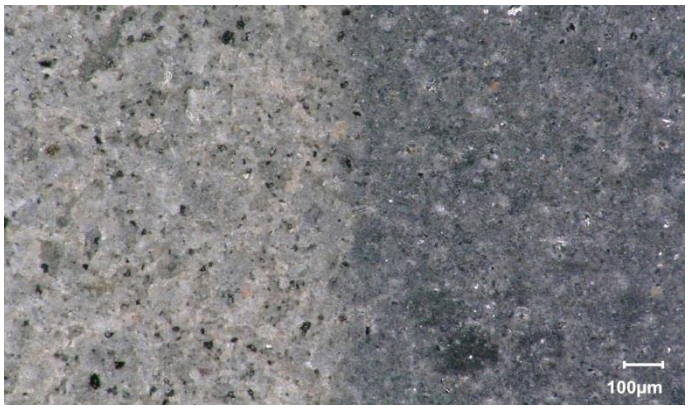


Figure 111 : Pastille de croûte noire provenant de la basilique Saint-Denis irradiée au laser sur la moitié gauche (image MO).

♦ *Observation des croûtes reconstituées*

Avant irradiation la croûte reconstituée *épaisse* présente un mélange de cristaux de gypse synthétique, sous forme de plaquettes et bâtonnets anguleux translucides à blancs, et de grains de gypse provenant de la croûte noire naturelle avec des contours beaucoup plus irréguliers et une couleur beige. On retrouve également, emprisonnées dans cette matrice de gypse, les microparticules aux diverses formes, tailles et couleurs précédemment décrites (Figure 112a). La croûte reconstituée *fine* montre quant à elle une surface gris clair couverte de microparticules éparses. Après irradiation sans ablation (décoloration), les cristaux de gypse de la croûte épaisse ont acquis une coloration ocre jaune (Figure 112b). Après irradiation avec ablation, la croûte épaisse est ablatée et la surface de l'éprouvette présente une teinte ocre jaune (Figure 112c). La croûte fine grise devient quant à elle jaune pâle. Dans les deux cas des microparticules sont visibles à la surface après irradiation en quantité plus faible.

♦ *Observation des particules ablatées*

Les particules ablatées sont des microcristaux de gypse jaunes, formant des amas irréguliers de plusieurs dizaines à centaines de micromètres, et souvent des microparticules noires ou colorées qui sont observées directement soit à la surface de la lame de verre ou du scotch carbone, soit à la surface des cristaux de gypse (Figure 113).

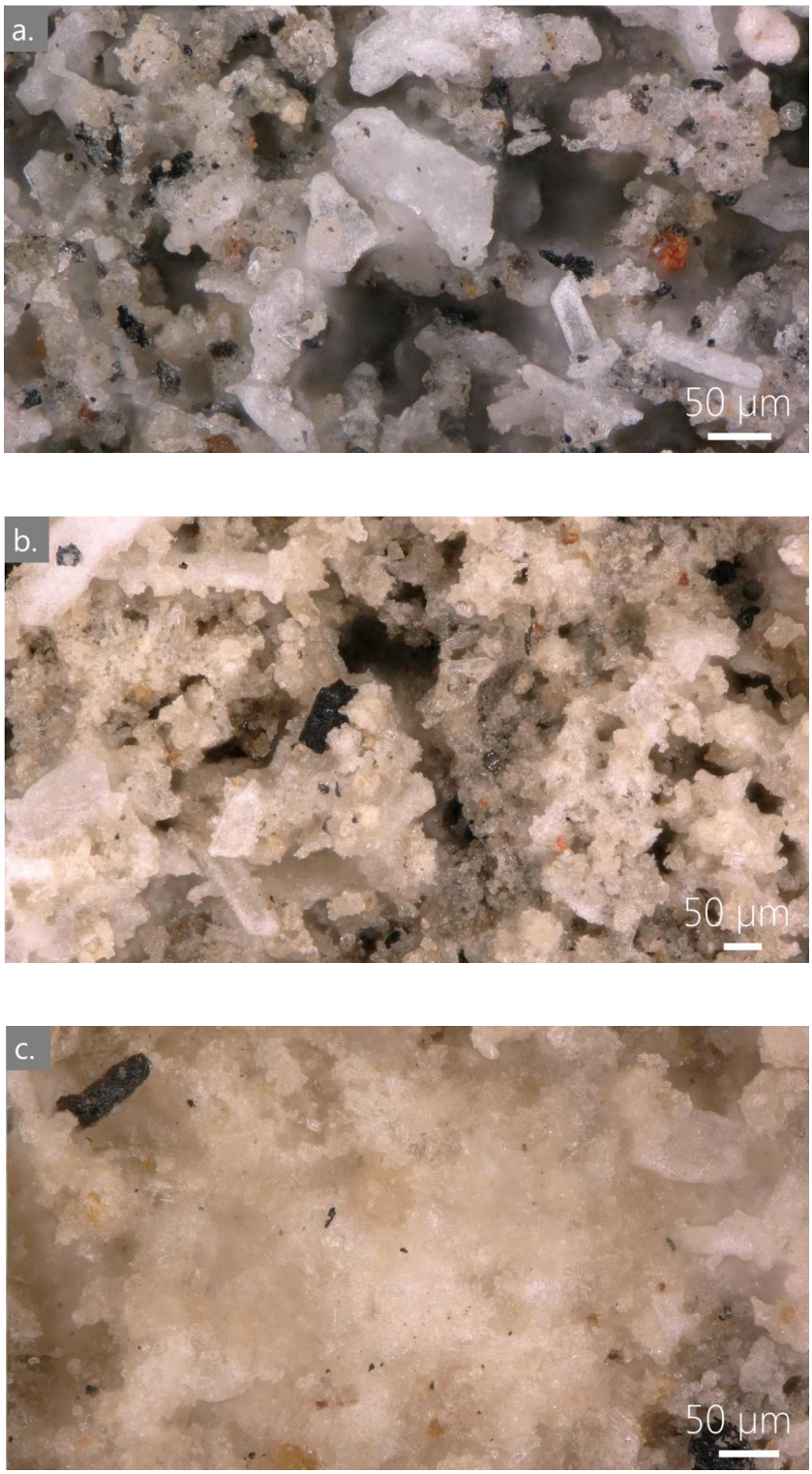


Figure 112 : Croûte reconstituée épaisse a. avant irradiation ; b. après irradiation sans ablation (décoloration), c. après irradiation avec ablation (images MO).

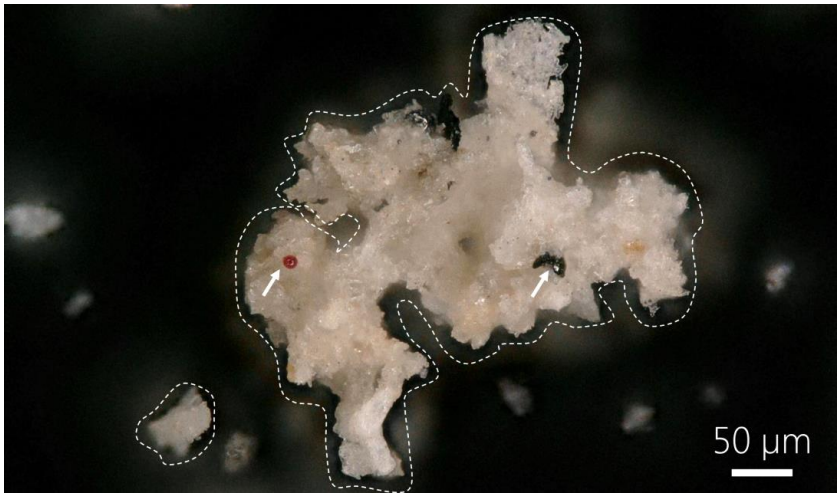


Figure 113 : Particules ablatées lors de l'irradiation laser d'une croûte épaisse ; pointillés blancs = agglomérats de cristaux de gypse ; flèche blanche = microparticules noires ou colorées (image MO).

ii. MEB-EDX

♦ *Observation de la croûte noire naturelle*

L'observation d'un fragment de croûte noire montre principalement des microcristaux de gypse de taille variable allant de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres. Plusieurs types de morphologies sont rencontrés : des particules aux contours irréguliers, des plaquettes, des lamelles et des bâtonnets anguleux (aux bords tranchants). La matrice de gypse emprisonne de nombreuses particules sphériques qui correspondent probablement aux particules noires ou colorées observées au microscope optique. Ces particules ont le plus souvent une surface lisse, mais parfois des particules poreuses sont également observées (Figure 114).

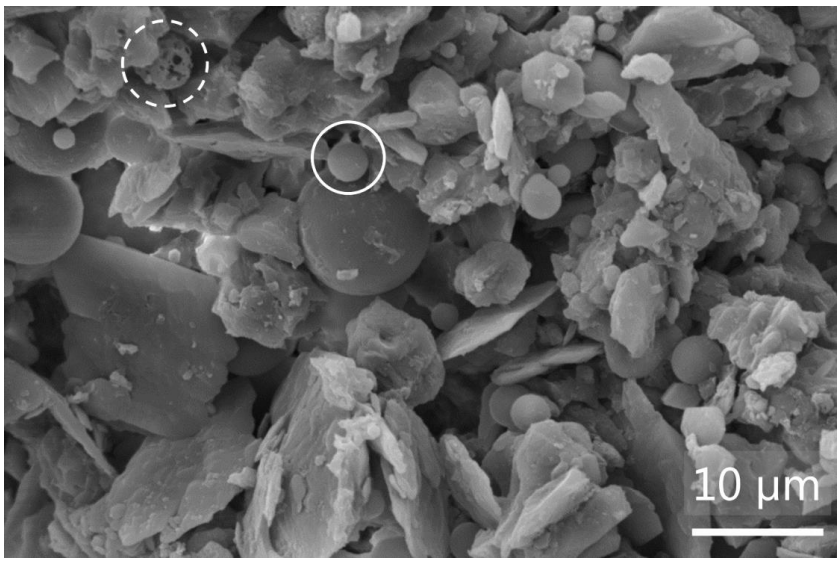


Figure 114 : Fragment de croûte noire naturelle (image MEB-SE) ; cercle plein = particule lisse ; cercle pointillé = particule poreuse.

L'analyse en coupe transversale de la Figure 115 est un exemple représentatif de la morphologie très hétérogène de la croûte noire à l'échelle micrométrique. Une matrice relativement compacte contenant O, S, Ca emprisonnant une grande diversité de particules est mise en évidence. On distingue principalement :

- Des particules contenant O et Fe, de diverses formes et tailles.
- Des particules riches en éléments métalliques (principalement du fer) qui apparaissent plus claires que la matrice : de formes plus ou moins régulières, anguleuses à sphériques et de tailles allant de moins de quelques microns à plusieurs de dizaines de microns. Ces particules ont une composition chimique qui présente les éléments suivants en proportions variables : O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe, parfois Ti, Mn, Zr, Zn, Ce.
- Des particules carbonées sub-anguleuses à anguleuses de moins d'une dizaine de microns à plusieurs dizaines de microns, qui apparaissent plus foncées que la matrice et qui contiennent principalement du carbone C.
- Des particules contenant O, Si et d'autres contenant O, Al, Si.

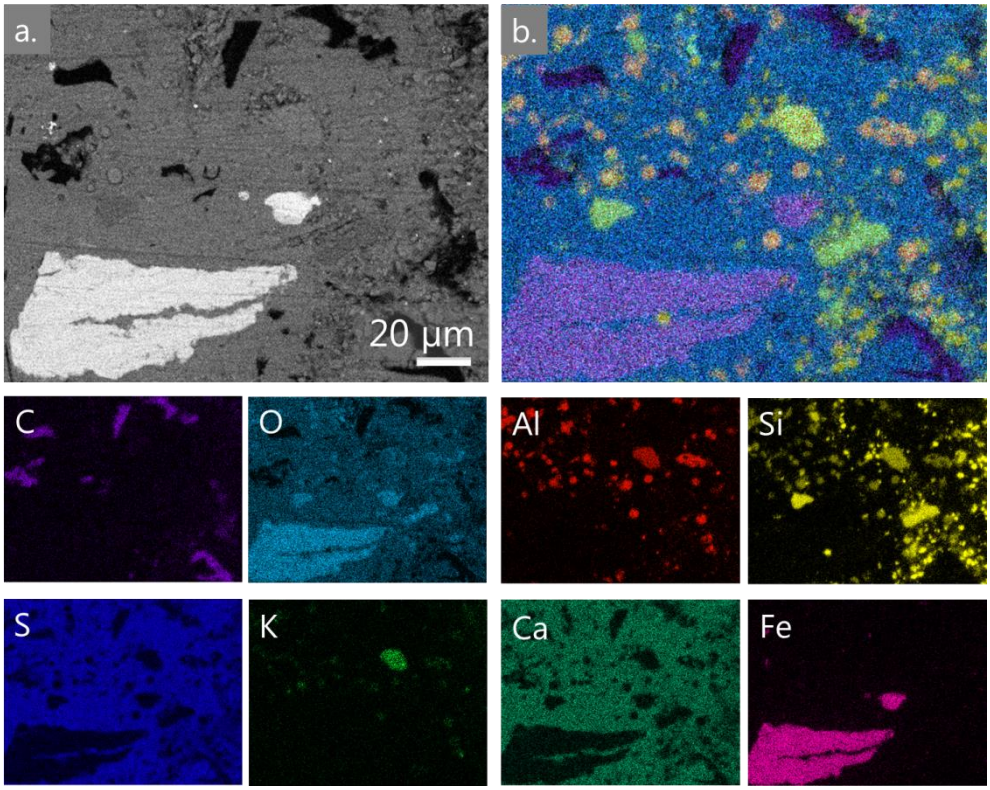


Figure 115 : Cartographie EDX de la coupe transversale ; a. image MEB-BSE ; b. superposition des cartes ; en dessous : cartes chimiques élémentaires.

L'étude de la fraction magnétique a été menée au MEB-FEG pour approfondir l'observation de la morphologie des particules atmosphériques piégées dans la croûte noire à l'échelle sub-micrométrique (Figure 116).

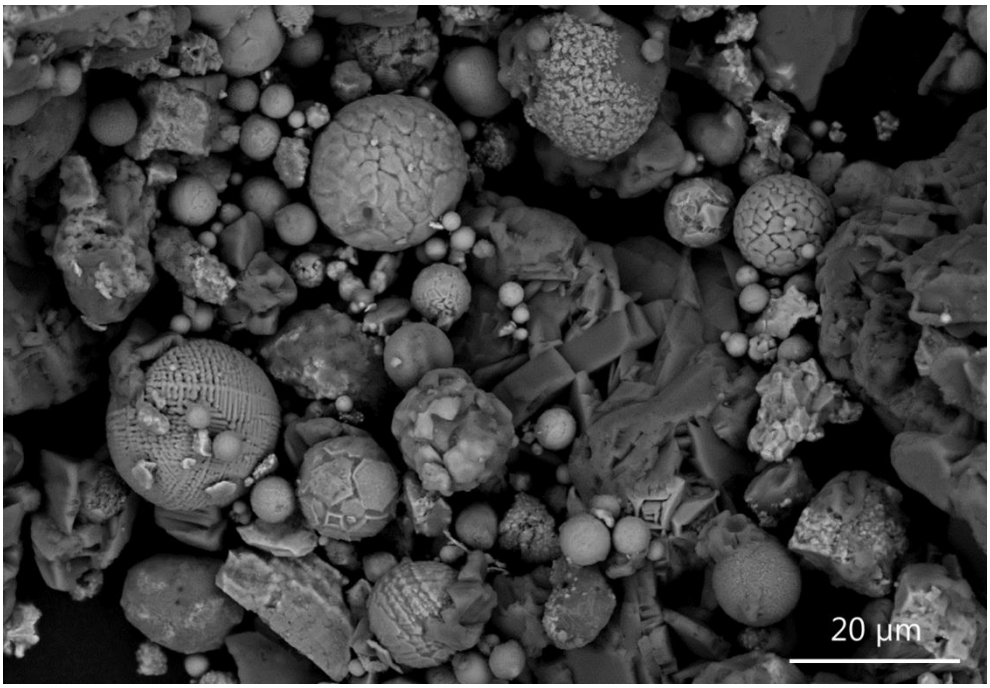


Figure 116 : Fraction magnétique de la poudre de croûte noire naturelle (image MEB-BSE).

Les microparticules sphériques magnétiques ont un diamètre essentiellement inférieur à 10 µm et des morphologies très variées. Certaines sphères présentent des surfaces lisses tandis que d'autres présentent des surfaces morcelées, ou encore des surfaces alternant zones lisses et cristallisations sub-micrométriques dendritiques, hexaédriques ou irrégulières. La composition chimique des particules magnétiques sphériques est similaire à celle des particules riches en éléments métalliques observées dans la coupe transversale: O, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe plus rarement Ti, Mn, Cr, en proportions variables (Figure 117). Les éléments majoritaires sont principalement O, Si, Fe et souvent O, Fe. Certaines des cristallisations apparaissent plus claires que les zones lisses en mode BSE et des pointés EDX indiquent qu'elles sont plus riches en fer que les zones lisses.

La morphologie et la composition chimique de ces particules sphériques indiquent qu'il s'agit de *cendres volantes issues de la combustion du charbon*, fréquemment observées dans les croûtes noires anciennes (Del Monte & Sabbioni, 1984). En particulier les particules dont la surface présente des cristallisations sub-micrométriques font partie de la catégorie des cendres volantes ferrosphères décrites par Lauf (1985).

D'autres types de microparticules, non sphériques, sont également observés dans la fraction aimantée :

- Des amas de cristaux irréguliers contenant O, S, Ca, correspondant probablement à des cristaux de gypse,
- Des particules sub-anguleuses contenant majoritairement O et Al,
- Des particules anguleuses contenant uniquement O et Fe.

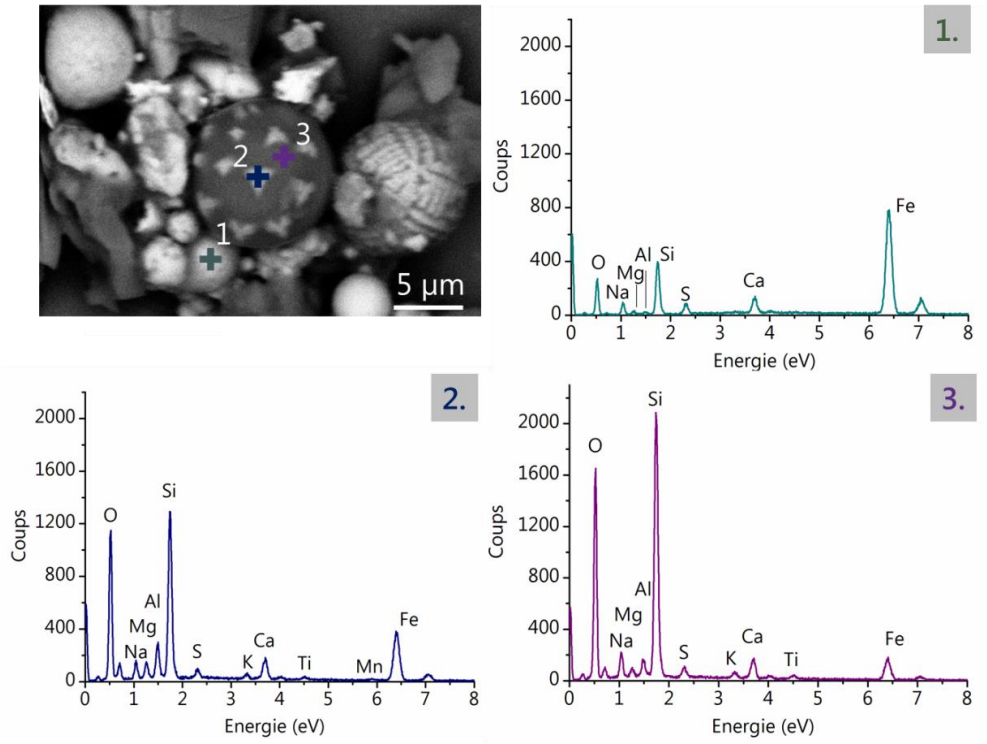


Figure 117 : Analyses EDX de particules sphériques magnétiques : image MEB-BSE avec localisation des pointés et spectres EDX correspondants.

Estimation de la taille des particules sphériques

La distribution de taille de 229 particules sphériques observées dans le fragment de croûte noire et de 157 particules provenant de la fraction aimantée a été estimée par mesure du diamètre avec le logiciel ImageJ (Figure 118). Dans les deux cas, on observe une distribution plutôt unimodale variant de 0 à 12 µm. Un fit de la distribution des particules de la fraction aimantée avec une loi log-normale donne une taille moyenne μ de 3,6 µm et un écart-type σ de 0,6 µm. La taille maximale observée est de 60 µm. Le fait que les distributions de taille soient similaires semble indiquer que les microparticules magnétiques constituent une part importante de la fraction particulaire sphérique totale observée dans la croûte noire naturelle.

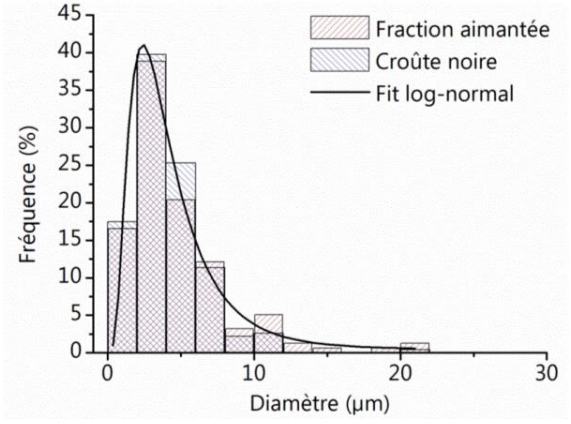


Figure 118 : Distribution de taille des particules sphériques observées dans la croûte noire naturelle et de la fraction magnétique.

♦ *Observation des croûtes reconstituées avant irradiation*

Avant irradiation, les éprouvettes de croûtes reconstituées présentent des plaquettes et bâtonnets de gypse synthétiques aux surfaces lisses qui coexistent avec les différents constituants de la croûte noire naturelle précédemment décrits (Figure 119).

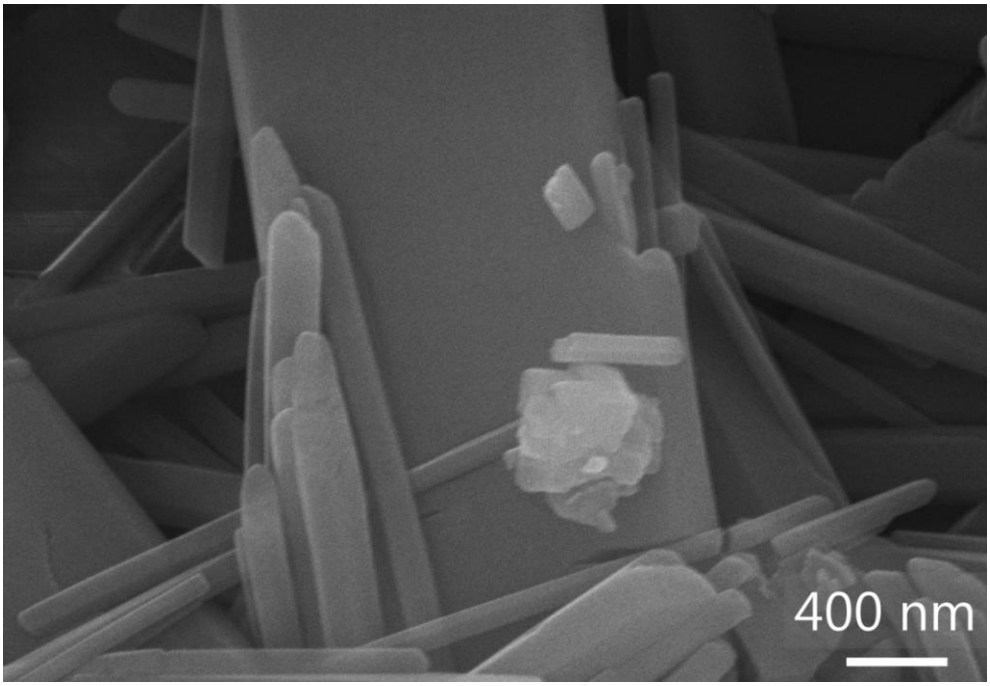


Figure 119 : Plaquette de gypse synthétique provenant de la croûte reconstituée épaisse (image MEB-SE) ; noter l'aspect lisse des surfaces.

♦ *Observation des particules ablatées*

Plusieurs amas de particules ablatées lors de l'irradiation ont été observés au MEB-FEG (Figure 120). Ces amas sont constitués de microcristaux de gypse en forme de bâtonnets et de plaquettes mesurant une dizaine de micromètres, recouverts de structures nanométriques qui se présentent sous la forme d'agrégats de nanoparticules sub-arrondies et de nano-sphères isolées de quelques dizaines à centaines de nanomètres. Dans certains cas les nanostructures forment ce qui semble être un dépôt continu de matière à la surface des particules de gypse et dans d'autres cas, elles recouvrent la surface de manière plus clairsemée. Dans certaines zones, de nombreuses nano-cavités hémisphériques sont de surcroît observables. Des pointés EDX effectués à la surface indiquent la présence de O, Na, Mg, Al, Si, S, Ca, Ti, Fe etc. (Figure 121)

♦ *Observation de la fraction magnétique après irradiation*

Après irradiation, les microcristaux de gypse présents dans la fraction magnétique sont recouverts de structures de taille inférieure à 1 µm. Comme pour les particules ablatées, les résidus se présentent sous la forme d'agrégats de nanoparticules sub-arrondies ou de nano-sphères et recouvrent la surface de manière plus ou moins éparse. Sur la Figure 122 par exemple, la surface semble recouverte d'un dépôt superficiel et continu de nanostructures. Les pointés EDX à la surface révèlent le même type de composition chimique que celui obtenu sur les particules ablatées (Figure 123).

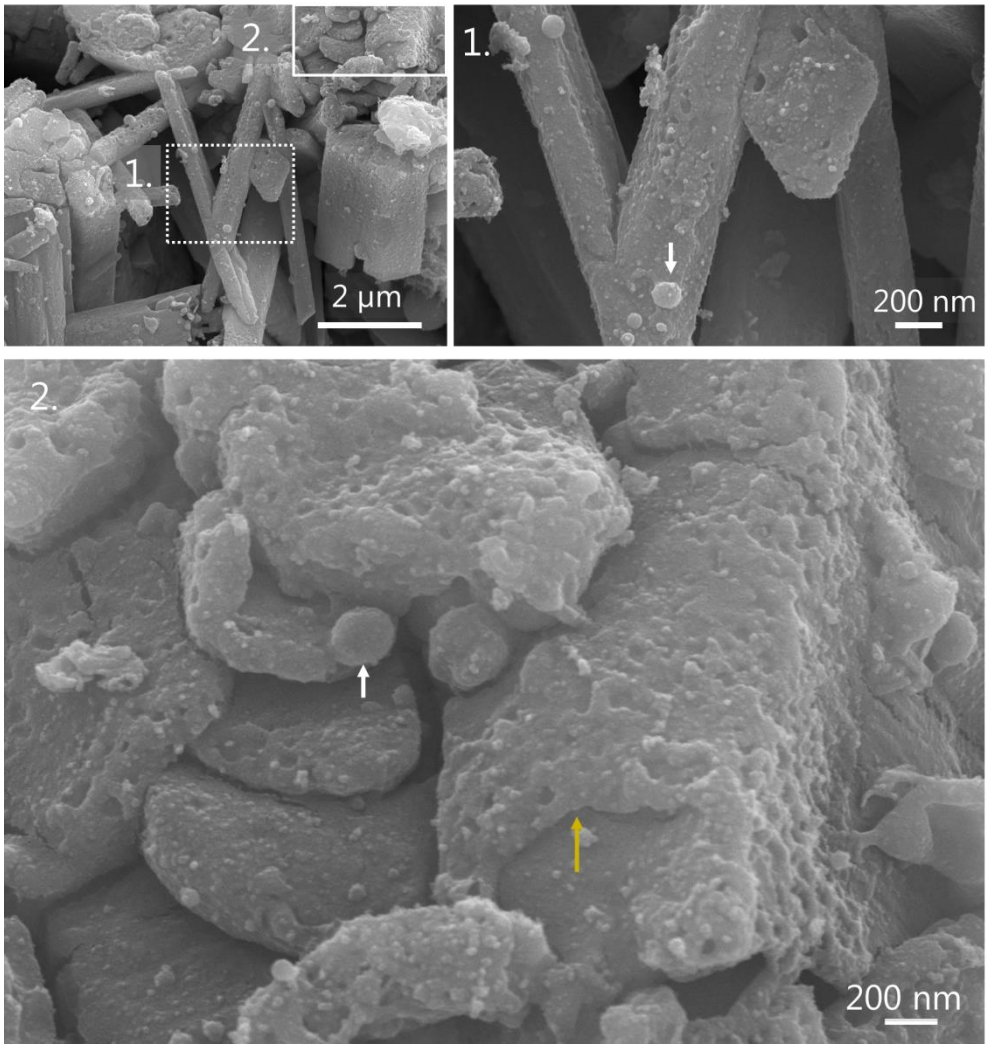


Figure 120 : Amas de particules ablatées – croûte reconstituée (images MEB-SE) ; légende : flèche blanche : nano-sphère; flèche jaune : résidus nanométriques.

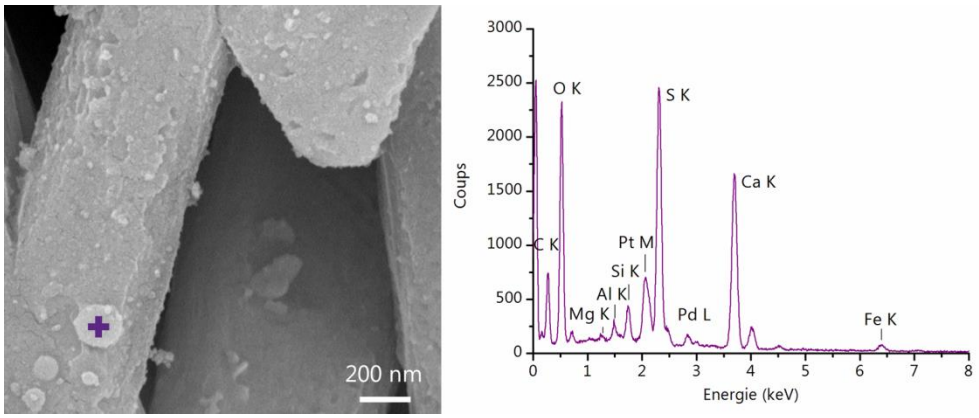


Figure 121 : Analyse EDX des particules ablatées ; gauche = image MEB-BSE avec localisation du pointé ; droite = spectre EDX correspondant. Note : le platine (Pt) et le palladium (Pd) proviennent de la métallisation, le carbone (C) peut provenir d'une contamination ou du scotch carbone sous-jacent.

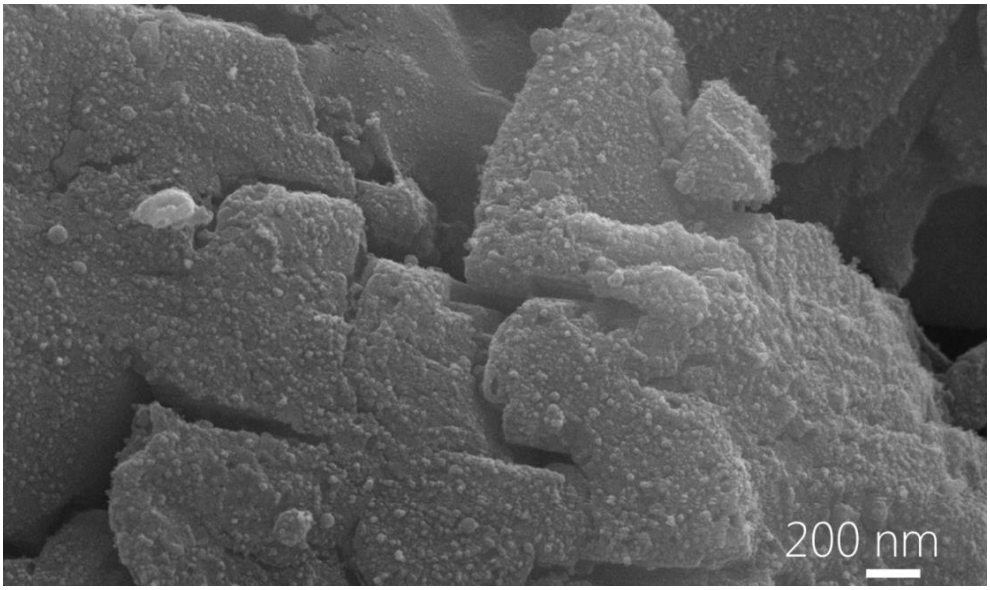


Figure 122 : Fraction aimantée de la croûte noire naturelle après irradiation (image MEB-SE).

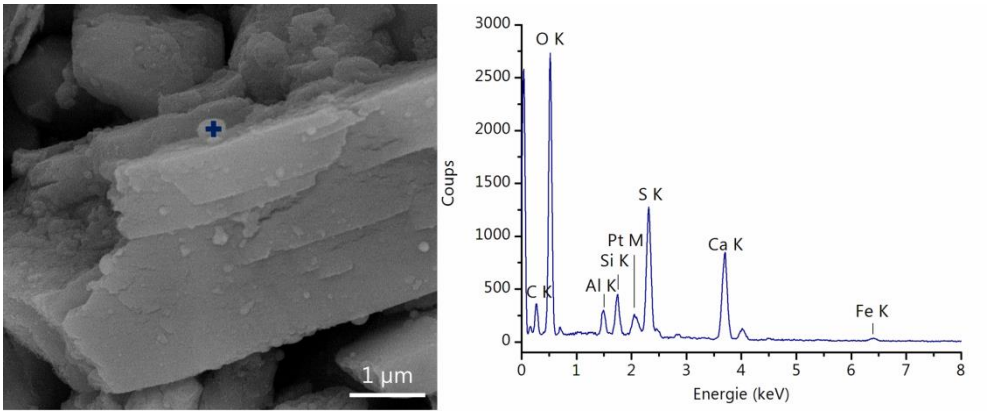


Figure 123 : Analyse EDX de la fraction magnétique irradiée; gauche = image MEB-BSE avec localisation du pointé ; droite = spectre EDX correspondant. Note : le platine (Pt) provient de la métallisation, le carbone (C) peut provenir d'une contamination ou du scotch carbone sous-jacent.

b. Analyse structurale

i. Identification de microparticules par spectroscopie Raman

Avant irradiation, les spectres Raman obtenus à partir des différentes microparticules noires ou colorées sont présentés en Figure 124. Des oxydes de fer (par comparaison avec les références présentées en annexe n°7 et celles de De Faria *et al.* (1997)) et des phases carbonées (type suies d'après Sadezky *et al.* (2005)) sont mis en évidence, souvent un mélange des deux. L'hématite est souvent présente dans les microparticules rouges analysées et la maghémite dans celles de couleur orange. La magnétite est détectée dans les particules sphériques noires aux reflets métalliques et les grains anguleux. Les composés carbonés sont souvent détectés dans des grains anguleux noirs et jaunes.

Après irradiation, l'analyse de microcristaux jaunes observés au microscope optique confirme qu'il s'agit de gypse mais elle ne permet pas d'expliquer l'origine de leur coloration.

Cela est probablement dû au fait que les chromophores sont présents en quantité inférieure au seuil de détection du spectromètre et/ou qu'ils ne produisent pas de signal Raman. Il est cependant intéressant de noter qu'un signal de fluorescence assez intense est souvent obtenu en plus du signal du gypse, indiquant possiblement la présence de matière organique résiduelle.

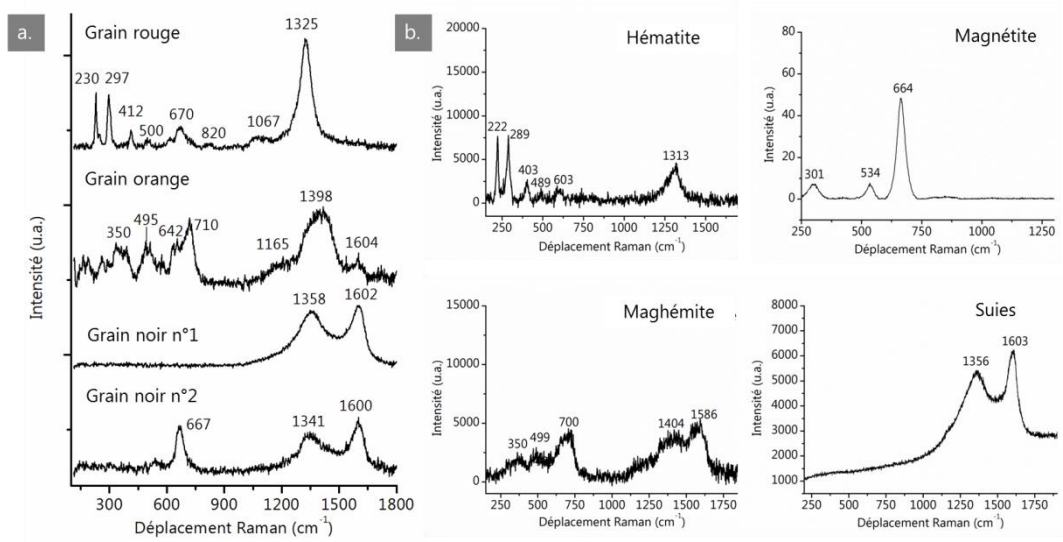


Figure 124 : Spectres Raman de a. microparticules provenant de la croûte noire naturelle avec grain rouge = mélange hématite-magnétite, grain orange := maghémite, grain noir n°1 = composés carbonés, grain noir n°2 = mélange magnétite-composés carbonés; b. magnétite (source : Pinch W., RRUFF) ; c. hématite Aldrich, d. maghémie Aesar ; e. suies générées à partir de la combustion de propane en laboratoire (LISA) avec un moteur miniCAST séries 6200.

ii. Analyse de la valence et de la géométrie locale du fer

Des analyses XANES au seuil K du fer ont été effectuées sur des échantillons de croûtes noires naturelles (pastille et coupe transverse inclus en résine) dont la moitié a été irradiée au laser. Les spectres XANES obtenus pour la coupe transversale avant et après irradiation sont présentés sur la Figure 125. Les positions des différentes structures sont résumées dans le Tableau 20. Les mêmes résultats sont obtenus pour la pastille et ne seront donc pas présentés ici.

Les positions et formes des pré-seuils et des seuils sont identiques avant et après irradiation indiquant que les atomes de fer gardent le même degré d'oxydation et le même environnement géométrique local à l'échelle sondée. Le faisceau de rayons X sonde une profondeur d'environ 40 µm ce qui est largement supérieur aux dimensions des micro- et nanostructures observées au MEB. Le spectre XANES obtenu est donc une moyenne de tous les signaux émis par les différents composés.

Tableau 20 : Position des structures fines des spectres XANES de la coupe transverse avant et après irradiation.

Echantillons	Pré-seuil	Seuil (E_0)	Haut du seuil	Epaulement post-seuil	Oscillation post-seuil
Non irradiée	7114,0	7126,0	7131,5	7147,0	7176,0
Irradiée	7114,1	7125,5	7131,5	7147,0	7176,0

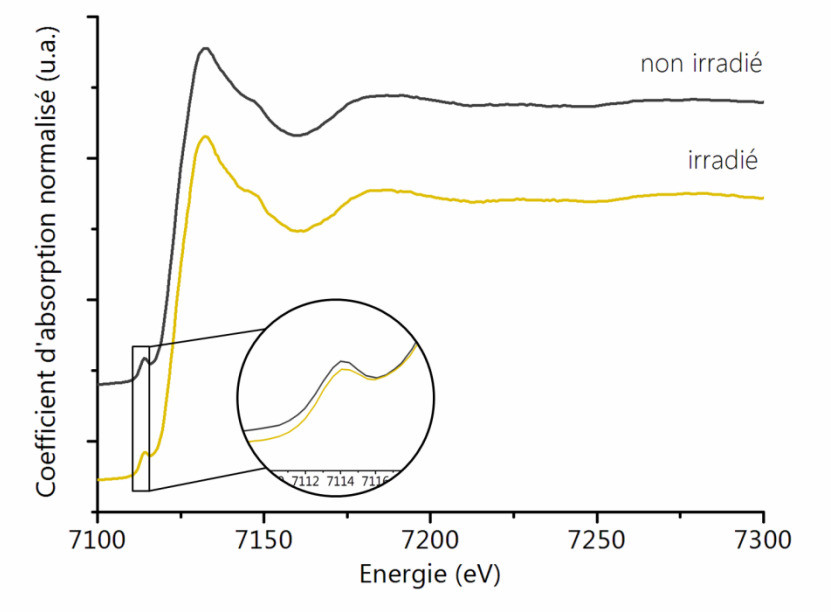


Figure 125 : Spectres XANES normalisés obtenus sur la coupe transversale de croûte noire naturelle avant et après irradiation laser.

Concernant la valence, le pré-seuil est situé à une position intermédiaire entre celles de phases pures ferreuses (7112,9 eV) et ferriques (7114,5 eV). La zone analysée de la croûte noire contient donc un mélange d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+}, avec probablement une quantité plus importante d'ions Fe^{3+}. Ces résultats sont confirmés par l'étude de la position des points expérimentaux dans le diagramme de Wilke *et al.* (2001) repris par Cochain (2009) et présentés dans la Figure 126. Quant à l'environnement géométrique, le fer semble présenter avant irradiation une coordinence 6 (octaédrique). Après irradiation, l'intensité augmente légèrement. Cela pourrait être dû à une déformation de la structure vers une structure moins centrosymétrique et/ou à l'apparition de sites tétraédriques.

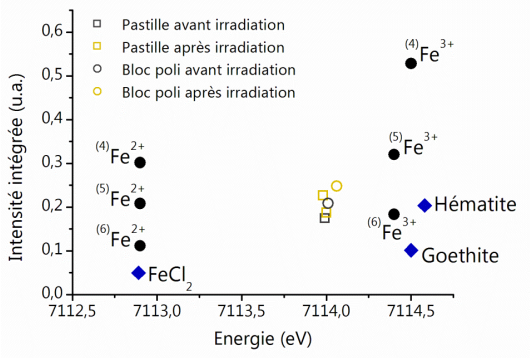


Figure 126 : Positionnement des points expérimentaux de la croûte noire naturelle dans le diagramme de Wilke *et al.* (2001) repris par Cochain (2009).

c. Bilan

La croûte noire naturelle est composée d'une matrice de microcristaux de gypse qui englobe une multitude de micro particules de formes, tailles et couleurs variées : des oxydes de fer comme l'hématite, la maghémite, la magnétite, des composés carbonés, des cendres volantes issues de la combustion du charbon dont des cendres ferrosphères etc. Le fer est présent sous forme de mélange d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et principalement en structure octaédrique. Après irradiation laser des croûtes reconstituées, la surface du substrat de gypse

et les particules de gypse éjectées ont une coloration jaune. Cette coloration est liée à la formation de nanostructures à leur surface : des nano-sphères et des nano-résidus irréguliers sont observés après irradiation. Des observations à l'échelle nanométrique sont à présent nécessaires pour analyser la nature chimique et structurale individuelle des nanostructures.

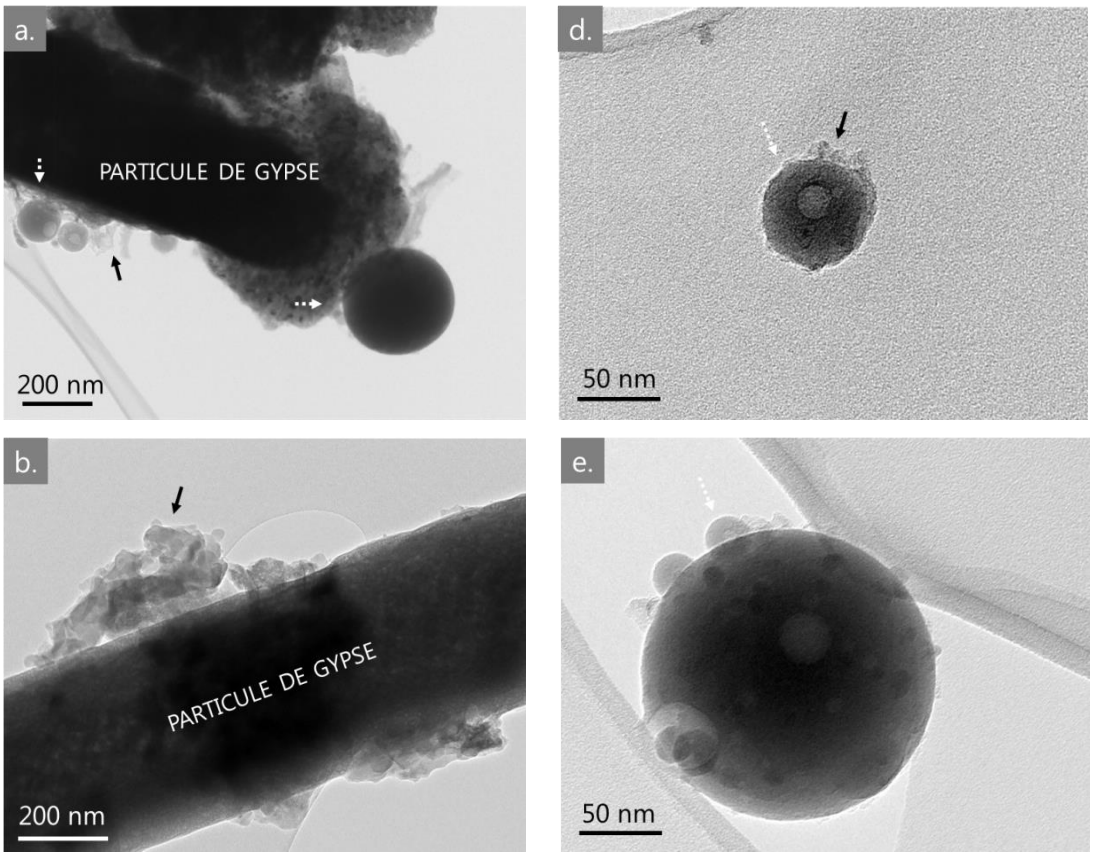
3.2.3. Caractérisation nanoscopique

a. Analyse morphologique

La morphologie des particules ablatées (Figure 127) et de la surface irradiée (annexe 10) est examinée par imagerie MET. Dans les deux cas, les mêmes types de morphologie sont observés. Les particules ablatées mesurent plusieurs centaines de nanomètres à plusieurs micromètres et ont des formes variables : bâtonnets, plaquettes et formes plus arrondies. Elles sont interprétées comme étant des cristaux de gypse (voir Figure 127a, b, c.). Sur la surface de ces cristaux, on observe deux types de nanostructures:

- Des nanoparticules sphériques, souvent poreuses, de diamètre variant de moins de 20 à 500 nm.
- Des nanoparticules aux formes variées, formant des amas irréguliers d'épaisseur majoritairement inférieure à 200 nm.

On observe également des nanoparticules sphériques et des amas irréguliers isolés sur porte-échantillon : les nanoparticules sphériques étant souvent recouvertes d'amas irréguliers ou d'autres particules sphériques de tailles plus petites (Figure 127d, e, f.). Dans la suite du mémoire, les nanoparticules sphériques seront appelées *nano-sphères* et les amas irréguliers seront appelés *nano-résidus*.



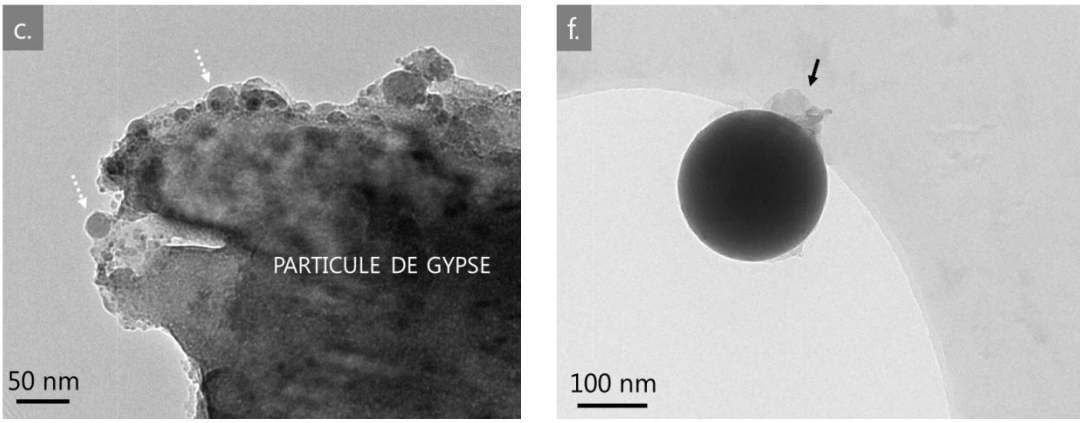


Figure 127 : Nanostructures observées provenant des particules ablatées – croûte reconstituée avec a., b., c. = nanostructures à la surface de particules de gypse ; d., e., f. = nanostructures isolées (images TEM-BF) ; Légende : flèche blanche = nano-sphère; flèche noire = nano-résidus.

b. Analyse chimique

La composition élémentaire des nanostructures a été étudiée à l'aide de pointés, de profils et de cartographies EDX. Les éléments principaux détectés dans toutes les nanostructures, quelle que soit leur morphologie, sont O, Al, Si, Fe en différentes proportions et souvent S, Ca, Mg, K, Ti, P, V (Figure 128 et Tableau 21).

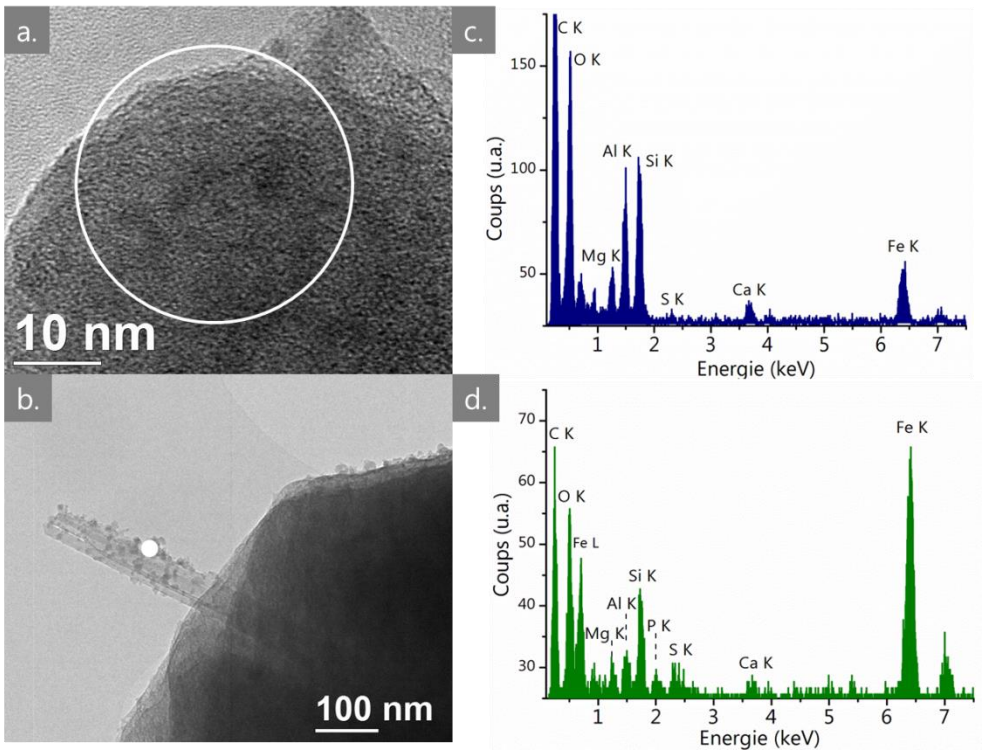


Figure 128 : Analyses EDX de nanostructures – croûte reconstituée ; a. nano-sphère (image TEM-BF) ; b. nano-résidus sur baguette de gypse (image TEM-BF) ; c. et d. spectres EDX correspondants.

Tableau 21 : Composition chimique élémentaire obtenue à partir des spectres EDX de la Figure 128.

$\%_m$	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Nano-sphère	48,6	-	5,6	14,1	18,7	-	0,3	-	1,6	-	-	11,1
σ	1,2	-	0,3	0,5	0,5	-	0,1	-	0,2	-	-	0,5
Nano-résidu	33,1	-	0,6	1,4	9,6	0,7	1,3	-	-	-	-	53,3
σ	1,7	-	0,3	0,3	0,7	0,3	0,3	-	-	-	-	1,7

La Figure 129 montre les profils de concentration correspondant à l'acquisition d'une ligne de 200 nm à l'interface entre une particule de gypse et une nano-sphère. On observe nettement la diminution de concentration de O, S, Ca lorsqu'on se rapproche du bord de la particule de gypse, et l'augmentation brusque des concentrations de O, Al, Fe lorsqu'on traverse la nano-sphère, qui est donc composée essentiellement de O, Al, Fe et de quantités moindres de S, Ca.

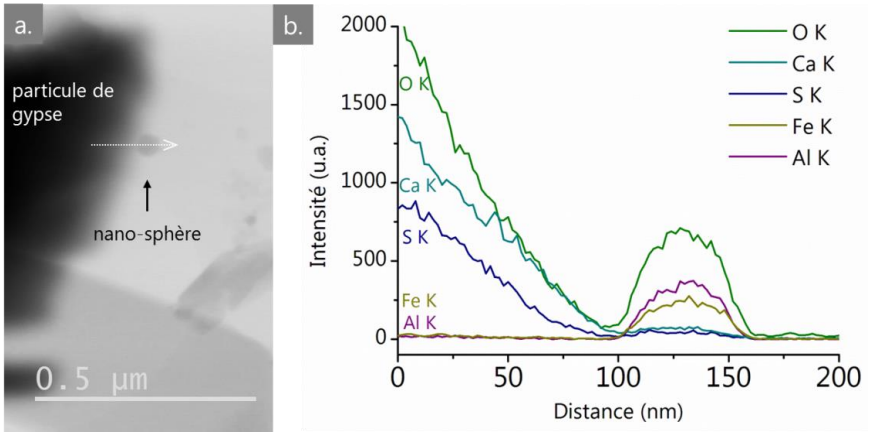


Figure 129 : Etude de l'interface entre une particule de gypse et une nano-sphère ; a. image STEM-BF avec localisation du spectre-ligne EDX (flèche blanche) ; b. profils de concentration correspondants.

La Figure 130 montre les cartes élémentaires obtenues sur une nano-sphère poreuse et quelques nanostructures irrégulières à la surface d'une baguette de gypse. On constate clairement que la nano-sphère et les nanostructures sont composées de O, Al, Si, Fe.

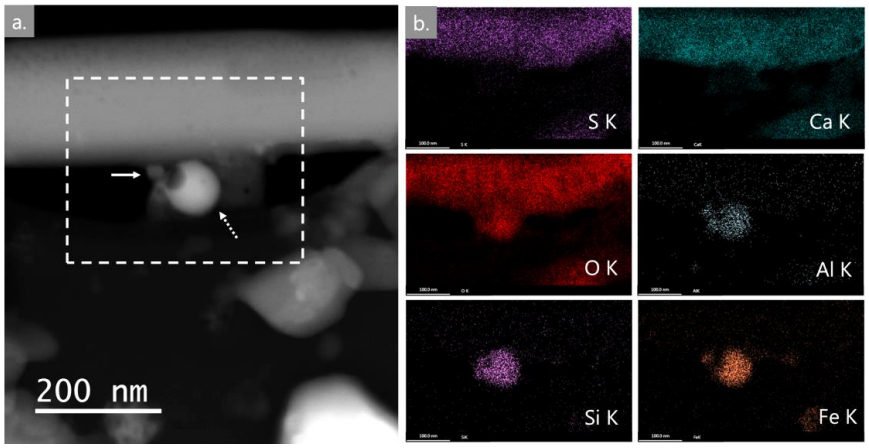


Figure 130 : Cartographie EDX de nanostructures à la surface d'une baguette de gypse ; a. image STEM-HAADF; b. cartes élémentaires ; légende : flèche pleine = nano-résidus, flèche pointillé = nano-sphère, encadré tireté = zone d'analyse EDX.

Des chapelets de nanoparticules contenant du carbone (correspondant probablement à des suies), des nano-sphères contenant du plomb et des nano-cubes contenant du cérium ont également été détectés.

c. Analyse structurale – étude de la cristallinité

La diffraction électronique montre que les nanostructures sont poly- ou nanocristallines, parfois presque amorphes (Figure 131). Les clichés de diffraction montrent des anneaux plus ou moins continus de points et parfois la juxtaposition de réseaux de points ou d'anneaux correspondant probablement à la diffraction simultanée de plusieurs composés (Figure 131d). Les distances interréticulaires 0,28, 0,24, 0,20 et 0,17 nm sont fréquemment mesurées.

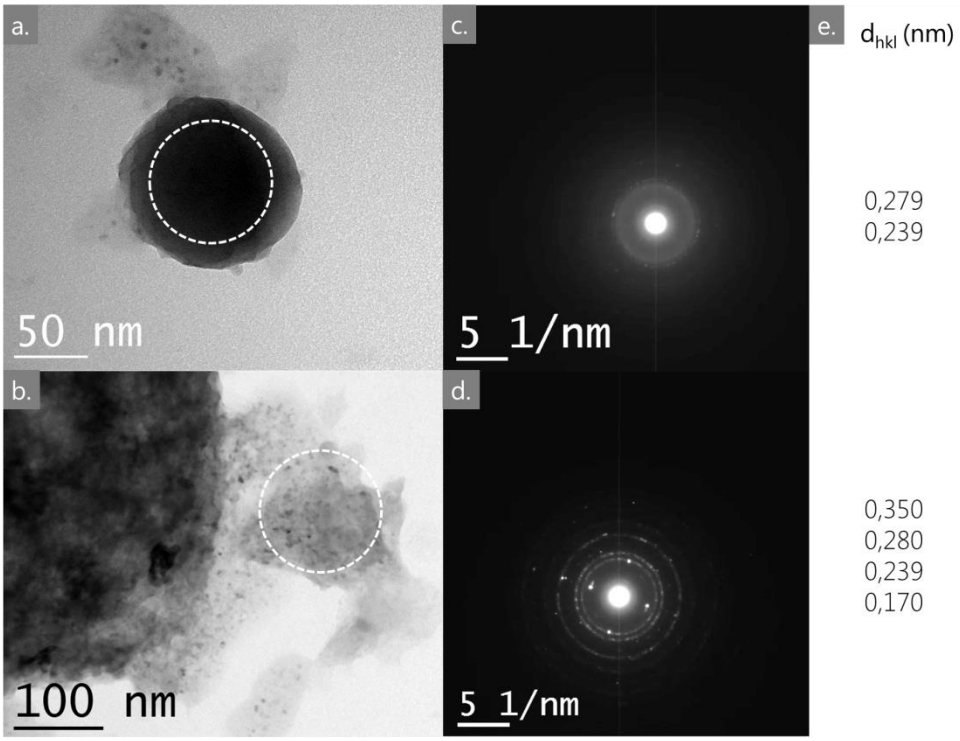


Figure 131 : Clichés de diffraction électronique obtenus sur les nanostructures – croûte reconstituée ; a. nano-sphère (image TEM-BF) ; b. nano-résidus sur particule de gypse (image TEM-BF) ; c. et d. clichés de diffraction obtenus sur la zone cerclée en pointillés ; e. distances interréticulaires d_{hkl} extraites des clichés.

d. Bilan

La caractérisation à l'échelle nanométrique confirme la présence de nanostructures à la surface des particules ablatées et révèle leur existence sur la surface irradiée du substrat de la croûte reconstituée. Les nanostructures –nano-sphères plus ou moins poreuses et nano-résidus- sont poly-cristallines (parfois presque amorphes) et présentent toutes une composition chimique de type O, Al, Si, Fe en proportions variables, avec souvent également Mg, S, Ca, K, Ti etc.

3.3. Étude de cas – le portail des Valois

3.3.1. Introduction

Dans le cadre de cette thèse, une étude a été montée entre le laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), la conservation régionale des monuments historiques région Ile de France (CRMH), et l'unité départementale de l'architecture et du patrimoine (UDAP) de la Seine-Saint-Denis pour tenter de comprendre l'origine des différentes colorations observées sur le portail des Valois de la basilique Saint-Denis – ces différentes colorations étant liées à l'utilisation de différentes techniques de nettoyage lors de restaurations passées (compresses, nébulisation, micro-abrasion et laser). Pour ce faire, une campagne de mesures et de prélèvements a été menée entre mars et avril 2016. Par ailleurs, un constat d'état du portail et un dépoussiérage des surfaces ont également été réalisés dans le cadre d'une mission d'entretien menée parallèlement à l'étude. Le constat d'état et le dépoussiérage ont été accomplis par une équipe de restauratrices de sculptures (Groupement Dreyfus[30] : Jeanne Cassier, Hélène Dreyfus, Fanny Kurzenne, Véfa le Bris Du Rest, Amélie Méthivier et Julie Volant). Les résultats du bilan sanitaire ainsi qu'une synthèse de l'histoire matérielle du portail sont exposés dans leur rapport d'intervention et d'étude (Dreyfus *et al.*, 2016). En sus de cette mission d'entretien, une cartographie des différentes pierres utilisées dans le portail a été réalisée par Michaël Wyss (archéologue de la ville de Saint-Denis) en collaboration avec Jean-Pierre Gély du laboratoire de médiévestique occidentale de Paris (LAMOP) et Lise Leroux du LRMH : elle est présentée en annexe n°11.

Dans cette partie, la synthèse des résultats de l'étude des différentes colorations de la pierre est présentée. Pour consulter les résultats détaillés, le lecteur est invité à se référer au rapport d'étude LRMH (Vergès-Belmin & Godet, 2017).

3.3.2. Historique – un portail sujet à de multiples expérimentations

Le portail des Valois – également appelé portail royal ou portail nord- est le portail du bras nord du transept de la basilique Saint-Denis (Figure 132). Le tympan et le linteau représentent l'histoire du martyre de Saint-Denis et de ses deux compagnons Rustique et Eleuthère. Sur les trois voussures et sur la partie basse sont disposés les témoins des martyrs : trente-six rois et Jésus (Erlande-Brandenburg, 1999). Le trumeau est composé d'un piédestal surmonté d'une statue de vierge à l'enfant.

Construit au 12ème siècle, le portail des Valois a été le siège de multiples remaniements et restaurations au fil du temps (Brown & Sauvageot, 2001). Au 13ème siècle, les ébrasements sont surélevés par l'insertion d'une banquette. Une moulure extérieure ainsi qu'un trumeau sont ajoutés. Au 19ème siècle, le portail est lourdement restauré par les architectes François Debret puis Viollet le Duc pour remettre en place les différents éléments déplacés lors de la révolution française et effacer les dégradations causées par les révolutionnaires dont le but était de faire disparaître tout signe de féodalité (décapitation des têtes de rois, élimination des couronnes et des sceptres) (Erlande-Brandenburg, 1999). Au début du 20ème siècle, la basilique était totalement encrassée par la pollution atmosphérique environnante (Figure 133 et Figure 134).

[30] Hélène Dreyfus, mandataire de l'équipe, conservation-restauration de sculptures, 27 rue Roland Vachette 93200 Saint-Denis

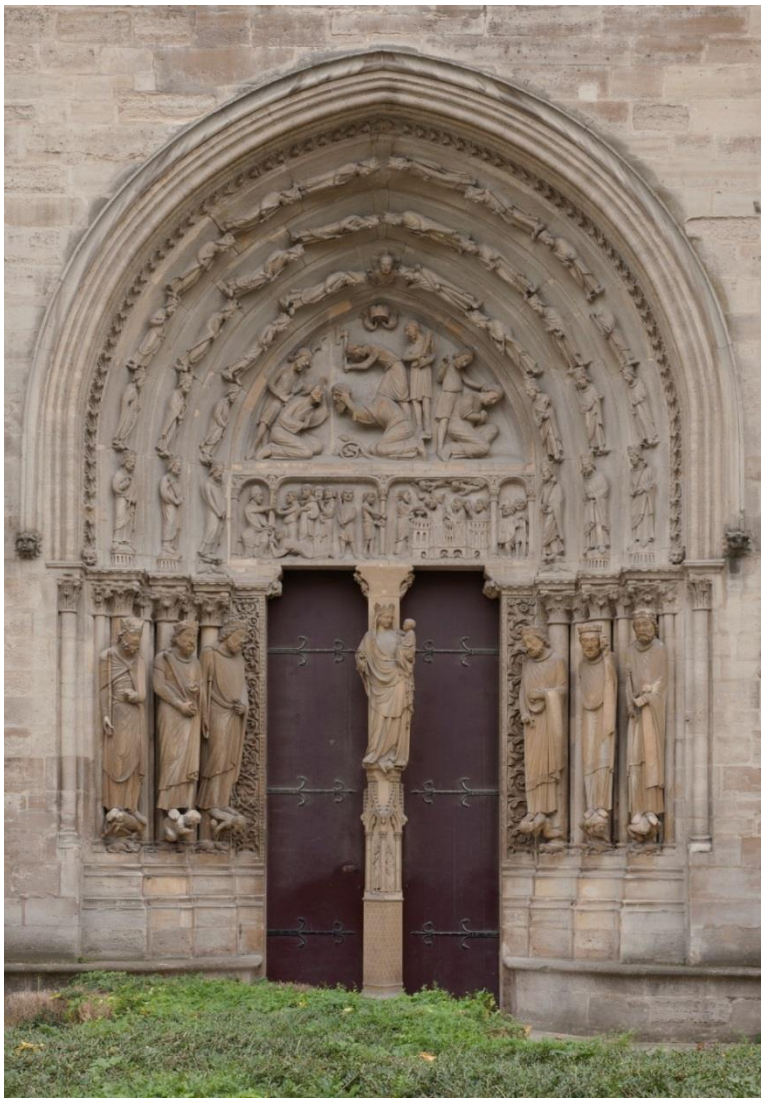


Figure 132 : Portail des Valois en 2015 © Bouchardon.

Figure 133 : Façade occidentale en 1917 ©BNF.

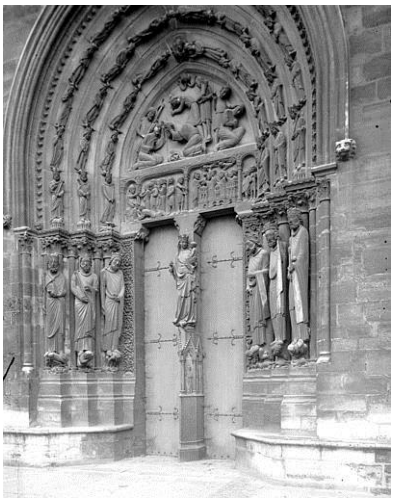


Figure 134 : Portail des Valois vers 1899-1900 ©Martin Sabon Felix.

Dans les années 1970, une grande campagne de nettoyage des monuments parisiens est lancée suite à la remise en vigueur par André Malraux du décret du 26 mars 1852 relatif aux rues de Paris (Lami & Tharel, 1881), stipulant que les façades parisiennes doivent être ravalées tous les dix ans. La façade occidentale de la basilique est alors partiellement nettoyée à l'eau ruisselante mais le chantier est arrêté avant le nettoyage des trois portails occidentaux, suite à l'expérience néfaste du nettoyage à l'eau des portails de la cathédrale Notre Dame de Paris (Vergès-Belmin & Bromblet, 2000). Les trois portails occidentaux de la basilique n'ont finalement été nettoyés qu'entre 2012 et 2015 : les parements ont été traités par application de cataplasmes de laine de roche humides et les sculptures par micro-abrasion avant d'être dessalées par application de compresses de cellulose imbibées d'eau déminéralisée (Cerclet *et al.*, 2015).

Le portail des Valois a quant à lui été sujet à plusieurs interventions de restauration au 20ème siècle dont le résumé détaillé figure dans le rapport d'intervention de l'équipe de restauratrices (Dreyfus *et al.*, 2016).

Des essais de nettoyage par compresses, nébulisation et finition par micro-abrasion sont effectués par la restauratrice de sculptures Marie-Emmanuelle Meyohas en septembre 1982 et avril 1983 sur différentes parties hautes du portail (Meyohas & Jaton, 1989). Lors de la deuxième session d'essai, le restaurateur Ottorino Nonfarmale nettoie le tympan et le linteau à l'aide de compresses[31]. En 1988, les voussures sont nettoyées par Marie-Emmanuelle Meyohas en utilisant un couplage de plusieurs techniques : nébulisation de courte durée alternée de brossages, application locale de compresses à base de bicarbonate d'ammonium et d'EDTA sur les salissures restantes et finition par micro-abrasion sur les salissures les plus résistantes. L'ensemble des voussures est ensuite hydrofugé avec du Rhodorsil H224 (Meyohas & Picur, 1992).

Dans la même période, 35 échantillons sont prélevés par Annie Blanc du LRMH pour étudier les différents lithotypes des pierres présents sur le portail (Blum *et al.*, 1994).

En 1993, dans le cadre de l'opération Tour de France laser, des essais de nettoyage laser sont menés par la société nationale française du laser (SNFL) en collaboration avec le LRMH et le restaurateur de sculptures Jean Delivré, sur les parties basses du portail (Figure 135) (Orial & Vergès-Belmin, 1995).

Quelques années plus tard (1997-1998), à la demande de l'architecte Benjamin Mouton, le portail est entièrement restauré par la société Groux. Les six statues-colonnes, les deux piédroits sculptés, le trumeau et les soubassements sont nettoyés au laser Nd:YAG 1064nm. Il est intéressant de noter que le nettoyage laser des statues colonnes en 1997 conduit à une coloration différente de celle obtenue lors des tests de nettoyage en 1993. Les zones traitées en 1993 sont donc reprises à plusieurs passages pour obtenir un résultat homogène (Pruha *et al.*, 2000). En plus du traitement laser, les deux lions de l'archivolte extérieure ainsi que les six chapiteaux sculptés sont nettoyés par micro-abrasion. Des opérations de consolidation et ragréage, de remontage d'anciens collages, de reprise des joints, d'enlèvement des goujons en fer oxydés, de traitement des fissures par injection de coulis et de traitement biocide sont également effectuées. Une patine composée de lait de chaux additionné de résine acrylique (Primal AC33) et teinté avec des pigments minéraux (5%) est appliquée sur certaines zones en partie basse (zones délavées des marmousets sous les statues-colonnes, cou de la vierge après recollage et ragréage de la tête) et en partie haute (tympan, linteau et voussures) pour harmoniser les différents contrastes de couleur. L'aspect du portail juste après la restauration est présenté sur la Figure 136. La Figure 137 résume l'histoire mouvementée de la restauration du portail.

[31] D'après le devis envoyé par le restaurateur au LRMH le 25 février 1980

Figure 135 : Essais de nettoyage laser par Jean Delivré (1993) ©LRMH.

Figure 136 : Portail des Valois après restauration par Groux (1998) ©LRMH ; noter les contrastes de couleur entre les parties hautes et basses du portail (photos argentiques).

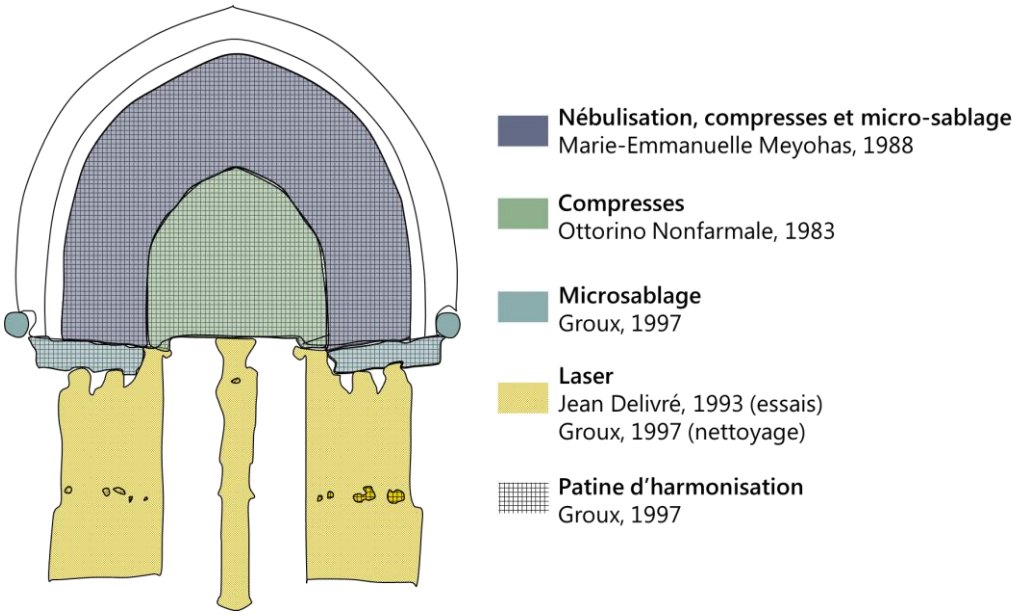


Figure 137 : Schéma récapitulatif des différents nettoyages effectués sur le portail des Valois.

3.3.3. Problématique de l'étude

Les parties hautes, nettoyées par micro-abrasion et compresses présentent une teinte plutôt *beige clair* tandis que les parties basses nettoyées au laser montrent une couleur *ocre jaune assez foncée*. Les pierres du portail proviennent toutes de carrières proches de Paris et sont toutes de nature similaire d'après Blum *et al.* (1994) et Wyss et Gely (2016) (annexe 11). Les différentes colorations sont donc surtout liées aux différentes techniques de nettoyage employées ainsi qu'à l'application de la patine colorée d'harmonisation. L'objectif de cette étude est d'essayer de **mieux comprendre l'origine de ces différentes colorations,** en particulier celle de l'aspect *ocre jaune* de la pierre nettoyée au laser.

3.3.4. Analyses in-situ/sur le terrain

a. Couleur

i. Coordonnées colorimétriques

Les zones de couleur *ocre jaune* (nettoyées au laser) sont généralement plus saturées que les zones de couleur *beige clair* (nettoyées par d'autres techniques). Les valeurs de saturation C^* des premières varient de 15 à 32 tandis que celles des secondes ne s'étalent que de 10 à 19 (Figure 138 et annexe n°12 pour les valeurs). L'angle de teinte h^* présente des valeurs assez semblables sur les deux types de zones ($+76 < h^* < +90$). Il est néanmoins intéressant de remarquer que la teinte h^* est souvent légèrement plus jaune sur les zones qui apparaissent *beige clair* ($81 < h^* < 89$), que sur celles qui apparaissent *ocre jaune* ($74 < h^* < 87$). La clarté L^* varie sur de larges plages de valeurs ($45 < L^* < 80$ pour les zones *ocre jaune* et $60 < L^* < 80$ pour les zones *beige clair*) mais ne présente pas de différence spécifique à un type de zone en particulier. Les différences de couleurs observées sont par conséquent essentiellement dues à des variations de saturation.

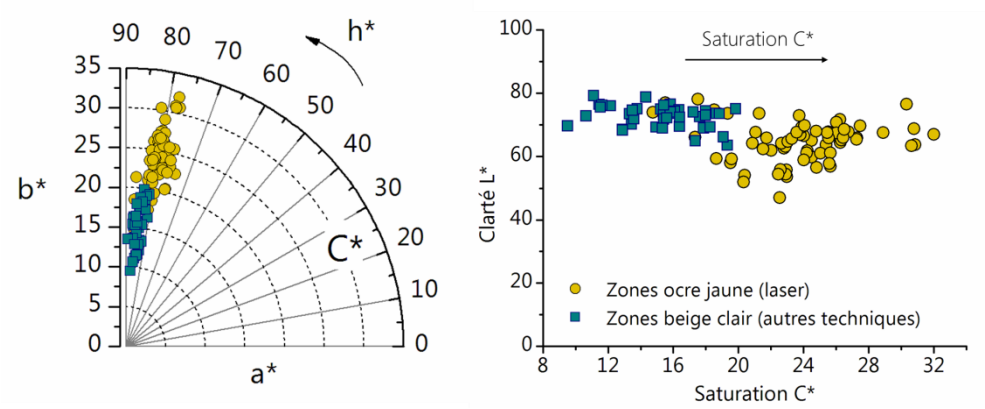


Figure 138 : Coordonnées colorimétriques obtenues sur différentes zones du portail des Valois.

ii. Signatures spectrales

♦ *Région visible (340-780 nm)*

Les spectres de réflexion (106 mesures) mesurés sur tout le portail présentent tous une allure similaire : un bord d'absorption des courtes longueurs d'onde, caractéristique des teintes jaunes et une inflexion vers 450 nm (Figure 139). La pente du bord d'inflexion est plus faible dans les spectres acquis sur les zones *beige clair* que dans les spectres acquis sur les zones *ocre jaune*, indiquant bien une teinte légèrement moins jaune.

Les dérivées secondes obtenues à partir des spectres de réflexion montrent deux minima aux positions 414-424 et 482-485 nm, indiquant la présence probable de Fe^{3+} sur toutes les zones analysées (Sherman & Waite, 1985).

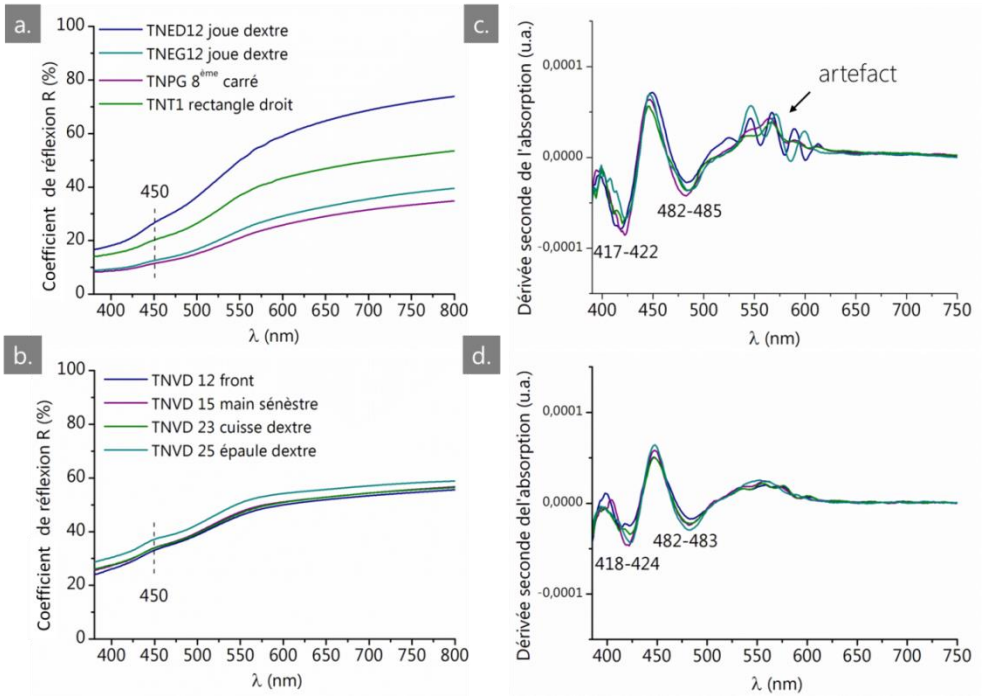


Figure 139 : Spectres de réflexion dans le visible de a. différentes zones ocre jaune; b. différentes zones beige clair ; c. et d. dérivée secondes calculées respectivement à partir des spectres a. et b.; légende : voir la nomenclature du rapport LRMH ; note : les oscillations observées entre 535 et 600 nm sont un artefact dû à un défaut électronique du spectromètre.

♦ *Région du proche infra-rouge (780-2500 nm)*

Dans le proche infra-rouge, les bandes caractéristiques du gypse et un pic de faible amplitude à 2340 nm sont détectés sur toutes les zones analysées, quelle que soit leur couleur (Figure 140). Le pic à 2340 nm correspond probablement à des liaisons C-H de molécules organiques (ASD, 2005). Dans les zones *beige clair*, un autre pic correspondant à des liaisons C-H est détecté à 2292 nm (Figure 141).

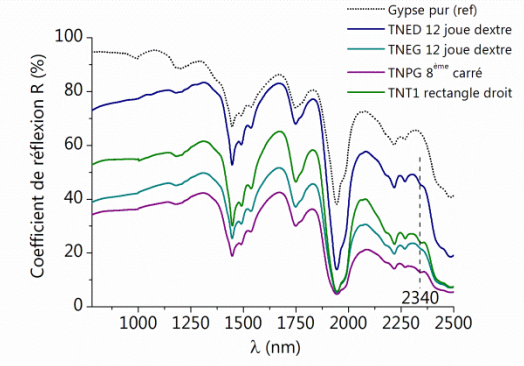


Figure 140 : Spectres de réflexion dans le proche infra-rouge de zones ocre jaune localisées à différents endroits du portail.

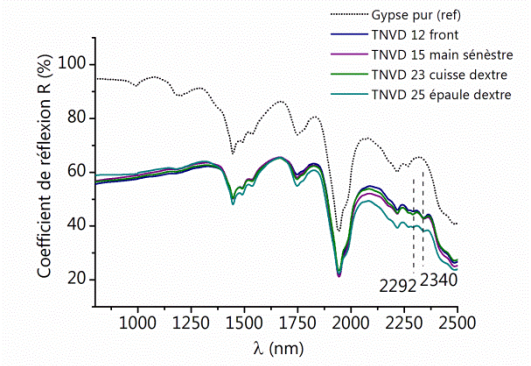


Figure 141 : Spectres de réflexion dans le proche infra-rouge de zones beige clair de différentes sculptures de voussures.

b. Analyse chimique

La composition élémentaire qualitative a été obtenue par spectroscopie de fluorescence X (100 mesures) pour corréler les différences de couleur à des variations de composition chimique. Les spectres de fluorescence X des zones *beige clair* et *ocre jaune* ne présentent pas de différence significative à l'échelle sondée (millimétrique). Un spectre typique obtenu sur chaque zone est illustré Figure 142. Le calcium est toujours l'élément majoritaire, accompagné de quantité variable de soufre, puis de fer en moindre quantité. Des traces de silicium, potassium, titane, zinc, plomb et strontium sont également souvent observées.

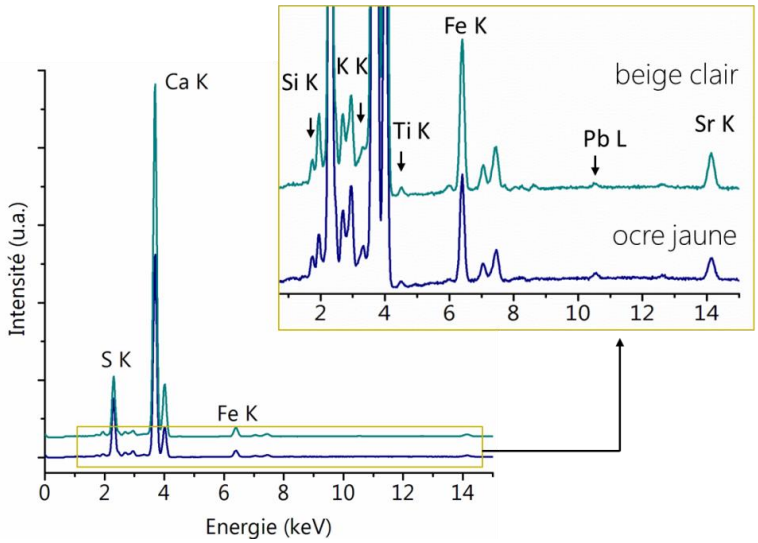


Figure 142 : Spectres de fluorescence X typique obtenu sur le portail des Valois ; les raies non indexées correspondent à des raies L d'éléments indiqués ou de métaux lourds provenant de l'appareil.

Du plomb est détecté en quantité relativement importante sur tous les visages des statues-colonnes, ainsi que sur certaines zones des statues des voussures (front, jambe). Le plomb étant un élément majoritaire de la couche de préparation (bouche-pore) des polychromies, sa détection indique possiblement la présence de restes de polychromie. Du zinc est également détecté (rarement) en partie haute sur certaines sculptures des voussures (Figure 143).

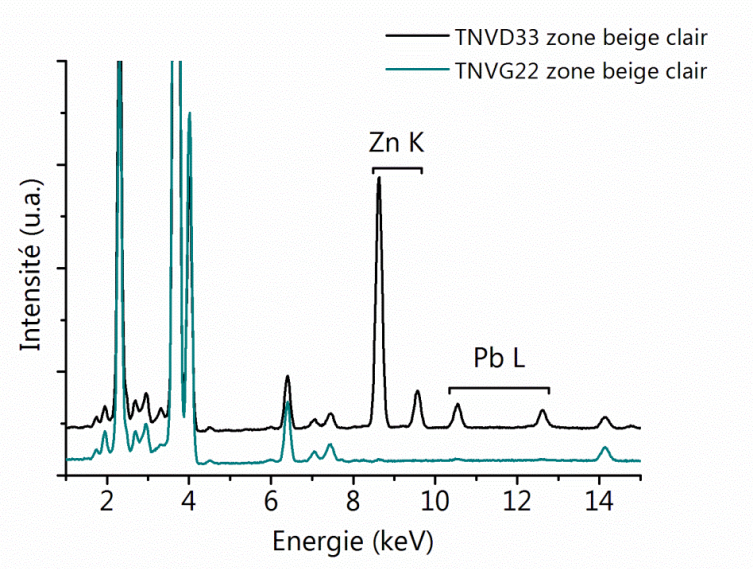
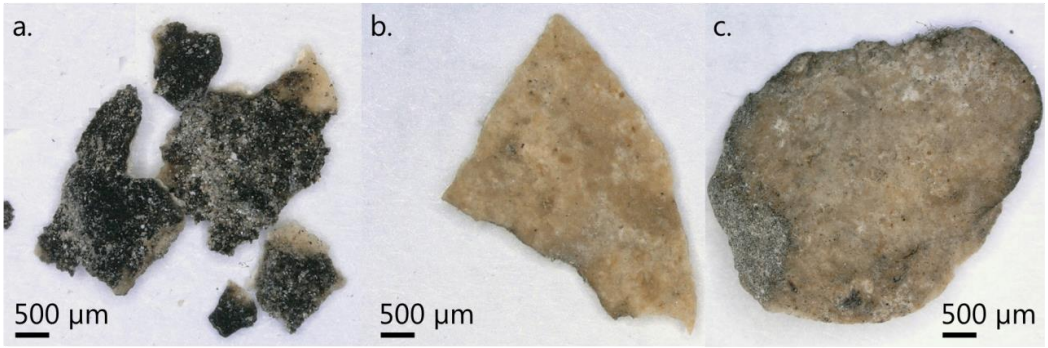


Figure 143 : Spectres de fluorescence X de zones *beige clair* montrant du plomb et du zinc.

3.3.5. Résultats des analyses de prélèvements

a. Morphologie

La morphologie des prélèvements est examinée au microscope optique. La Figure 144 montre trois prélèvements : un fragment de pierre non nettoyée provenant du trumeau (témoin de la surface avant nettoyage), un fragment de pierre *ocre jaune* provenant du piédroit sculpté nettoyé au laser, et un fragment de pierre *beige clair* d'une sculpture de voussure nettoyée par nébulisation (et possiblement compresse et micro-abrasion).



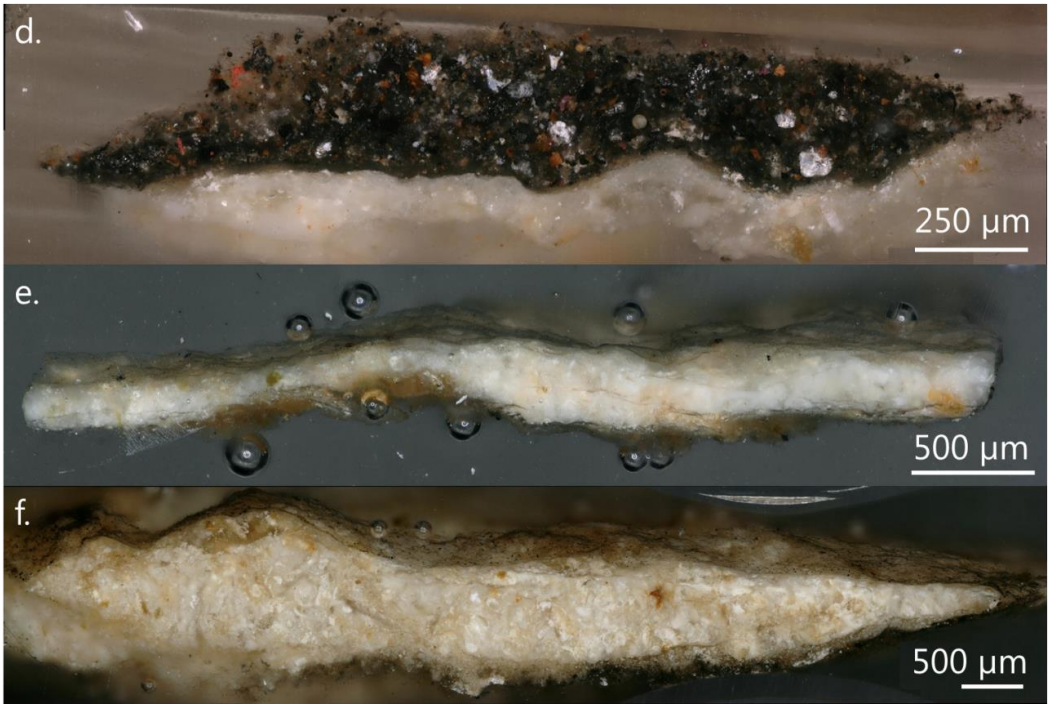


Figure 144 : Prélèvements vus de dessus provenant de a. zone non nettoyée ; b. zone ocre jaune nettoyée au laser ; c. zone beige clair nettoyée par nébulisation ; d., e., f. = vues en coupe de a., b., c. (images MO).

Le prélèvement sur la zone non nettoyée montre une croûte très noire et compacte d'épaisseur 200-300 µm qui recouvre la pierre. L'épiderme de la pierre sous-jacente présente une coloration jaune. L'observation en coupe montre que cette couleur jaune correspond à la présence d'une couche jaune translucide d'épaisseur environ 50 µm qui est située à l'interface de la croûte noire et de la pierre.

Le prélèvement sur une zone nettoyée au laser montre un aspect de surface ocre jaune plutôt homogène et compact, avec par endroits des tâches orangées de tailles inférieures à 200 µm. Des dépôts poussiéreux sont également visibles, notamment dans certains creux et au-dessous du prélèvement. En coupe, les cristaux blancs et beige composant la matrice carbonatée de la pierre sont visibles. Ils sont recouverts d'une couche translucide de plusieurs dizaines de microns. Des zones rosées à jaunes orangées sont observées au sein des cristaux de la pierre.

Le prélèvement de pierre sur une zone nettoyée par nébulisation (et possiblement compresses et micro-abrasion) provenant d'une sculpture de voussures présente un aspect de surface beige, assez homogène et compact. On retrouve des tâches orangées à la surface et une quantité importante de dépôts poussiéreux, surtout sur les côtés et au-dessous de l'écaille de pierre. En coupe, on discerne des cristaux micrométriques blancs, beiges et ocre de différentes formes qui composent la matrice pierreuse. Des formes de fossiles sont également visibles. Une couche translucide de quelques dizaines à centaines de microns recouvre également la pierre.

b. Analyse chimique

Des cartes élémentaires ont été acquises au MEB-EDX pour étudier la répartition spatiale des éléments chimiques dans les différents prélèvements (Figure 145).

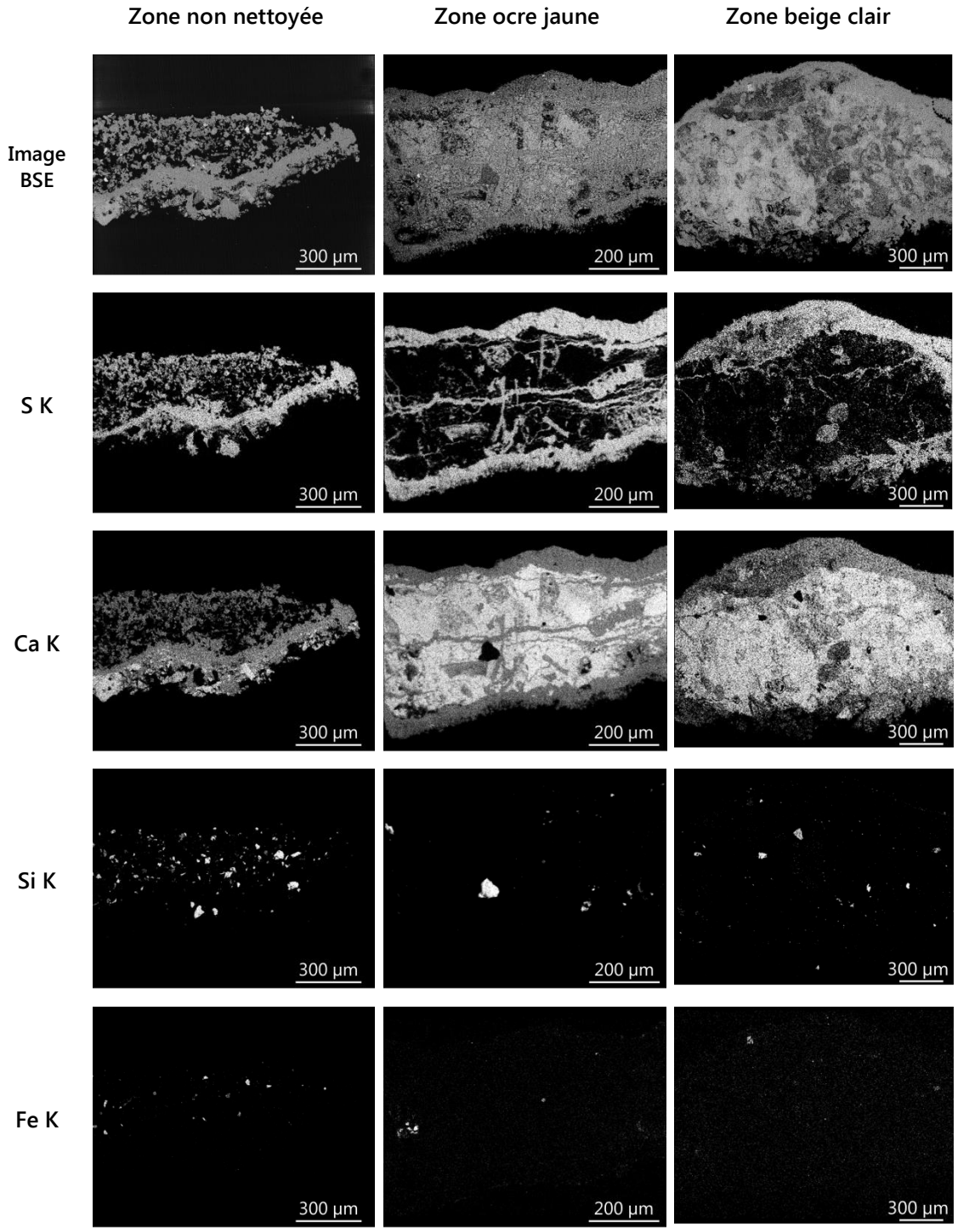


Figure 145 : Cartes chimiques élémentaires obtenues sur les coupes transversales de prélèvements.

La pierre est composée d'une matrice contenant du calcium et de l'oxygène (la carte de l'oxygène n'est pas présenté ici), correspondant probablement à de la calcite, et de grains anguleux contenant du silicium et de l'oxygène, interprétés comme étant du quartz. De rares microparticules contenant du fer et de l'oxygène sont également détectées dans la pierre, et en quantité beaucoup plus importante dans la croûte noire. Les cartes révèlent que la couche translucide observée au microscope optique est composée de soufre, calcium et oxygène, indiquant qu'il s'agit très probablement d'une couche de sulfatation. L'observation du prélèvement de pierre non nettoyé montre qu'une couche de gypse est déjà présente sous la

croûte noire. Sur les écailles de pierres nettoyées, on constate qu'une zone de sulfatation est également présente sous l'écaille, pouvant correspondre à des veines de gypse présentes en profondeur dans la pierre ou s'étant formée après le décollement de l'écaille de l'épiderme. Au cœur de la matrice carbonatée, de fines veines ainsi que des cristallisations irrégulières de gypse sont également discernables.

Les observations des coupes transversales au MEB-EDX mettent en évidence la présence d'une couche continue de gypse et d'un enrichissement en gypse de la matrice carbonatée, aussi bien sur l'échantillon prélevé dans une zone non nettoyée que sur les prélèvements réalisés dans des zones nettoyées, que ce soit par laser ou non. Par conséquent les résultats obtenus sur la microstructure des épidermes qui présentent tous une couche de gypse ne suffisent pas à comprendre l'origine des différences de couleur observées.

3.3.6. Bilan

Cette étude de cas montre que les différentes couleurs observées sur le portail des Valois sont principalement liées à des variations de saturation – les zones nettoyées au laser étant les plus saturées –, et non de teinte ou de clarté. L'origine de ces différences n'est explicable ni par l'analyse de la signature optique, ni par celle de la composition chimique, ni par l'analyse de la microstructure, à l'échelle macro- et microscopique. La préservation d'une couche de gypse épigénique à la surface de la pierre, qui a souvent été présentée comme étant la cause de l'aspect jaune laser n'est a priori pas une explication suffisante dans notre cas. En effet, des couches de gypse sont détectées sur toutes les zones analysées, qu'elles aient été nettoyées au laser ou non.

Chapitre 4
Remèdes au jaunissement – quelques essais

Chapitre 4. Remèdes au jaunissement – quelques essais

Comme vu au chapitre 1, le rayonnement UV peut être utilisé dans certains cas pour atténuer une coloration jaune ou ne pas produire de jaunissement. Ce chapitre présente les essais menés avec des rayonnements UV dans le cadre de cette thèse et est découpé en deux parties. La partie 1 présente les résultats des essais d'atténuation obtenus avec des lampes fluorescentes émettant à 313 nm. La partie 2 résume les essais menés avec un laser Nd:YAG à 355 nm, utilisé d'une part pour nettoyer des échantillons sans produire de jaunissement (par comparaison avec le laser Nd :YAG à 1064 nm), et d'autre part pour atténuer une coloration jaune déjà existante.

4.1. Les lampes fluorescentes

L'exposition au rayonnement UV induit deux types de résultats en fonction des éprouvettes. Pour les éprouvettes à base de croûte noire naturelle et de cendres volantes[32] (charbon et pétrole), une atténuation de la coloration jaune est nettement visible (cas n°1, Figure 146), tandis que pour les éprouvettes à base d'hématite, aucun changement n'est perceptible (cas n°2). Les résultats obtenus dans le cas n°1 ont été publiés (Godet *et al.*, 2017b) (annexe 13).

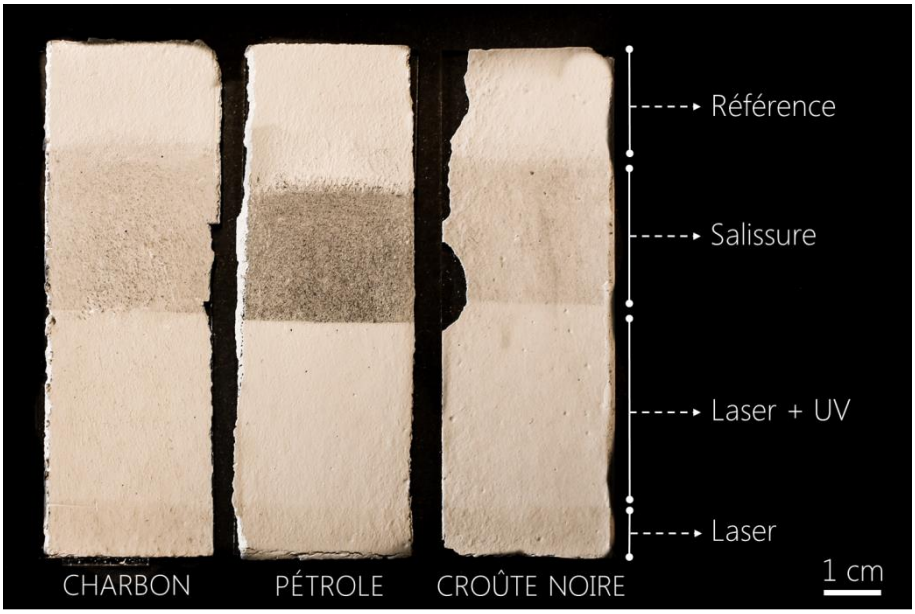


Figure 146 : Eprouvettes artificiellement salies par de la croûte noire ou des cendres, irradiées au laser puis exposées à un rayonnement UV (313 nm).

Les mesures de couleur confirment et précisent les observations visuelles. Dans le cas n°1, les valeurs de b^* diminuent avec la durée d'exposition ($-3 < \Delta b^* < -4$). Comme les valeurs de a^* restent relativement constantes ($\Delta a^* < 1$), les valeurs de la saturation C^*

[32] Divers essais menés dans le cadre de cette thèse ont montré que l'irradiation laser d'éprouvettes de croûtes modèles à base de cendres volantes conduit également à un jaunissement du substrat.

suivent les mêmes variations et diminuent aussi avec la durée d'exposition. La clarté L^* augmente légèrement ($+2 < \Delta L^* < +5$) (Figure 147a) ainsi que l'angle de teinte h^* qui augmente vers des teintes plus jaunes ($+1 < \Delta h^* < +4$) (Figure 147b). L'atténuation de la couleur jaune par UV est donc essentiellement due à une baisse de saturation couplée à une augmentation de la clarté (éclaircissement) et non à une variation de teinte vers des teintes moins jaunes.

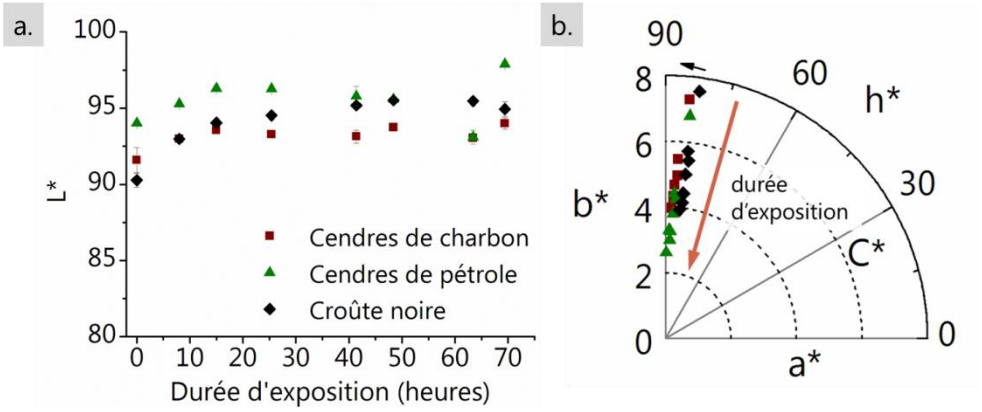


Figure 147 : Evolution des coordonnées chromatiques pour les éprouvettes à base de cendres et croûte noire durant l'exposition UV ; a. clarté L* ; b. représentation en coordonnées polaires.

L'effet de l'exposition UV se traduit également sur le spectre de réflexion dont le bord d'absorption des courtes longueurs d'onde diminue. Cette atténuation de couleur montre qu'au moins une partie des composés responsables de la coloration jaune après irradiation laser est réactive au rayonnement UV, et est donc probablement de nature organique.

Dans le cas n°2, les valeurs de b^* et C^* augmentent légèrement ($\Delta b^*, \Delta C^* = +3$) durant l'exposition au UV (Figure 148) et la clarté L^* ainsi que l'angle de teinte h^* restent relativement constants ($\Delta L^*, \Delta h^* < 1$). Il semblerait donc que l'exposition UV induise un léger jaunissement (lié à une augmentation de saturation) de ce type d'éprouvettes. Cependant, l'écart de couleur ΔE_{94} calculé étant environ égal à 3, et l'éprouvette étant déjà très jaune, ce changement de couleur est difficilement perceptible. De plus, les spectres de réflexion mesurés avant et après exposition UV sont presque identiques, indiquant que les variations de couleur sont faibles (Figure 149). Le rayonnement UV ne semble donc pas avoir d'effet significatif sur les composés responsables de la coloration jaune de ce type d'éprouvettes.

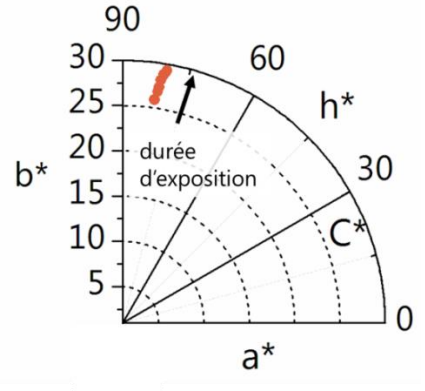


Figure 148 : Evolution des coordonnées chromatiques de l'éprouvette à base d'hématite durant l'exposition UV.

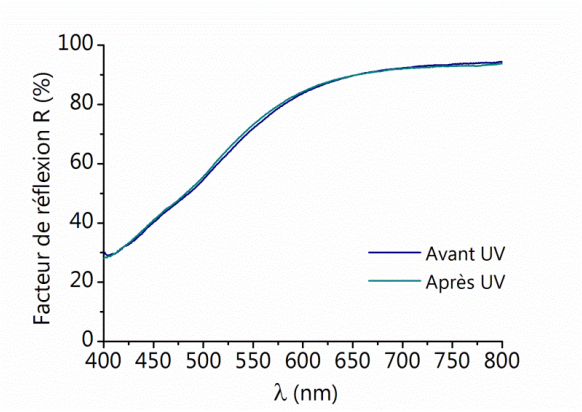


Figure 149 : Spectres de réflexion de l'éprouvette à base d'hématite irradiée avant et après exposition au rayonnement UV.

4.2. Le laser UV

4.2.1. Irradiations directes IR et UV – comparaison

La Figure 150 montre les photographies des différents échantillons de croûtes fines après irradiation directe IR et UV.

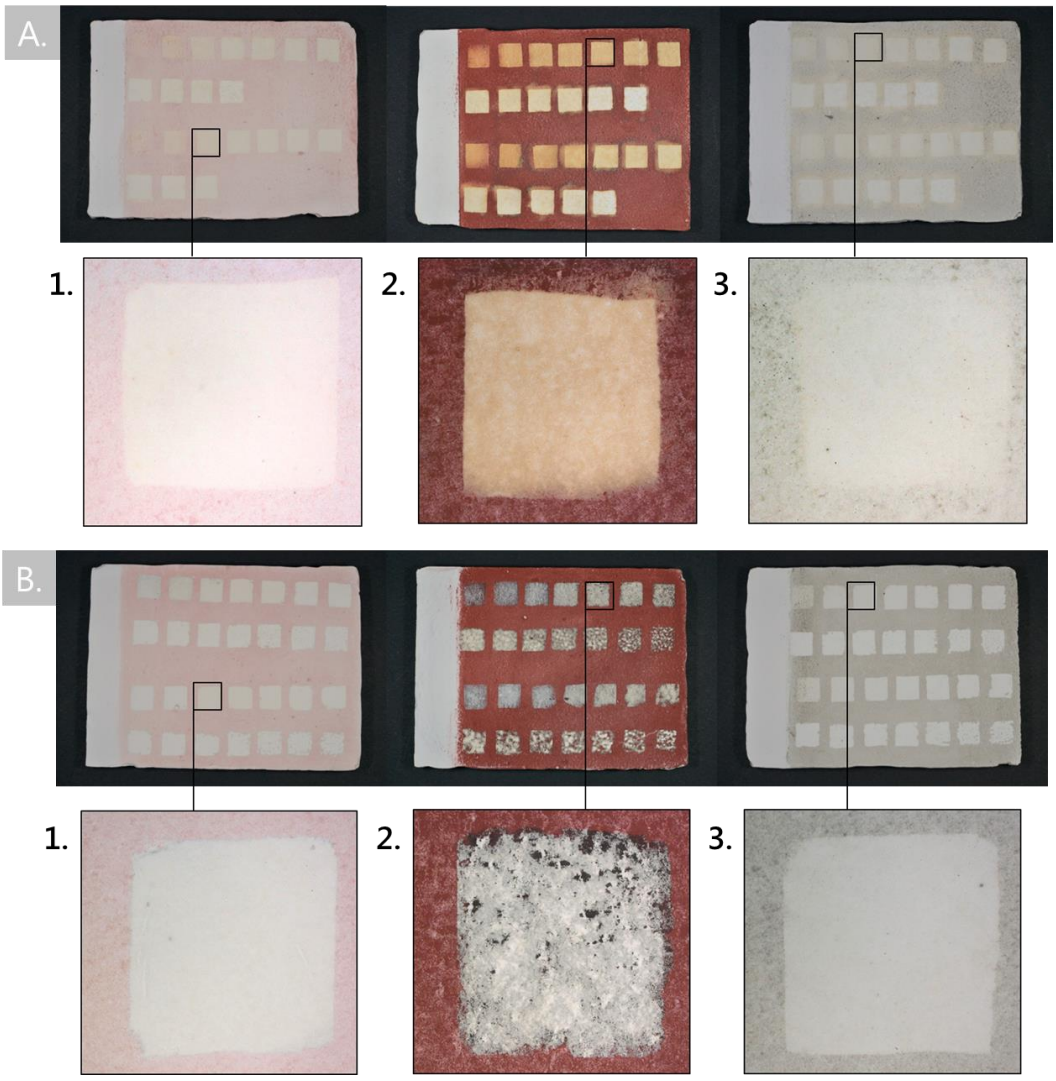


Figure 150 : Irradiations directes au laser A. infra-rouge (1064 nm) ; B. ultra-violet (355 nm) des échantillons 1. croûte modèle à 1% d'hématite ; 2. croûte modèle à 30% d'hématite ; 3. croûte reconstituée ; échelle : chaque carré irradié fait 1 cm de côté.

Les deux lasers permettent d'éliminer la salissure synthétique de la croûte modèle à 1% d'hématite (Figure 150 A.1. et B.1.) et de la croûte reconstituée (Figure 150 A.3. et B.3.) en restant dans certains intervalles de fluences présentés dans le Tableau 22. Les éprouvettes nettoyées au laser IR apparaissent légèrement jaunes tandis que celles nettoyées au laser UV sont très blanches.

En revanche, aucun des deux lasers ne permet un nettoyage satisfaisant de l'éprouvette à 30% d'hématite qui présente un aspect jaune vif après irradiation IR et une couleur grise après irradiation UV (Figure 150 A.2 et B.2.).

Des essais d'irradiation UV ont également été menés sur des échantillons de croûtes **épaisses** à 30% d'hématite et reconstituées. Le résultat principal à retenir est que, contrairement à l'irradiation IR qui est efficace pour éliminer les croûtes épaisses, l'irradiation UV n'a pas permis leur élimination aux différentes fluences testées : la croûte épaisse à 30% d'hématite noircit sans être ablatée et la croûte reconstituée est ablatée partiellement (voir Figure 151). On distingue parfois le substrat sous les restes de salissures et il ne présente jamais de coloration jaune (Figure 151d).

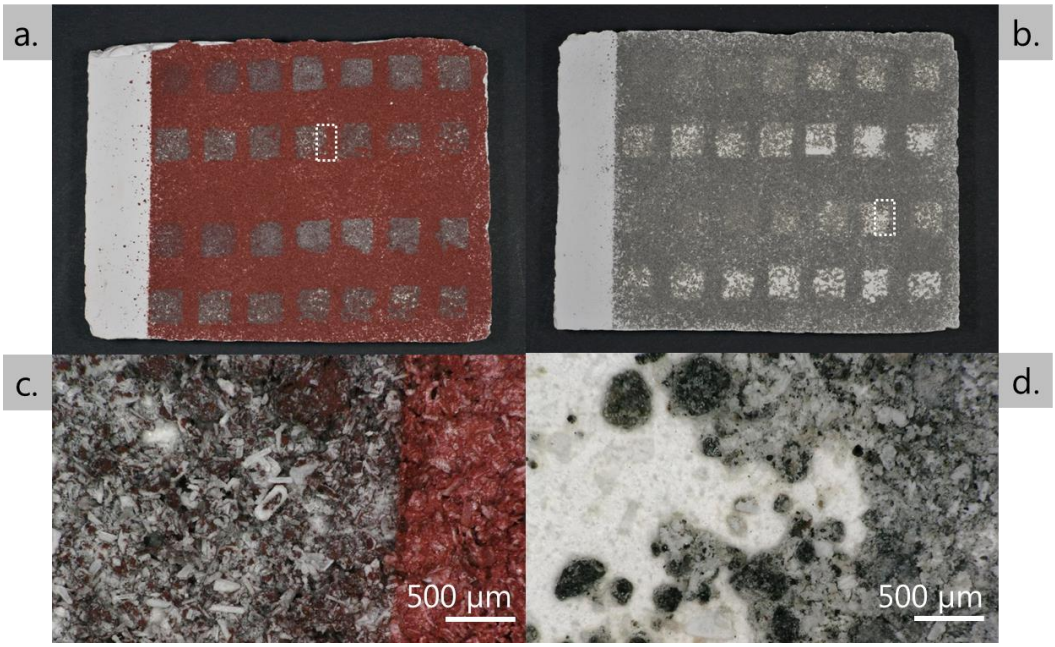


Figure 151 : Irradiation directe UV de croûte épaisse a. à 30% d'hématite ; b. reconstituée ; c. et d. morphologie des zones encadrées de pointillés sur a. et b. (images MO).

Les seuils d'ablation des éprouvettes de croûtes synthétiques fine et épaisse pour le laser UV ont été déterminés et sont résumés dans le Tableau 22. Les résultats obtenus à 1 et 10 Hz étant très similaires, seuls les résultats obtenus à 1 Hz sont présentés.

Tableau 22 : Seuils d'ablation et fenêtre de nettoyage pour l'irradiation directe UV à 1 Hz.

Type d' échantillon		**Seuil d'ablation de la croûte (J.cm^{-2})**	**Fenêtre de nettoyage (J.cm^{-2})**	**Seuil d'ablation du substrat (J.cm^{-2})**
Substrat plâtre référence	Fine Epaisse	- -	-	1
Croûte modèle à 1%	Fine	0,1	0,1-0,7	0,8
Croûte modèle à 30%	Fine Epaisse	0,1	0,1-0,5 ablation difficile	0,5
Croûte reconstituée	Fine Epaisse	0,1	0,1-0,7 ablation difficile	0,9

4.2.2. Atténuation de la coloration jaune par irradiation UV

La Figure 152 montre les éprouvettes après irradiation séquentielle IR puis UV. L'irradiation IR a induit une coloration en jaune plus ou moins vif du substrat de plâtre.

Le laser UV permet ensuite de réduire cette coloration jaune dans le cas de la croûte modèle à 1% d'hématite et de la croûte reconstituée. Dans le cas de la croûte modèle à 30% d'hématite, le laser UV induit une coloration brune grisâtre.

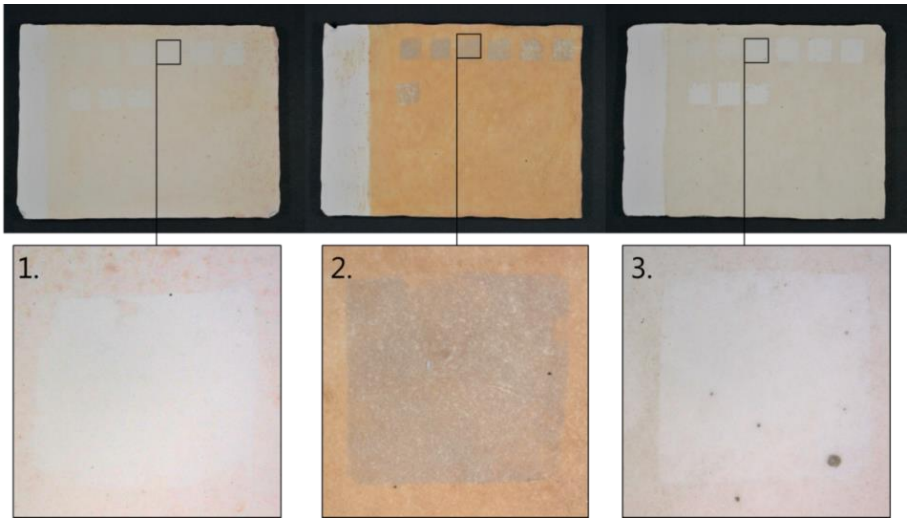


Figure 152 : Irradiation séquentielle IR puis UV de croûtes a. modèle à 1% d'hématite ; b. modèle à 30% d'hématite ; 3. reconstituée ; échelle = chaque petit carré irradié fait 1 cm de côté.

Les observations au microscope optique en lumière normale et rasante ont permis de déterminer la « fenêtre de déjaunissement », c'est-à-dire l'intervalle de fluences optimales permettant de réduire la coloration jaune sans abîmer le substrat (Tableau 23).

Tableau 23 : Fenêtres de « déjaunissement » des croûtes noires modèle et reconstituée.

Echantillon	Fenêtre de déjaunissement ($J.cm^{-2}$)	Seuil d'ablation du substrat ($J.cm^{-2}$)
Croûte à 1% d'hématite	0,1-0,4	0,5
Croûte à 30% d'hématite	aucune	0,4
Croûte reconstituée	0,1-0,3	0,4

Ces quelques essais montrent donc que le laser UV peut atténuer les colorations jaunes obtenues par irradiation IR des croûtes noires modèle fine à 1% d'hématite et reconstituée à partir de croûte noire naturelle.

4.2.3. Bilan

Ces essais confirment que le laser UV permet d'éliminer des échantillons de croûtes noires synthétiques sans produire de jaunissement. En outre, le laser ainsi que les lampes UV permettent une atténuation significative de certaines colorations jaunes obtenues par irradiation laser IR à 1064 nm. Le laser UV est efficace pour éliminer rapidement les croûtes fines modèles à 1% d'hématite ou reconstituée mais il ne permet pas d'enlever la croûte fine à 30% d'hématite et les salissures épaisses de manière satisfaisante.

Chapitre 5
Discussion générale

Chapitre 5. Discussion générale

La discussion générale débutera par une réflexion autour de la complexité des cas réels de jaunissement laser observés lors de la restauration de monuments historiques ; une discussion autour de l'encrassement et des résidus d'irradiation laser des croûtes synthétiques en découlera ensuite. Dans un troisième temps les apports de l'étude de cas et des essais de remédiation viendront enrichir la réflexion. Enfin la question de l'existence d'une couleur « jaune laser », déterminée par des propriétés colorimétriques spécifiques, sera examinée. Un bilan général et des perspectives de recherche seront finalement présentés.

5.1. Monuments historiques et jaunissement laser

A la basilique Saint-Denis, le portail des Valois présente deux types de colorations dues à l'emploi de différentes techniques de nettoyage lors de sa restauration passée : une couleur *ocre jaune* sur les parties nettoyées au laser et une couleur *beige clair* sur les parties nettoyées par d'autres techniques. Ce portail constitue donc un objet d'étude adéquat pour examiner les origines du jaunissement laser. Dans le cadre de cette thèse, les analyses de terrain ont montré que les zones *ocre jaune* et *beige clair* présentent la même composition chimique et une microstructure très similaire à l'échelle microscopique. Des couches de gypse sont notamment détectées sur l'ensemble des zones analysées. La préservation d'une couche de gypse épigénique jaune à la surface de la pierre, souvent présentée comme étant la cause de l'effet jaune (Vergès-Belmin & Dignard, 2003), n'est donc pas une explication suffisante dans ce cas.

Une étude comparable a été menée précédemment par Vergès-Belmin *et al.* (2014a) à la cathédrale de Chartres dont les trois portails du transept nord présentent également deux types de colorations : *brun-jaune* pour une grande partie de la statuaire nettoyée au laser et *blanc froid* pour les éléments architecturaux environnants ainsi que certaines zones polychromées de la statuaire nettoyées par micro-abrasion. L'étude des contrastes observés sur la statuaire révèle que la coloration *brun-jaune* provient de la préservation d'une couche d'oxalates de calcium et de résidus de croûte noire décolorée à la surface de la pierre, qui a contrario ne sont pas détectés sur les zones *blanc froid* analysées. Par conséquent, contrairement au cas de Saint-Denis, le jaunissement laser observé à Chartres peut s'expliquer en partie par la mise au jour et la préservation de couches jaunes d'oxalates préexistantes lors du nettoyage laser. Cette explication ne rend cependant pas complètement compte des observations de terrain car un voile ocre jaune dont l'origine est attribuée à l'interaction du rayonnement laser avec l'encrassement recouvre les zones nettoyées au laser, particulièrement visible dans des creux de l'épiderme formés par des détachements millimétriques de matière (Vergès-Belmin *et al.*, 2014a).

Ces deux études nourrissent l'idée que le jaunissement laser a possiblement des origines multiples et qu'une explication unique ne rend pas compte de la diversité des cas observés sur le terrain. Cette idée, formulée par le restaurateur Jean Delivré dès 1994 puis publiée par Vergès-Belmin & Dignard (2003) a constitué la première grande avancée conceptuelle dans l'étude du phénomène. Par exemple à la cathédrale de Chartres, la coloration jaune est probablement due à la préservation de couches jaunes préexistantes **et** à la présence du voile ocre jaune.

Afin d'appréhender les différentes origines du phénomène, les scientifiques ont rapidement cherché à les étudier *séparément*. Ils ont examiné les encrassements pour déterminer ce qui est susceptible de réagir au rayonnement laser dans les croûtes noires. Les

oxydes de fer et les particules carbonées sont très vite considérés comme étant les principaux composés absorbants le rayonnement laser à 1064 nm (Siano *et al.*, 2000; Zafiropulos *et al.*, 2003). L'étude d'une croûte noire provenant de la cathédrale de Séville révèle notamment la présence d'hématite (Potgieter-Vermaak *et al.*, 2005) tandis qu'une étude plus récente sur des dépôts gris pulvérulents provenant de la basilique Saint-Denis indique la présence d'hématite et de goethite (De Oliveira *et al.*, 2016b). Par ailleurs De Oliveira et al. (2016b) signalent également la présence de cendres volantes, mais sans pousser plus loin leur caractérisation. Les cendres volantes sont couramment détectées dans les encrassements, et ce depuis les années 1980 (Ausset *et al.*, 1991; Del Monte & Sabbioni, 1984) mais leur interaction avec le rayonnement laser n'a à notre connaissance jamais été examinée avant la présente étude.

Dans cette thèse, nous nous sommes interrogés sur le rôle que pouvaient jouer les cendres volantes dans le processus de jaunissement laser. Pour ce faire nous avons dans un premier temps caractérisé un encrassement naturel afin d'étudier les cendres volantes et plus généralement afin d'enrichir les connaissances sur les composés présents dans l'encrassement susceptibles de réagir au rayonnement laser. La croûte noire de la basilique Saint-Denis a été sélectionnée car elle a déjà fait l'objet d'un travail de thèse axé sur la contribution de la fraction organique hydrosoluble au jaunissement laser (Gavino *et al.*, 2004) mais aussi parce que la basilique Saint-Denis, outre son intérêt historique (lieu de sépulture des rois de France) est un des deux édifices où la problématique du jaunissement laser est le mieux exprimée. Ce sont également sur les encrassements de la basilique Saint-Denis que la première hypothèse sur la nature minéralogique des phases formées par irradiation laser a été formulée (De Oliveira *et al.*, 2016b).

5.2. La croûte noire de la basilique Saint-Denis et les composés susceptibles de réagir au laser

La croûte noire provenant de la basilique Saint-Denis est composée de microcristaux de gypse enchâssant des particules de quartz, de calcite et d'aluminosilicates. D'autres microparticules sont observées et peuvent être classées en deux catégories principales : les particules contenant du *carbone* et les particules contenant du *fer*. La quantité de fer dans la croûte noire provenant de la basilique Saint-Denis est d'environ 0,7%$_m$, ce qui est comparable aux teneurs habituelles mesurées dans des croûtes noires (Maravelaki-Kalaitzaki, 2005). Les composés contenant du fer sont donc présents en faible quantité. La teneur en carbone n'a pas été mesurée, mais elle avoisine en général quelques %$_{atomique}$ (Ghedini *et al.*, 2006; Sabbioni & Zappia, 1992) et est donc également peu importante. Nous allons maintenant examiner les propriétés des particules contenant du fer qui nous intéressent plus particulièrement.

Les particules contenant du *fer* sont noires ou colorées et présentent une grande diversité de formes allant d'anguleuses à sphériques. L'analyse Raman de particules **sub-anguleuses** colorées révèle la présence d'hématite, de maghémite, et de magnétite de manière séparée ou mélangée. Si l'hématite a été précédemment détectée dans des encrassements naturels, c'est la première fois à notre connaissance que de la maghémite et de la magnétite sont mises en évidence dans une croûte noire naturelle. La goethite observée par De Oliveira *et al.* (2016b) dans des poussières pulvérulentes provenant de la basilique de Saint-Denis n'a en revanche pas été détectée dans la croûte noire. L'analyse Raman des particules **sphériques,** noires ou colorées, indique fréquemment la présence de magnétite. Les observations au MEB précisent ce résultat en mettant en évidence deux types principaux de particules sphériques en fonction de leur morphologie et de leur composition chimique. Le premier type a une surface parfaitement lisse et homogène et contient

principalement O, Fe. Ces particules correspondent à des oxydes ou (oxy)-hydroxydes de fer dont une partie est probablement de la magnétite. L'autre type de particules présente soit une surface lisse et homogène soit une surface couverte de cristallisations dendritiques et contient principalement O, Al, Si, Fe. Ces particules correspondent à des cendres volantes silico-alumineuses issues de la combustion du charbon. En particulier les cendres couvertes de cristallisations ont une morphologie identique à celles des cendres ferrosphères identifiées par Lauf (1985), qui sont des cendres composées d'une matrice vitreuse silico-alumineuse englobant des cristallisations d'oxydes de fer (Sokol *et al.*, 2002). Dans notre cas, une partie de ces cristallisations est probablement constituée de magnétite, ce qui est cohérent avec de nombreuses études portant sur les ferrosphères, majoritairement composées de magnétite (Blaha *et al.*, 2008; Xue & Lu, 2008), et plus rarement d'autres oxydes de fer comme la maghémite ou l'hématite (Yang *et al.*, 2014). Par ailleurs, le fer est également présent sous forme d'ions Fe^{3+} mis en évidence dans cette étude par analyse RME et potentiellement sous forme d'ions Fe^{2+} détectés par Wang (2014) dans la matrice vitreuse des cendres.

Au vu de la grande hétérogénéité des croûtes noires, il est vraisemblable que d'autres composés comme des sulfates ou sulfures de fer, des molécules organiques contenant du fer ainsi que d'autres oxydes, oxyhydroxydes ou hydroxydes de fer etc. sont également présents dans la croûte noire. Par ailleurs, la caractérisation s'est focalisée sur les particules à l'échelle micrométrique mais des particules nanométriques sont également présentes, étant donné l'omniprésence d'aérosols nanométriques dans l'atmosphère (Chen *et al.*, 2004; Maynard, 1995).

Ainsi, notre étude de la croûte noire provenant de la basilique Saint-Denis a permis d'approfondir les connaissances des encrassements naturels et en particulier d'identifier de nouveaux composés *a priori* susceptibles de contribuer au jaunissement laser. Ces composés sont des microparticules carbonées, des oxydes de fer (hématite, magnétite, maghémite) et des cendres volantes silico-alumineuses dont des cendres ferrosphères recouvertes de cristallisations de magnétite ou d'autres oxydes de fer.

Un schéma bilan des différents types de particules détectés est présenté en Figure 153 et permet de préciser le schéma de la Figure 4 du chapitre 1 (p. 32).

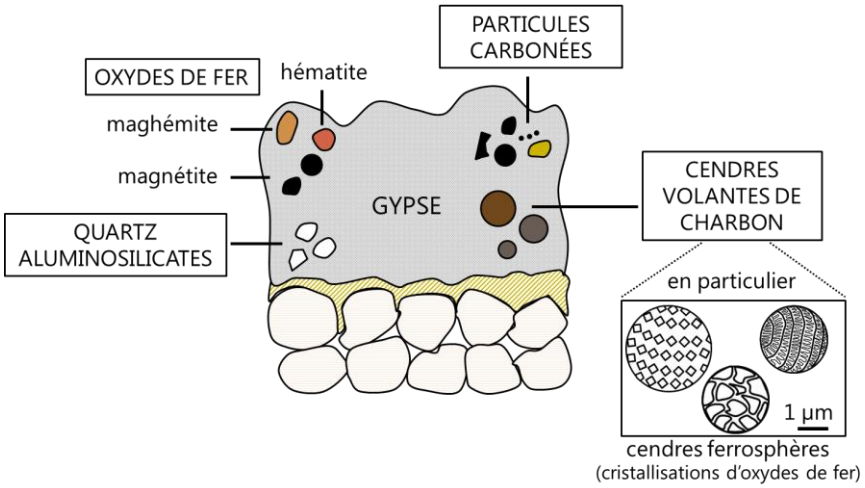


Figure 153 : Schéma-bilan des principaux types de microparticules observés dans la croûte noire provenant de la basilique Saint-Denis.

5.3. Jaunissement de croûtes noires synthétiques et présence de résidus

Au début des années 2000, des investigations ont tout d'abord été menées sur des éprouvettes de croûtes noires *synthétiques*, composées de mélange de gypse, d'hématite et de graphite, appliqués sur des substrats purs en marbre ou plâtre. Ces échantillons modèles ont permis de simplifier l'étude en s'affranchissant de toute autre contribution au jaunissement que celle de l'interaction du laser avec la salissure. En 2001, Klein *et al.* (2001) montrent que des sphères mesurant plusieurs dizaines de nanomètres et contenant du fer sont présentes à la surface du marbre devenu jaune après irradiation laser d'une croûte modèle. Cette étude novatrice entraîne une seconde avancée conceptuelle dans l'étude du jaunissement laser. L'idée que le jaunissement peut être causé par la présence de résidus d'irradiation se propage dans la communauté scientifique (Vergès-Belmin & Dignard, 2003) et plusieurs études sont lancées sur le sujet (Gracia, 2005 ; Zhang, 2007 ; De Oliveira, 2014). Cependant au vu de leur faible taille et de leur présence en faible quantité, la nature des résidus n'a jamais été déterminée de manière exacte.

Dans cette étude, nous avons repris le même type d'éprouvettes *synthétiques*, modèles à base d'hématite et reconstituées à base de croûte noire naturelle provenant de la basilique Saint-Denis. Toutes les éprouvettes se colorent en jaune pendant l'irradiation laser : nous avons examiné les surfaces irradiées et les particules ablatées afin de mettre en évidence et caractériser les composés responsables de cette coloration.

5.3.1. Jaunissement des croûtes modèles à base d'hématite

Après irradiation, la surface des éprouvettes réalisées à partir d'hématite ainsi que les particules éjectées lors de l'irradiation laser montrent des microbilles noires éparses et une grande quantité de microcristaux de gypse jaunes.

Les premiers résidus d'irradiation que nous avons cherchés à identifier sont les microbilles noires. La spectroscopie Raman montre qu'il s'agit de *magnétite*. La transformation d'hématite en magnétite par irradiation laser Q-switched à 1064 nm déjà été observée par plusieurs auteurs (Gracia *et al.*, 2005; Sanz *et al.*, 2013) et est expliquée par la création d'une atmosphère réductrice locale lors de l'irradiation laser (da Costa, 2002).

Une fois les microbilles noires identifiées comme étant de la magnétite, il s'agissait de comprendre l'origine de la coloration jaune des cristaux de gypse. L'analyse ICP-AES de la surface jaune révèle la présence de traces de fer (~0,4%$_m$). Les analyses XAS montrent que le fer se trouve principalement en symétrie octaédrique sous forme d'ions Fe^{3+} avec une très faible quantité de Fe^{2+}. La spectroscopie EXAFS permet de préciser que les octaèdres sont légèrement déformés et que certains sont probablement attachés par les faces ou les arêtes. Or une étude par spectroscopie Mössbauer menée par Gracia *et al.* (2005) montre que l'irradiation de mélanges de poudres de gypse et d'hématite induit la formation de magnétite et d'un composé contenant du Fe^{3+} en environnement octaédrique. Étant donné que la magnétite est l'unique composé contenant du Fe^{2+} détecté dans l'étude de Gracia *et al.* (2005), les ions Fe^{2+} mis en évidence sur la surface jaune proviennent possiblement de particules de magnétite non visibles au microscope optique. L'analyse RME met de plus en évidence des particules superpara-ferro/ferrimagnétiques – qui pourraient correspondre à des nanoparticules de magnétite – à la surface après irradiation.

Pour déterminer si cette hypothèse est valide ou non, les cristaux jaunes de gypse provenant de la surface irradiée ou des particules ablatées sont observés par MEB et MET. Cet examen révèle que leur surface est recouverte de nanoparticules arrondies à sphériques

(nano-sphères) et de nano-résidus irréguliers. L'imagerie MET permet de préciser significativement la morphologie des résidus d'irradiation laser. Il est assez difficile de déterminer au MEB si les nano-résidus sont déposés à la surface des particules de gypse ou s'ils correspondent à une transformation superficielle du gypse lors de l'irradiation laser. Comme des nano-résidus détachés de la surface des particules de gypse sont détectés sur la grille de cuivre (porte-échantillon MET), on peut supposer qu'une partie au moins de ces nanostructures consiste bien en un dépôt de matière.

Les différentes analyses couplées au MET montrent par ailleurs que les nanostructures sont **cristallisées** et contiennent O, S, Ca, Fe en proportions variables. Une couche de quelques nanomètres , contenant O, S, Ca, Fe est présente à l'interface gypse-nanostructures. Cette couche intermédiaire s'est probablement formée par diffusion solide ou liquide d'atomes provenant du substrat ou des nano-résidus (Mehrer, 2007). Cette observation indique que les cristaux de gypse subissent probablement des transformations superficielles au cours de l'irradiation laser. Aucun composé contenant O, S, Ca, Fe n'est à notre connaissance répertorié dans la littérature. En revanche d'après Hidayat *et al.* (2016) des composés contenant O, Ca, Fe stables à température ambiante et pression atmosphérique cristallisent sous forme de ferrites de calcium $Ca_xFe_yO_z$, de solutions solides contenant des oxydes de calcium et de fer, ou encore d'oxydes substitués. Il est par conséquent probable que certaines des nanostructures correspondent à ces types de composés.

Les analyses ELNES ont ensuite permis de préciser la nature chimique et structurale de certaines nanostructures. Bien que l'identification précise soit difficile au vu de la variabilité importante de composition chimique et structurale à l'échelle nanométrique, la magnétite a pu être mise en évidence. D'autres composés, présentant des seuils du fer et de l'oxygène légèrement différents de ceux de la magnétite mais difficilement attribuables sont également détectés. Quel que soit le type de nanostructures, nano-sphères ou nano-résidus, les seuils L_3 du fer sont toujours larges, sans structures fines visibles. Cela semble indiquer que la structure des différents nano-composés contient un mélange de plusieurs sites géométriques plus ou moins déformés incluant des atomes de fer à plusieurs degrés d'oxydation, ce qui induit un brouillage des structures fines (Gloter *et al.*, 2000). Les seuils de l'oxygène sont variables en fonction des zones analysées, reflétant des différences chimiques et structurales.

Il faut enfin noter que les analyses à l'échelle nanométrique sont très locales (sonde de quelques nanomètres) et il peut parfois être délicat de concilier ces résultats avec ceux obtenus par spectroscopie XAS qui moyenne les informations sur les différentes hétérogénéités nanométriques. On sait néanmoins que la magnétite est bien présente à l'échelle nanométrique après irradiation, ce qui explique au moins en partie la détection d'ions Fe^{2+} en XAS et le signal ferri-superparamagnétique obtenu en RME. Il est intéressant de noter que la magnétite est détectée simultanément à l'échelle microscopique (sous forme de microbilles noires) et nanoscopique (sous forme de nano-sphères).

Ainsi, cette étude a permis de caractériser, pour la première fois jusqu'à l'échelle nanométrique, la nature morphologique, chimique et structurale des résidus d'irradiation des croûtes modèles à base d'hématite. Des microbilles noires et des nanostructures ont été mises en évidence à la surface des cristaux de gypse jaunes. Les microbilles noires sont identifiées comme étant de la magnétite. Les nanostructures se présentent sous forme de nano-sphères et de nano-résidus, sont cristallisées et contiennent les éléments O, S, Ca, Fe. Certaines nanostructures ont été identifiées comme étant de la magnétite ainsi que des composés contenant du fer localisé probablement dans un mélange de sites géométriques et avec plusieurs degrés d'oxydation.

Les questions qui se posent maintenant sont les suivantes : quid des encrassements naturels ? Y-a-t-il formation de résidus lors de leur irradiation et si oui quelle est leur nature

chimique et structurale ? De plus, les cendres volantes précédemment caractérisées jouent-elles un rôle dans le processus de jaunissement ?

5.3.2. Jaunissement des croûtes reconstituées à partir de croûte naturelle

Les croûtes synthétiques reconstituées sont composées à 80%$_m$ de croûte noire naturelle provenant de la basilique Saint-Denis, elles ont une microstructure et une cohésion similaires à celles de la croûte originelle.

L'analyse de la surface irradiée par ICP-AES atteste de la présence résiduelle de fer (~0,1%$_m$) dont une partie se trouve sous forme de nanoparticules ferro/ferrimagnétiques et d'ions Fe^{3+} paramagnétiques d'après les analyses RME.

De la matière carbonée ou organique est également mise en évidence par spectroscopie RME à la surface du substrat après irradiation. Les composés carbonés sont susceptibles de contribuer au jaunissement : Gavino *et al.* (2005) ont montré que la croûte noire de Saint-Denis contient une fraction organique hydrosoluble jaune, insensible à l'irradiation laser à 1064 nm. En outre des résidus ont également été mis en évidence à la surface du substrat devenu jaune après irradiation de croûtes modèles à base de noir de fumée (De Oliveira *et al.*, 2016a). Les traces de matière carbonée que nous détectons à la surface pourraient donc correspondre à de la matière organique résiduelle insensible au rayonnement laser ou à des résidus d'irradiation des particules carbonées, et de ce fait contribuer à la couleur jaune observée. On verra plus loin que l'exposition des croûtes reconstituées irradiées à un rayonnement UV entraîne une atténuation de la coloration jaune, indiquant que de la matière organique est probablement présente à la surface après irradiation, ce qui est cohérent avec les interprétations précédentes.

Pour caractériser les composés contenant du fer ou du carbone, des observations par MEB sont conduites sur les particules ablatées et mettent en évidence la présence de nano-sphères et de nano-résidus irréguliers qui recouvrent la surface des cristaux de gypse de manière plus ou moins continue. Des pointés EDX indicatifs sur les nanostructures révèlent la présence de O, Al, Si, S, Ca, Fe.

Les analyses par MET confirment la présence de nanostructures (nano-sphères et nano-résidus) à la surface des cristaux de gypse et en révèlent des bien plus petites que celles observées en MEB, de taille inférieure à 20 nm. Les nano-sphères sont souvent poreuses et elles-mêmes recouvertes de nano-résidus irréguliers. Des nanostructures sont également retrouvées isolées sur la grille de cuivre, attestant le fait qu'une partie de celles observées à la surface des cristaux de gypse correspond à des dépôts de matière et non à des transformations superficielles du gypse.

Les clichés de diffraction électronique montrent que les nanostructures sont nanocristallines et les analyses chimiques indiquent qu'elles contiennent O, Al, Si, Fe en proportions variables souvent associés à Ca, S, Mg, K, Ti. En fonction de la quantité de Si et Al, les nanostructures ont donc une composition chimique intermédiaire entre celles d'oxydes de fer et celles de cendres volantes silico-alumineuses issues de la combustion du charbon. Ce résultat indique que les nanostructures se sont probablement formées par réaction du rayonnement laser avec des microparticules d'oxydes de fer et de cendres volantes présents dans la croûte naturelle avant irradiation. Les études d'Iwamoto & Ishigaki (2013) et Pandey *et al.* (2014) portant sur la synthèse de nanoparticules d'oxydes de fer par ablation laser pulsé étayent cette hypothèse. Ces études montrent que l'irradiation laser Nd:YAG à 1064 nm de particules micrométriques d'hématite ou de magnétite dans un solvant aqueux conduit à la formation de nanostructures arrondies à sphériques correspondant à différents oxydes de fer comme l'hématite, la magnétite et la wustite. On

peut supposer qu'un mécanisme similaire a lieu dans notre cas : le laser induit une vaporisation des microparticules d'oxydes de fer et de cendres volantes qui se recondensent ensuite en nanoparticules de composition chimique analogue. De plus, l'irradiation laser de la fraction magnétique, qui est plus concentrée en oxydes de fer et cendres volantes que la croûte noire mais qui contient également des cristaux de gypse entraînés lors de l'aimantation, conduit à la formation du même type de nanostructures que celles précédemment décrites. En outre des essais d'irradiation laser d'éprouvettes de plâtre recouvertes de cendres volantes conduisent à un jaunissement du substrat (Godet *et al.*, 2017b). Ces différents éléments démontrent donc clairement le rôle significatif que jouent les oxydes de fer et les cendres volantes dans l'effet jaune.

Ainsi, notre étude des croûtes noires reconstituées à partir de croûte noire naturelle a montré que le jaunissement est lié à la formation de nano-sphères et de nano-résidus cristallisés à la surface des cristaux de gypse. Leur composition chimique est intermédiaire entre celle d'oxydes de fer et celle de cendres volantes silico-alumineuses, tous deux déjà présents dans la croûte noire avant irradiation. De la matière carbonée résiduelle est également détectée à la surface, correspondant soit à une fraction organique de la croûte noire insensible au laser, soit à des résidus d'irradiation des particules carbonées présentes dans la croûte noire.

5.3.3. Synthèse de l'étude des croûtes synthétiques

Cette étude a permis de caractériser les composés responsables de la coloration jaune : quel que soit le type de croûte noire synthétique (modèle ou reconstituée), l'irradiation laser conduit à la formation de phases nanométriques cristallisées de morphologie similaire : des nano-sphères et des nano-résidus de formes irrégulières qui recouvrent la surface des cristaux de gypse devenus jaunes après irradiation. Ce qui diffère est leur composition chimique : les nanostructures formées par irradiation de croûtes modèles à base d'hématite sont composés de O, S, Ca, Fe tandis que celles provenant des croûtes reconstituées contiennent principalement O, Al, Si, Fe (Figure 154). Dans le cas des croûtes reconstituées, de la matière carbonée résiduelle est également détectée sur la surface après irradiation.

Ces résultats indiquent que les nanostructures se forment probablement par réaction du rayonnement laser avec les oxydes de fer présents dans les encrassements avant irradiation : soit avec (i) l'hématite dans le cas des croûtes modèles soit avec (ii) l'hématite, la magnétite, la maghémite isolés ou cristallisés sur des cendres volantes dans le cas des croûtes reconstituées. Même si les nanostructures ont des compositions chimiques différentes, elles contiennent toutes du fer : la couleur jaune provient donc probablement au moins en partie de transitions électroniques liées à cet élément. Cette hypothèse sera discutée ultérieurement dans la dernière partie de cette discussion qui est dédiée à la couleur « jaune laser ».

Nous allons maintenant confronter ces résultats à ceux obtenus lors de l'étude de cas du portail des Valois et des essais de remédiation par utilisation de rayonnement UV.

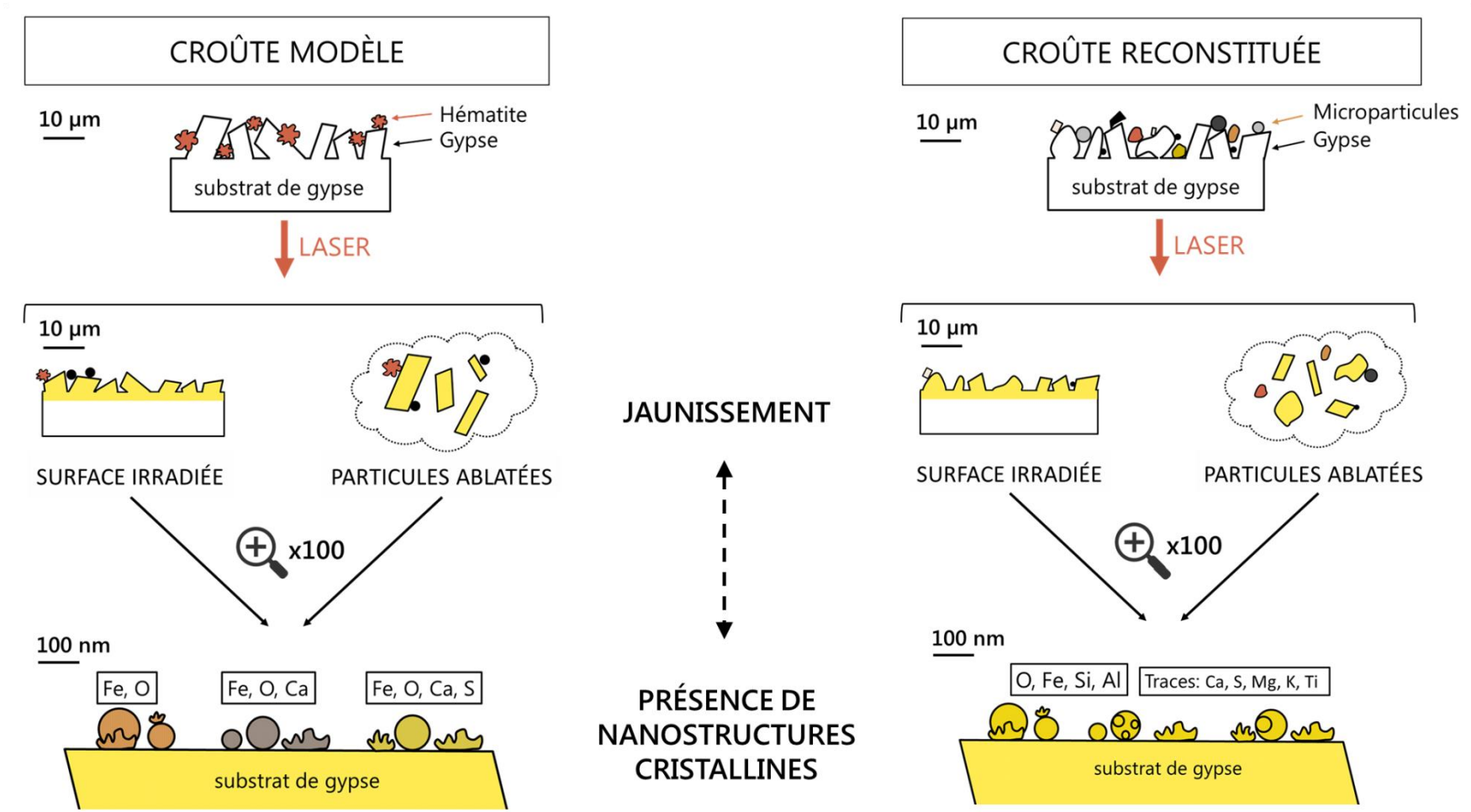


Figure 154 : Schéma-bilan sur les résidus d'irradiation des croûtes noires synthétiques.

5.4. Les couleurs du portail des Valois

À la lumière des résultats obtenus sur les éprouvettes synthétiques et grâce aux différentes données historiques traitant de la restauration du portail nous pouvons maintenant proposer une explication aux différentes couleurs observées sur le portail des Valois.

Dès les premiers essais de nettoyage du portail effectués entre 1982 et 1983, la restauratrice Marie Emmanuelle Meyohas décrit l'existence d'un « calcin formé en surface » ou encore d'une « patine jaune ou mordorée » présente de manière irrégulière sur toute la pierre et qu'il faut conserver lors du nettoyage (Meyohas & Jaton, 1989). Quelques années plus tard en 1989-1990, lors du nettoyage de certaines parties hautes par nébulisation, compresses et micro-abrasion, elle observe une pellicule jaune sur certaines sculptures de voussures, décrite ensuite par Vergès-Belmin (1991) comme une « pellicule jaunâtre, compacte et tendre, fortement adhérente à la pierre, qui disparaît sous une pellicule millimétrique de pierre apparemment constituée de pierre calcaire ». Des analyses de cette pellicule jaune en coupe transverse au MEB montrent qu'elle correspond à des accumulations de gypse originellement cristallisées dans des fissures en sub-surface mais qui par érosion sont apparues en surface. Par ailleurs, dans le cadre de notre étude, l'observation en coupe au MEB d'un fragment non nettoyé du trumeau a révélé l'existence d'une couche de sulfatation entre la croûte noire et la pierre calcaire. Ces différents éléments indiquent donc qu'avant tout nettoyage, le portail était probablement recouvert en grande partie d'une couche de gypse épigénique jaune et qu'il était plus ou moins sulfaté en profondeur.

On peut supposer que le nettoyage de 1989-1990 par nébulisation, compresses et micro-abrasion a éliminé une partie de la couche de gypse épigénique jaune car ces techniques ne permettent souvent pas de la préserver (Vergès-Belmin *et al.*, 1993). En revanche le nettoyage laser de 1997-1998 a préservé la couche de gypse épigénique, tout en intensifiant sa couleur par création de composés nanométriques contenant du fer à sa surface. Une nouvelle couche de sulfatation se reforme ensuite sur les surfaces nettoyées en 1990 mais elle est moins jaune parce qu'elle n'a subi aucune migration d'espèces organiques ou de fer provenant de la croûte noire ou de la pierre, qui sont les causes supposées de la couleur jaune des couches de gypse épigénique (Gavino *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2010). Sept ans plus tard, lors du nettoyage laser de 1997, l'équipe de restaurateurs de l'entreprise Groux juge alors nécessaire l'application d'une patine jaune sur les zones nettoyées en 1990 pour harmoniser les différentes colorations du portail (Pruha *et al.*, 2000). L'hypothèse que les surfaces se sulfatent entre 1990 et 1997 est étayée par le travail de thèse de Claire Moreau qui montre que des éprouvettes de pierre calcaire exposées pendant dix ans entre 1995 et 2005 à proximité immédiate de la basilique Saint-Denis et abritées de la pluie se sulfatent significativement (Moreau, 2008).

En 2015, lors du constat d'état effectué dans le cadre de cette thèse, les restauratrices observent que la patine d'harmonisation colorée a partiellement disparu (perte d'adhérence de la couche) et que les différences de coloration réapparaissent de ce fait très clairement. En outre, le portail s'est ré-encrassé : des poussières volatiles et des dépôts gris plus indurés altèrent l'aspect général de façon notoire (Dreyfus *et al.*, 2016).

Ainsi, l'étude menée sur le portail des Valois montre que la coloration *ocre jaune* des zones nettoyées au laser est probablement due à la préservation de la couche de gypse épigénique jaune présente avant nettoyage et à l'intensification de sa couleur par création de résidus d'irradiation nanométriques. A contrario la coloration *beige clair* est probablement due à l'élimination de la couche de gypse épigénique pendant le nettoyage. Des couches de sulfatation moins jaunes se reforment ensuite à la surface

de la pierre, expliquant pourquoi la chimie et la microstructure analysée est identique sur les deux types de zones.

La Figure 155 illustre les différents mécanismes possiblement à l'origine des contrastes de couleurs observés.

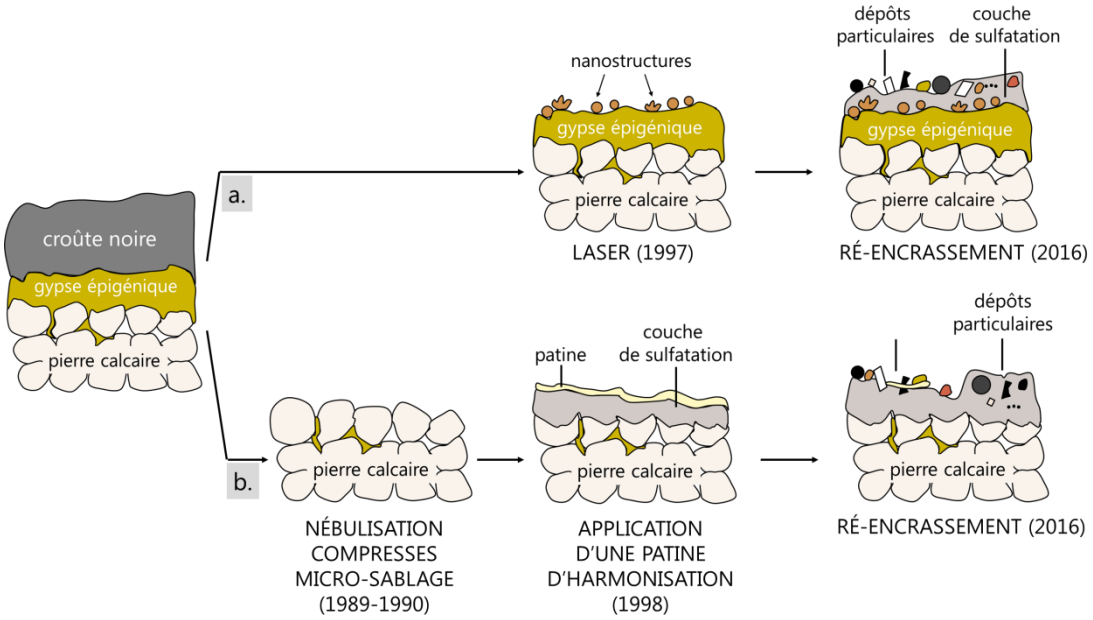


Figure 155 : Hypothèse mécanistique expliquant l'origine de la couleur des zones a. ocre jaune nettoyées au laser et b. beige clair nettoyées par d'autres techniques.

5.5. Remèdes au jaunissement : quel est l'effet du rayonnement UV ?

Les essais de remédiation ont montré que le rayonnement UV permet d'une part d'éliminer des croûtes noires synthétiques sans produire de jaunissement et d'autre part d'atténuer certaines colorations jaunes obtenues par irradiation laser IR à 1064 nm.

5.5.1. Nettoyer sans jaunir

Le laser UV permet d'éliminer rapidement les croûtes modèles fines à 1% d'hématite ou reconstituée ; il n'est cependant pas efficace pour éliminer la croûte fine à 30% d'hématite ni les croûtes épaisses, qu'elles soient réalisées à partir d'hématite ou de croûte naturelle. Cette observation rejoint celle émise par de nombreux praticiens et scientifiques de la conservation-restauration : le laser UV permet en général l'élimination rapidement des encrassements fins et peu indurés mais est peu efficace sur les salissures épaisses et irrégulières (Marakis *et al.*, 2003).

L'irradiation laser UV n'induit en outre aucun jaunissement du substrat. Cette dissemblance avec l'irradiation IR provient probablement des mécanismes différents qui régissent l'interaction laser-matière pour chacune des longueurs d'onde (1064 et 355 nm). On a vu dans le chapitre 1 que l'irradiation laser UV induit moins de vaporisation sélective explosive mais procède principalement par explosion thermique rapide (Zafiropulos *et al.*, 2005). Or on sait que l'interaction du laser IR avec les particules absorbantes de la croûte

noire advient surtout sous forme de vaporisation sélective explosive (Venaille, 1997). Dans cette étude, on a pu démontrer que le jaunissement était lié à l'interaction du laser avec des particules absorbantes comme les oxydes de fer et les cendres volantes. Par conséquent l'irradiation UV n'induit pas de jaunissement probablement parce qu'elle ne conduit pas à la vaporisation sélective de ces composés, mais ablate plutôt la salissure par explosion thermique rapide.

Si le laser UV ne jaunit pas, il peut toutefois induire un assombrissement de la surface et conférer un aspect gris après nettoyage (ici dans le cas de la croûte à 30% d'hématite). Ce noircissement est probablement dû à la formation de magnétite : les lasers UV sont fréquemment utilisés pour synthétiser à partir d'hématite des films fins de magnétite par ablation laser pulsé (PLD) (Sanz *et al.*, 2013). Par exemple Bohra *et al.* (2007) synthétisent de la magnétite en irradiant de l'hématite avec un laser Nd:YAG QS (5-6 ns) à 355 nm à 10 Hz et avec une fluence de 2,5 $J.cm^{-2}$, c'est à dire en utilisant des conditions expérimentales similaires aux nôtres. Cet aspect gris de la surface après irradiation UV a également été observé par Pouli *et al.* (2016) après nettoyage d'un marbre. Nous suggérons ici que cette coloration grise est liée à la présence de particules de magnétite après irradiation et qu'elle n'est pas toujours observée car elle dépend de la quantité d'hématite présente dans l'encrassement, variable d'une croûte noire à une autre.

5.5.2. Atténuer la coloration jaune

L'exposition à la lumière UV issue de lampes fluorescentes (313 nm) ou d'un laser (355 nm), permet dans certains cas d'atténuer une coloration jaune obtenue préalablement par irradiation à 1064 nm. On a vu notamment que les colorations *ocre jaune* obtenues par irradiation à 1064 nm d'éprouvettes à base de cendres volantes ou de croûte noire naturelle sont atténuées par exposition à des lampes UV. Ces résultats indiquent qu'au moins une partie des composés responsables de la couleur jaune et présents à la surface après irradiation est réactive à la lumière UV et est donc probablement de nature *organique*. En effet, la lumière UV est souvent utilisée pour ses effets photochimiques : elle peut induire des ruptures ou des réarrangements des liaisons de molécules organiques, conduisant à des changements de couleur (Nassau, 1983). Or on a vu précédemment que des traces de matière organique sont présentes à la surface irradiée des croûtes reconstituées à partir de croûte naturelle. En outre, les deux types de cendres volantes utilisées contiennent l'un comme l'autre une fraction organique. Il est probable que des traces de matière organique soient également présentes à la surface de ces éprouvettes après irradiation. L'atténuation de la coloration jaune serait ainsi due à l'élimination de cette matière organique résiduelle.

Par ailleurs, le fait que la coloration jaune soit juste atténuée et non pas totalement éliminée est vraisemblablement lié à la rémanence de composés chromophores qui ne sont pas sensibles à l'action photochimique du rayonnement UV. Ces composés peuvent être issus par exemple de l'irradiation d'oxydes de fer ou de cendres volantes qui sont présents dans les croûtes noires. Ces différentes hypothèses sont illustrées sur la Figure 156.

Dans le cas du laser UV, des effets mécaniques provoquant l'ablation de matière s'ajoutent aux effets photochimiques. Le laser UV s'est révélé efficace pour atténuer la coloration jaune obtenue par irradiation à 1064 nm de croûte reconstituée fine et de croûte modèle fine à 1% d'hématite. Les effets ablatifs du laser UV permettent donc, contrairement à l'action purement photochimique des lampes UV, une atténuation de la coloration jaune d'éprouvettes à 1% hématite.

Il est intéressant de remarquer que le laser UV ne parvient cependant pas à atténuer la coloration jaune obtenue à partir d'éprouvettes plus concentrées en hématite (à 30%). Dans ce cas-là, l'irradiation UV induit un assombrissement vers des teintes brunes plus foncées. Plusieurs études menées sur des objets en fer rouillés ont montré que l'irradiation laser UV (à

248 nm ou 355 nm) de la rouille orangée (qui est composée d'un mélange d'oxydes et oxy-hydroxydes de fer) induit souvent un assombrissement de celle-ci dû à la formation de magnétite (Baldwin *et al.*, 2008). Sachant que des nanostructures riches en fer sont présentes sur les surfaces jaunes, il est possible que l'assombrissement observé soit lié à une transformation analogue. Dans ce cas, on peut supposer que pour les éprouvettes à 1% d'hématite, la quantité de particules noires de magnétite formée par irradiation UV des nanostructures jaunes serait très faible. La surface apparaît donc gris très clair voire blanche.

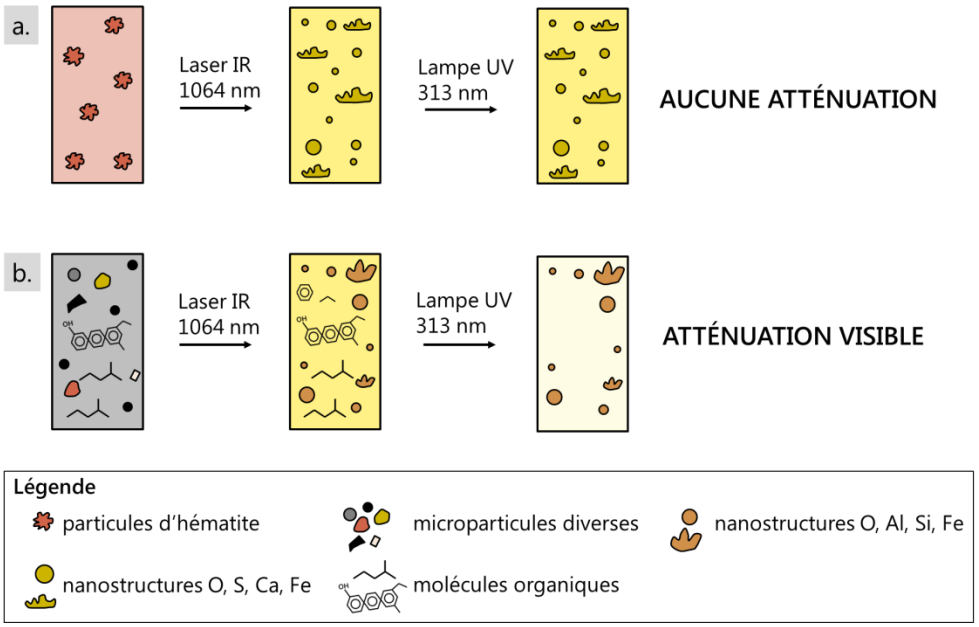


Figure 156 : Impact du rayonnement UV émis par des lampes fluorescentes sur la coloration jaune de a. une croûte modèle à base d'hématite et b. une croûte reconstituée à partir de croûte noire naturelle (schéma des éprouvettes vues de haut).

Ainsi, l'étude des remèdes au jaunissement laser montre que la lumière UV (313 nm) est efficace pour atténuer la coloration jaune obtenue par irradiation à 1064 nm de croûtes noires synthétiques à base de croûte noire naturelle ou de cendres volantes, appuyant l'idée qu'une partie des composés responsables de la couleur jaune est probablement de nature organique.

Le laser UV (355 nm) est quant à lui efficace pour

1- **nettoyer sans jaunir les croûtes fines, modèle à 1% d'hématite et reconstituée;**
2- **atténuer la coloration jaune de croûtes fines ou épaisses irradiées à 1064 nm, modèle à 1% d'hématite et reconstituée.**

Pour les éprouvettes plus concentrées en hématite (30%), le rayonnement UV est inefficace, que ce soit pour les nettoyer ou atténuer la coloration jaune obtenue après irradiation à 1064 nm : dans les deux cas le laser UV induit un assombrissement de la surface, probablement lié à la formation de magnétite.

5.6. Existe-t-il une couleur « jaune laser » ?

L'étude d'un phénomène chromatique tel que le jaunissement implique naturellement la nécessité d'une analyse approfondie des couleurs, que ce soit celles des éprouvettes de croûtes noires synthétiques de laboratoire ou celles des différentes zones du portail des Valois de la basilique Saint-Denis.

Dans cette partie, tous les résultats des mesures de couleur présentés au fil de ce mémoire seront discutés, afin de mettre en évidence et préciser les propriétés colorimétriques du phénomène de jaunissement. Est-il possible de définir une couleur spécifique « jaune laser » ? Et comment relier la couleur aux propriétés morphologiques, chimiques et structurales des nanostructures ? Pour répondre à ces questions les variations chromatiques sont discutées dans un premier temps avant d'examiner les informations fournies par l'étude des signatures optiques.

5.6.1. Jaunissement et variations chromatiques

L'irradiation laser des croûtes noires modèles ou reconstituées induit un changement remarquable de couleur : les éprouvettes qui ont des teintes rouges ou grises avant irradiation deviennent jaunes. Pour caractériser le processus de jaunissement, il est indispensable de définir une couleur de référence par rapport à laquelle les variations chromatiques induites par le laser vont être calculées. Dans notre étude, nous avons repris les deux types de références habituellement utilisés dans la littérature, à savoir la couleur d'une zone encrassée avant nettoyage (dans notre cas, la couleur de l'éprouvette avant irradiation) ou la couleur d'une zone non encrassée de l'objet (dans notre cas, la couleur d'une plaquette de plâtre pur).

Si l'on choisit comme couleur de référence celle de l'éprouvette avant irradiation, le jaunissement des croûtes modèles et celui des croûtes reconstituées sont liés à des variations chromatiques différentes. Dans le cas des croûtes modèles, le jaunissement est lié à de fortes variations de l'angle de teinte h^*, qui passe de valeurs proches du rouge à des valeurs proches du jaune, auxquelles s'ajoutent une augmentation de saturation C^* et de clarté L^*. Dans le cas des croûtes reconstituées, la teinte h^* est déjà très jaune ($h^* \approx 93 - 95$) et varie peu lors de l'irradiation laser : le jaunissement est dans ce cas principalement dû à une augmentation conjointe de saturation C^* et de clarté L^*. Les croûtes reconstituées présentent en fait des teintes très jaunes mais faiblement saturées, ce qui les fait apparaître grises. L'irradiation laser semble alors « révéler » la teinte jaune de la croûte noire reconstituée en augmentant sa saturation et sa clarté.

Si l'on choisit comme couleur de référence celle du substrat blanc de plâtre pur, le jaunissement des croûtes modèles et reconstituées se traduit par des variations chromatiques similaires : la saturation C^* et la teinte h^* augmentent et la clarté L^* diminue.

La valeur de la coordonnée b^* fréquemment utilisée pour caractériser le jaunissement augmente de 8 à 33 unités pour les croûtes modèles (quelle que soit la référence choisie) et de 3 à 11 unités pour les croûtes reconstituées (idem). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la littérature pour des croûtes modèles à base d'hématite (De Oliveira *et al.*, 2016a; Klein *et al.*, 2001) ou des encrassements naturels (Pouli *et al.*, 2008; Vergès-Belmin & Dignard, 2003).

On remarque que quelle que soit la référence choisie, les colorations jaunes obtenues après irradiation laser sont toujours plus *saturées* que les couleurs de référence. Les essais d'atténuation de ces colorations jaunes par exposition à la lumière UV apportent des informations supplémentaires sur la couleur de l'effet jaune. L'atténuation par exposition au rayonnement UV est essentiellement due à une *diminution de saturation* C^*, couplée à une

légère augmentation de clarté L^*. L'angle de teinte h^* augmente quant à lui légèrement vers des teintes plus jaunes mais cet effet est contrebalancé par la baisse de saturation et l'augmentation de la clarté qui confèrent in fine aux éprouvettes un aspect visuel moins jaune. Ce résultat renforce donc l'idée que le jaunissement laser est principalement lié à une augmentation de saturation. L'analyse des couleurs du portail des Valois étaye également cette hypothèse : les différences de couleur entre les zones *ocre jaune* (nettoyées au laser) et les zones *beige clair* (nettoyés par d'autres techniques) du portail sont essentiellement dues à des différences de *saturation* C^*, celle-ci étant plus importante sur les zones jaunes que beiges ($\Delta {C_{moyen}}^* \approx +8$). L'angle de teinte h^* moyen est relativement constant ($80 < h^* < 84$) et la clarté L^*, plus faible pour les zones ocre jaune ($\Delta L^* \approx -8$), varie sur de larges gammes de valeurs dans les deux cas. Ainsi, les zones nettoyées au laser sont plus saturées que celles nettoyées par d'autres techniques.

La Figure 157 résume les différentes variations chromatiques liées au jaunissement laser, en prenant comme référence pour a. et b. la couleur des éprouvettes avant irradiation et pour d. la couleur des éprouvettes avant exposition au rayonnement UV. Pour c. la référence est la couleur des zones *beige clair* non nettoyées au laser. Le résultat majeur de cette étude colorimétrique est donc que le jaunissement laser est un processus principalement lié à des variations de saturation de la couleur, et non de teinte.

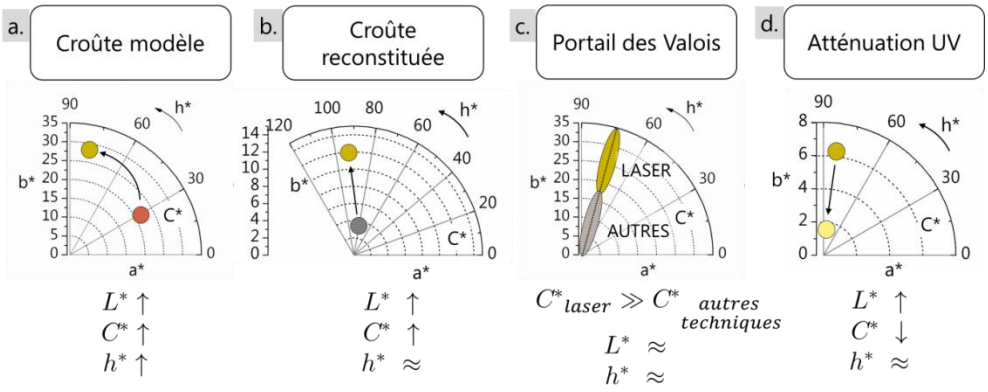


Figure 157 : Résumé des variations chromatiques liées au jaunissement laser ; a. jaunissement laser d'une croûte modèle à base d'hématite ; b. jaunissement laser d'une croûte reconstituée à partir de croûte naturelle ; c. comparaison des zones ocre jaune nettoyées au laser et des zones beige clair nettoyées par d'autres techniques du portail des Valois ; d. atténuation de la coloration jaune d'éprouvettes de croûtes noires synthétiques par exposition à de la lumière UV.

L'étude de Benavente *et al.* (2003) apporte des informations intéressantes pour relier ces résultats colorimétriques à la nature chimique et structurale des composés néoformés par irradiation. L'étude démontre en effet qu'une augmentation micrométrique de la rugosité de surface d'une pierre calcaire conduit à une couleur plus claire et plus saturée, sans variation significative de la teinte. On peut de ce fait émettre l'hypothèse que les variations chromatiques similaires obtenues pour le processus de jaunissement seraient également liées à l'augmentation de la rugosité de la surface, dans notre cas à l'échelle nanométrique, par la formation de nanostructures lors de l'irradiation. Benavente *et al.* (2003) expriment en outre l'idée que les variations de teinte sont souvent liées aux transformations chimiques des chromophores. Autrement dit, les auteurs émettent l'hypothèse que si la teinte ne varie pas lors d'un changement de couleur, les composés chromophores gardent probablement la même nature chimique. Cette idée, qu'il faudrait cependant justifier par des expériences complémentaires, est intéressante à mettre en parallèle avec nos résultats car nous avons montré d'une part que le jaunissement n'induit pas de variation significative de teinte, et d'autre part qu'il est lié à une transformation des microparticules d'oxydes de fer et des

cendres volantes en nanoparticules de *composition chimique analogue*. C'est ainsi qu'émerge l'idée que le jaunissement laser est peut-être lié à une nano-division (ou nano-structuration) de la matière qui bien qu'elle subisse indubitablement des transformations chimiques lors de l'irradiation laser, garde *in fine* une nature chimique comparable.

5.6.2. Signature optique de l'effet jaune et lien avec les nanostructures

La signature optique des surfaces jaunes des éprouvettes de croûtes noires synthétiques (modèle ou reconstituée) est similaire : on observe un seuil d'absorption abrupt dont le maximum se trouve dans la région du proche UV et trois bandes d'absorption de plus faible amplitude autour de 420-425, 480-484 et 985-1000 nm. Le seuil abrupt correspond très probablement à une transition de transfert de charge tandis que les trois bandes d'absorption de faible amplitude sont dues à des transitions de champ cristallin[33]. Les deux premières bandes vers 420 et 480 nm sont caractéristiques de composés jaunes contenant du Fe^{3+} (principalement en symétrie octaédrique) tels que des oxydes et oxyhydroxydes de fer comme la lépidocrocite, la goethite, la maghémite[34] et des oxyhydroxysulfates de fer comme la schwertmannite (Scheinost *et al.*, 1998). Ces deux bandes sont également observées dans la signature optique de sulfates de fer (Rossman, 1976). La troisième bande vers 985 nm peut quant à elle correspondre à du Fe^{3+} ou du Fe^{2+} en symétrie octaédrique (Burns, 1993c).

Cette signature optique a déjà été observée dans une étude menée sur une éprouvette de croûte reconstituée à partir de poussières provenant de la basilique Saint-Denis et irradiée au laser (De Oliveira *et al.*, 2016b). L'étude conclut que la couleur jaune est due à la présence d'une phase de signature spectrale similaire à celle de la goethite, identifiée par ailleurs ponctuellement par analyse Raman. Notre étude permet à présent de préciser cette hypothèse. Dans le cas des croûtes modèles, les analyses XAS ont confirmé que le fer est principalement sous forme de Fe^{3+} dans un environnement octaédrique proche de celui des composés jaunes énoncés plus haut. Il est donc probable que la couleur jaune des nanostructures soit liée aux mêmes mécanismes à savoir des transitions de champ cristallin et de transfert de charge O-Fe. Par ailleurs, étant donné que l'irradiation laser engendre l'apparition de Fe^{2+}, un mécanisme de transfert de charge d'inter-valence Fe^{3+} - Fe^{2+} pourrait également jouer un rôle dans le processus de coloration. Ce mécanisme produit des bandes d'absorption intenses dont l'énergie dépend des distances entre les atomes de fer (Amthauer & Rossman, 1984). A ce stade, il est cependant difficile d'affirmer avec certitude à quel type de transfert de charge (oxygène-ligand, inter-valence ou les deux) le seuil d'absorption abrupt correspond.

Par ailleurs, la magnétite est identifiée à l'échelle nanométrique à la surface des croûtes modèles irradiées. La magnétite est un oxyde d'une couleur noire intense produite par un transfert de charge d'inter-valence entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} présents dans la structure (Burns, 1993b). Une modélisation du spectre de réflexion fondée sur des calculs de diffusion de Mie a néanmoins démontré qu'un ensemble de nanoparticules de magnétite dispersées sur un substrat blanc pouvait produire une couleur ocre beige. Ce résultat révèle le rôle significatif que joue la taille des particules dans la coloration perçue visuellement.

[33] Les transitions de champ cristallin des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont interdites de Laporte et sont en conséquence environ 10 à 10000 fois moins intenses que les transitions de transfert de charge qui sont autorisées (Burns, 1993a)

[34] La maghémite contient également des sites tétraédriques mais qui sont difficilement détectables en spectroscopie optique (Sherman & Waite, 1985).

Sur le portail des Valois, on retrouve le seuil d'absorption abrupt et les deux premières bandes d'absorption autour de 420 et 480 nm sur toutes les zones analysées, qu'elles soient *ocre jaune* ou *beige clair*. La présence de ces bandes d'absorption dans les zones *beige clair* (non nettoyées au laser) est probablement due à la présence de reliques de la patine colorée d'harmonisation appliquée en 1997 qui contenait des pigments jaunes certainement à base de fer. Elle peut en outre être due au ré-encrassement de la surface par des aérosols contenant du fer. Ces résultats montrent que les mesures spectrales effectuées sur des monuments réels sont bien plus délicates à interpréter que celles obtenues sur les éprouvettes de laboratoire.

Ainsi, l'étude de la couleur a révélé que le processus de jaunissement laser est surtout lié à des variations de saturation, et non de teinte. Les teintes des encrassements naturels et celles des surfaces nettoyées par d'autres techniques sont aussi jaunes que celles des surfaces nettoyées au laser. Les zones irradiées au laser apparaissent visuellement plus jaunes en raison d'une saturation plus importante de la couleur. La signature optique de la coloration jaune des éprouvettes de croûte modèles et reconstituées comporte un seuil abrupt qui correspond à une transition de transfert de charge et trois bandes d'absorption de faible amplitude vers 420 et 480 et 985 nm qui correspondent à des transitions d-d d'ions Fe^{3+} et possiblement Fe^{2+} en symétrie octaédrique. Les processus à l'origine de la couleur sont de ce fait probablement analogues à ceux qui produisent la couleur jaune de nombreux oxydes, oxyhydroxydes et sulfates de fer etc. qui contiennent des ions Fe^{3+} en symétrie octaédrique (goethite, lépidocrocite, jarosite etc).

5.7. Bilan et perspectives

L'étude du jaunissement laser a été jalonnée par plusieurs avancées conceptuelles au fil du temps. La première avancée significative a été de comprendre que les origines du phénomène étaient souvent multiples et qu'elles pouvaient se juxtaposer sur un même monument. La seconde avancée conceptuelle a été de réaliser que la présence de résidus d'irradiation produits par interaction du rayonnement laser avec l'encrassement contribue à l'effet jaune. Dans la présente étude, une nouvelle étape est franchie avec l'idée que le jaunissement observé à l'échelle macroscopique est un processus lié à des transformations de matière à l'échelle nanométrique. L'étude des éprouvettes de croûtes modèles et reconstituées nous a permis de démontrer que la coloration jaune est due à la présence de nano-sphères et de nano-résidus cristallisés contenant du fer, principalement sous forme de Fe^{3+} en symétrie octaédrique ; ces nanostructures se sont très probablement formées par interaction du rayonnement laser avec les oxydes de fer et les cendres volantes présents dans les encrassements avant irradiation. L'étude de la couleur a par ailleurs révélé que le jaunissement est un processus relié à une augmentation de saturation et non à un changement de teinte. Ces variations chromatiques sont manifestement liées à la formation des nanostructures. De nombreuses pistes restent de plus à explorer pour préciser ces résultats. Dans un premier temps, il semble maintenant essentiel d'étendre l'étude à l'analyse des produits d'irradiation d'échantillons de pierre *naturelle* encrassée. Il serait notamment intéressant d'essayer de corréler les variations de saturation à la morphologie et la nature chimique et structurale des composés mis en évidence.

Par ailleurs, de la matière organique résiduelle détectée après irradiation de la croûte reconstituée contribue vraisemblablement aussi à l'effet jaune puisqu'une atténuation de la coloration est obtenue par exposition des éprouvettes irradiées à de la lumière UV. Il faudrait à présent consolider cette hypothèse en caractérisant la fraction organique des produits d'irradiation à l'aide de techniques comme la chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC-MS). La GC-MS pourrait également être utilisée pour vérifier

que l'atténuation de la coloration jaune par exposition à de la lumière UV est bien liée à une diminution de la quantité de matière organique à la surface des éprouvettes irradiées, comme nous le suggérons dans la présente étude. Il serait en outre intéressant d'utiliser ce type de technique pour apporter des réponses sur les origines de la couleur jaune de la couche de gypse épigénique. Dans la littérature, la coloration jaune de cette couche est interprétée comme étant liée à la migration d'espèces organiques provenant de la salissure, mais cela n'a pas été clairement démontré. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait donc prélever un fragment de gypse épigénique et analyser la présence éventuelle de molécules organiques. Une idée judicieuse serait par exemple d'utiliser les prélèvements du portail des Valois et de comparer la quantité de matière organique d'un fragment de gypse épigénique provenant d'une zone beige clair avec celle d'un fragment provenant d'une zone ocre jaune. La mission de terrain sur le portail des Valois a en effet permis de recueillir une quarantaine de prélèvements dont la majorité n'a pas encore été examinée. Étudier ces prélèvements pourra certainement enrichir la compréhension de l'origine des différentes colorations observées sur le portail. Il serait intéressant d'essayer de déterminer la présence de nanostructures à la surface des prélèvements qui proviennent de zones nettoyées au laser. La difficulté de cette entreprise réside dans le fait que les surfaces se sont ré-encrassées avec le temps et qu'il sera difficile de distinguer les nanostructures formées par irradiation laser en 1997 des poussières atmosphériques déposées ensuite. Une solution éventuelle consisterait à re-nettoyer ces zones au laser et à les examiner ensuite au MET.

Cette recherche a ouvert les portes de l'observation à l'échelle nanométrique des surfaces irradiées et des particules ablatées lors du nettoyage laser. La méthodologie développée dans ce but nécessite cependant encore des améliorations. Les analyses à l'échelle nanométrique étant pour l'instant plutôt qualitatives et localisées, il est important d'en effectuer un nombre conséquent pour avoir une vue représentative. Il pourrait également être utile d'exploiter la technique d'imagerie Haute Résolution au MET (HRTEM) pour examiner les interfaces entre nanostructures et substrat. Par ailleurs, la technique STXM pourrait être intégrée dans la méthodologie, étant très complémentaire de la spectroscopie ELNES. Pour consolider la stratégie analytique, il serait également pertinent d'effectuer des études de dose pour les matériaux d'intérêt sachant que les analyses nanométriques (MET et STXM) sont souvent susceptibles de dégrader les échantillons.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a été menée pour élucider les origines du phénomène de jaunissement induit par nettoyage laser. L'objectif principal était de caractériser les composés responsables de la coloration jaune, produits par interaction du rayonnement laser avec l'encrassement à éliminer.

Dans un premier temps l'investigation a été menée sur des éprouvettes de croûtes modèles à base d'hématite. Pour la première fois, les résidus d'irradiation ont été caractérisés à l'aide de techniques analytiques adaptées à leur taille nanométrique, telles que la microscopie électronique en transmission, la diffraction électronique et les spectroscopies associées. Des nanostructures cristallisées sous forme de nano-sphères et de nano-résidus contenant de l'oxygène, du soufre, du calcium et du fer ont ainsi été observées.

La méthodologie développée pour l'étude des croûtes noires modèles a ensuite été adaptée à l'étude des encrassements naturels, plus complexes. Les composés contenant du fer susceptibles de réagir au rayonnement laser et donc de contribuer au jaunissement ont tout d'abord été examinés. Des oxydes de fer (magnétite, hématite, et maghémite) et des cendres volantes issues de la combustion de charbon dont en particulier des cendres ferrosphères, ont ainsi pu être mis en évidence dans la croûte noire provenant de la basilique Saint-Denis.

Par la suite, l'étude d'éprouvettes de croûtes reconstituées à partir de la croûte noire provenant de la basilique Saint-Denis a permis de révéler et caractériser des résidus d'irradiation de taille nanométrique. Des nanostructures cristallines de morphologie analogue à celles des croûtes modèles ont été observées. Ces nanostructures contiennent principalement de l'oxygène, de l'aluminium, du silicium et du fer en proportions variables. Elles ont donc une composition chimique intermédiaire entre celles d'oxydes de fer et celles des cendres volantes, tous deux présents dans la croûte noire naturelle avant irradiation. Par ailleurs, des traces résiduelles de matière organique sont également détectées à la surface des éprouvettes irradiées.

Ces résultats indiquent que la coloration jaune semble due à deux contributions : une contribution « inorganique » liée à la présence de nanostructures riches en fer et une contribution « organique ». L'exposition d'éprouvettes de croûtes synthétiques irradiées à 1064 nm à de la lumière UV confirme ce résultat. Le rayonnement UV induit en effet une atténuation significative de la coloration jaune des croûtes reconstituées irradiées. Il détruit probablement dans ce cas-là la contribution organique de l'effet jaune.

Par ailleurs, une étude de cas a été menée sur le portail des Valois de la basilique Saint-Denis. Une hypothèse mécanistique expliquant l'origine des différentes couleurs observées sur le portail a été proposée. Les zones nettoyées au laser présentent une coloration *ocre jaune* due à la préservation d'une couche de gypse épigénique ancienne dont la couleur jaune est de plus vraisemblablement intensifiée par la présence de nanostructures contenant du fer après nettoyage. Les zones *beige clair* ont quant à elle perdu cette couche d'épigénie qui a probablement été éliminée lors des nettoyages par nébulisation, compresses et micro-abrasion. De nouvelles couches de sulfatation moins jaunes se sont ensuite reformées.

Les investigations menées pour caractériser les produits d'irradiation ont toujours été couplées à une étude approfondie de la couleur. L'analyse colorimétrique a permis de démontrer que le jaunissement laser est essentiellement dû à une augmentation de saturation. La teinte des encrassements naturels est déjà jaune mais leur couleur étant très peu saturée, ils nous apparaissent gris. L'irradiation laser induit une augmentation de la saturation et de la clarté, la teinte restant constante, et cela explique pourquoi la surface nous apparaît finalement jaune. Par ailleurs, l'étude colorimétrique a permis de caractériser la signature optique de l'effet jaune. Le spectre optique des éprouvettes modèles et

reconstituées après irradiation est similaire et montre un seuil d'absorption abrupt dont le maximum est situé dans la région du proche ultra-violet ainsi que trois bandes d'absorption de faible amplitude. Le seuil abrupt correspond probablement à une transition de transfert de charge Fe - O ou d'intervalence (Fe^{2+}- Fe^{3+}) tandis que les trois bandes correspondent à des transitions d-d d'ions Fe^{3+} (et possiblement Fe^{2+} pour la dernière bande) en symétrie octaédrique. Les processus à l'origine de la couleur sont donc probablement analogues à ceux qui produisent la couleur jaune de nombreux oxydes, oxyhydroxydes ou encore sulfates de fer qui contiennent tous des ions Fe^{3+} en symétrie octaédrique.

Finalement cette thèse a permis d'enrichir les connaissances des croûtes noires naturelles en identifiant certains de leurs constituants (oxydes de fer et cendres) et de montrer que le jaunissement laser est lié à la formation de nanostructures inorganiques cristallisées (nano-sphère et nano-résidus) contenant du fer après irradiation. Ces nanostructures sont responsables de la saturation importante de la coloration jaune et sont à l'origine des bandes d'absorption observées dans le spectre optique. Cette étude a ainsi permis d'avancer dans la conceptualisation du jaunissement laser : on sait maintenant que c'est un phénomène intimement lié à des transformations se produisant à l'échelle nanométrique. Autrement dit, la coloration jaune observée à l'échelle macroscopique a pour origine des modifications nanométriques des épidermes.

Pour conclure, ce travail de recherche en sciences des matériaux a été mené pour répondre à des interrogations concrètes soulevées par les praticiens de la conservation-restauration. Notre étude avait pour but l'élucidation de certains mystères du phénomène de jaunissement laser, qui interpellent les architectes, conservateurs et restaurateurs depuis la fin des années 1990. Elle a permis de montrer que l'effet jaune est indubitablement lié à la présence de nanostructures cristallines riches en fer à la surface après irradiation laser. De nombreuses perspectives s'offrent à présent à celui ou celle qui prendra la suite de cette recherche. Un dernier point enthousiasmant à soulever est le fait que les investigations conduites sur le sujet du jaunissement laser ont permis de développer une méthodologie analytique dont le champ d'application peut maintenant s'étendre à une multitude de problématiques impliquant *l'analyse à l'échelle nanométrique de matériaux complexes du patrimoine*.

Annexes

Annexes

Annexe n°1 : Enquête sur le nettoyage et jaunissement laser menée auprès de praticiens de la conservation-restauration

Entretien téléphonique avec Sophie Reynard Dubis, restauratrice de sculptures à l'atelier de restauration des musées et du patrimoine de la Mairie de Toulouse

Téléphone	0562276913
E-mail	sophie.reynard-dubis@mairie-toulouse.fr
Laser(s) utilisé(s)	BMI NL101

Courte biographie

Sophie Reynard-Dubis a travaillé au musée des Augustins, et travaille actuellement à l'atelier de restauration de restauration des musées et du patrimoine de la Mairie de Toulouse. Elle a participé aux essais laser menés sur la cathédrale d'Amiens et de Bordeaux sous la supervision de Didier Groux dans les années 1990.

Le nettoyage laser

A la fin des années 1990, le laser était à la mode en raison du fort investissement du Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH) et des industriels (développement technologique) dans son développement. Il était porteur du message d'une meilleure qualité de conservation. Tous les conservateurs souhaitaient avoir un chantier incluant l'utilisation du laser.

Depuis les années 2000, le laser est moins utilisé car :

- il n'y a pas eu beaucoup d'occasion de l'utiliser (peu d'études sur objets précieux) ;
- il y a moins de grands chantiers de restauration de monuments historiques.

À Toulouse, dès le début des années 2000, grâce à l'impulsion pionnière de M. Laborie, le laser commence à être utilisé dans les musées, en particulier au Musée des Augustins,. Les praticiens de la conservation-restauration des musées étaient très réticents au début. Le laser est un outil parmi d'autres. Son défaut majeur est le prix très coûteux de la réparation (4000€ la journée).

Exemple de nettoyage d'œuvres avec ou sans laser

En 2005-2006, Sophie Reynard-Dubis nettoie une grande collection de marbres antiques (provenant du musée Saint Raymond) dans le but d'éliminer des encrassements gris. Elle utilise un micro-gommage à sec (avec de la microfine de verre 15-45 µm) car elle préfère ne pas employer le laser sur des marbres.

En 2017, Sophie Reynard-Dubis va participer au nettoyage d'un groupe sculpté du 15ème siècle très fortement encrassé par une croûte noire épaisse et indurée. La pierre calcaire provient de la région de Toulouse et un calcin jaune s'est développé à sa surface. Des essais de micro-abrasion et laser menés au musée des augustins montre que le laser donne des résultats plus satisfaisants.

Le jaunissement laser

Le jaunissement laser est un faux problème dû :

- au contraste de couleurs entre des zones adjacentes nettoyées par micro-sablage et par laser
- à la présence de calcin sur les zones nettoyées au laser

La restauratrice n'emploie jamais de laser sur du marbre blanc mais uniquement sur de la pierre calcaire, même si elle n'a jamais vu de calcin jaune se développer sur du marbre.

Entretien téléphonique avec Lionel Lefèvre, restaurateur de sculptures, céramiques, verres

Téléphone	0981051424
E-mail	lefevrelionel@orange.fr
Laser(s) utilisé(s)	QUANTEL Laserblast 60

Courte biographie

Lionel Lefèvre est un restaurateur de sculptures indépendant qui travaille à Lyon. Il est propriétaire d'un laser Quantel (acheté en 2007) qu'il a amélioré lui-même en ajoutant une buse plate (avec un compresseur) qui permet d'envoyer un jet d'air en biais, expulsant les poussières sur le côté lors du nettoyage.

Le nettoyage laser

Le laser est un outil très coûteux, que ce soit à l'achat ou à la location. La baisse des prix de la restauration engendre de plus une baisse des possibilités d'achat de nouveaux matériels. Lionel Lefèvre met en garde contre les « on-dit », fréquents dans le milieu de la restauration et conseille de ne pas avoir d'a priori lors d'essais de nettoyage. Par exemple, le nettoyage laser n'est pas complètement lié à la couleur du matériau à éliminer (foncé sur clair) et dans certains cas, le laser peut enlever une peinture claire sur un matériau blanc. Le nettoyage sera tout de même plus efficace si on humidifie la surface, ce qui fonce la coloration. Le nettoyage laser est très souvent utilisé en complément de certains nettoyages si la pierre est fragile (par exemple la pierre de Savoie). Cette technique ne marche pas dans tous les cas : les restaurateurs utilisent souvent un mélange de techniques pour éliminer les diverses salissures afin de produire un nettoyage homogène avec une impression de naturel, sans intervention humaine.

Exemple de nettoyage d'œuvres avec ou sans laser

Lionel Lefèvre utilise le laser pour enlever des surpeints sur pierre fragile (avec ou sans jaunissement selon les cas). Il l'a aussi utilisé pour enlever un coup de feutre sur un albâtre à l'église de Bourg-en-Bresse, sans jaunissement. Sur une molasse recouverte de croûte noire, le nettoyage laser a induit un aspect rouge sombre, rouille. Il a aussi déjà utilisé le laser sur des sculptures en craie et de l'ivoire. Dans les années 2000, Lionel Lefèvre participe à la restauration d'une mise au tombeau bourguignonne datant du 15ème siècle du musée du château d'Annecy. Il cherche alors à éliminer un scellement par projection de ciment très dur sur une pierre blanche. Le ciseau à pierre ne fonctionne pas, il utilise donc une meule avec une molette diamantée pour affiner le scellement puis un nettoyage laser suivi d'un nouveau cycle meule-laser etc. Cette méthode a permis de préserver toutes les traces d'outil présentes sur la pierre, sans aucun problème de jaunissement. Dans ce cas précis, le laser était indispensable. En février 2017, Lionel Lefèvre nettoie un plâtre ivoire du 19ème siècle très gris. Pour ce faire il procède en trois temps : il utilise tout d'abord un gel pelable classique pour enlever les poussières. Ce premier nettoyage laisse cependant des tâches grises car le nettoyage n'est pas totalement homogène. Il nettoie ensuite ces tâches au laser, ce qui induit une coloration légère jaune orangé. Enfin il réapplique un gel pelable pour enlever la coloration jaune.

Le jaunissement laser

Une pierre propre ne jaunit pas sous irradiation laser. Souvent, le jaunissement laser est un faux problème. Par exemple, il n'est pas pertinent de parler de jaunissement lorsqu'on nettoie des encrassements présents sur des pierres dorées particulièrement jaunes (du beaujolais) ou sur de la terre cuite, vu que les matériaux sont déjà jaunes. De plus, sous la croûte noire ce n'est souvent pas blanc mais jaune en raison de la présence de calcin. Le nettoyage par micro-sablage dépolit forcément et use ce calcin, au moins d'un millimètre. Le calcin est jaune parce que des salissures jaunes sont présentes dans l'air (type pollens) et viennent se coller sur la couche. De plus le calcin peut devenir plus jaune avec le temps. Du fait de sa surface légèrement granuleuse, il attire de plus en plus les particules atmosphériques et cela fonce la couleur. Le jaunissement est un phénomène immédiat. La couche jaune est probablement soluble dans l'eau. Pour éviter le jaunissement, Lionel Lefèvre utilise souvent un nettoyage vapeur pour enlever les poussières susceptibles de produire le jaunissement puis il procède au nettoyage laser. Cette technique fonctionne très bien sur les marbres du 19ème siècle par exemple. Concernant les marbres, il n'utilise jamais le laser sur du marbre de Carrare, mais parfois sur des marbres grecs. Pour élucider le phénomène de jaunissement, il invite à s'interroger sur l'origine de la couleur des stalactiques.

Entretien téléphonique avec Anne Liégey, restauratrice de sculptures

Téléphone	0621116611
E-mail	anne.liegey@wanadoo.fr
Laser(s) utilisé(s)	Elen Combo (SFR, LQS), Elen QS, CTS, Quantel (laserblast)

Courte biographie

Anne Liégey est une restauratrice de sculpture indépendante.

Le nettoyage laser

Actuellement, le laser est utilisé quand aucune autre technique n'est possible. C'est une technique intéressante mais (i) le coût de la location des machines est très élevé, (ii) le laser nécessite une installation fermée avec des bâches noires, ce qui peut parfois être contraignant.

Exemple de nettoyage d'œuvres avec ou sans laser

Dans les années 1990, Anne Liégey utilise le laser pour nettoyer des stèles égyptiennes au Louvre. Le laser était dans ce cas la seule solution car les objets étaient très fragiles et contaminés par les sels. Elle a également éliminé au laser les poussières présentes sur un sphinx en grès dont la surface présentait des traces d'agents démoulants. La première tentative de nettoyage, effectuée par micro-abrasion n'avait pas été concluante car l'élimination des agents démoulants nécessitait une pression trop importante. Les essais laser ont par contre donné des résultats satisfaisants.

Au début des années 2000, elle nettoie (avec Véronique Picur) des consoles (gargouilles) provenant de la cathédrale d'Amiens entreposées dans un jardin autour du musée d'Amiens. Les consoles en pierre calcaire présentaient un encrassement en trois couches, avec de la surface vers la pierre : croûte noire, terre un peu indurée et encore une couche de croûte noire, plus ancienne. Pour éliminer l'ensemble de ces couches, elles utilisent le laser. Pour limiter la différence de valeur colorée entre les croûtes noires et la couche de terre une humidification était nécessaire. Un jaunissement très important de la pierre est observé.

Depuis 2010, Anne Liégey a en charge la restauration des chapiteaux de la Daurade au musée des Augustins à Toulouse. Ils étaient recouverts de croûtes noires assez fines. Dans un premier temps, elle utilisait le laserblast de chez Quantel (appartenant à la ville de Toulouse). À cause de pannes multiples, elle utilise maintenant le laser Elen (LQS, SFR) en location. Le laser est utilisé en mode LQS car le mode SFR induit un effet «grisouille » non enlevable par micro-abrasion. Cependant le mode LQS peut parfois créer un effet moucheté. Ce laser est donc plus délicat à utiliser que le laserblast. En outre le diamètre du faisceau est plus petit, le temps de nettoyage est donc plus long. Le nettoyage a toujours été effectué à sec. Pour atténuer les jaunissements parfois observés, la restauratrice utilise la micro-abrasion (oxyde d'aluminium 0.5 bar, 19 µm). Parfois une couche orange est révélée après le nettoyage.

En 2017, la restauratrice participe au chantier de restauration de la cathédrale Saint Sernin à Toulouse (en cours) pour éliminer les croûtes noires conséquentes qui recouvrent des chapiteaux (avec restes de polychromie) en façade sur le massif occidental. Pour ce faire, des essais de nettoyage par micro-abrasion et avec les lasers Elen Combo (LQS+SFR) et QS vont peut-être être menés. Le laser SFR ne dégrade apparemment pas la polychromie.

La restauratrice n'a jamais utilisé le laser sur du marbre (mais toujours micro-abrasion et eau).

Le jaunissement laser

Une réaction courante lors de l'évocation du nettoyage laser est de penser que le résultat est toujours jaune. Le nettoyage de croûte noire fine n'induit pas de jaunissement. Par contre, plus l'encrassement est épais et plus la coloration jaune est importante. La coloration jaune est probablement due à la présence de sulfocalcin mais aussi à d'autres composés, dépendant de ce qui est présent en surface. L'idée de déjaunir avec des compresses imbibées d'eau doit être prise avec prudence car le laser est souvent utilisé sur des pierres très fragiles contaminées par les sels. Apporter de l'eau peut alors les raviver.

Entretien avec Jean Delivré, restaurateur de sculptures

Téléphone	0608261666
E-mail	jean.delivre@wanadoo.fr
Laser(s) utilisé(s)	BMI, LAMA, CTS

Courte biographie

En 1985 Jean Delivré est diplômé de l'Institut français de restauration des œuvres d'arts (IFROA), licencié en chimie puis il devient résident à la Villa Médicis pendant un an. Il entre ensuite en 1987 au Service de restauration des musées de France (SRMF) en tant que restaurateur indépendant et travaille surtout sur le nettoyage de la pierre calcaire, du marbre et du plâtre. Pour compléter ses connaissances sur le laser il effectue un stage de formation continue à l'école d'ingénieur Supoptique. Le restaurateur participe également au premier congrès LACONA en 1995 ainsi qu'au « Tour de France Laser » orchestré par le Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH) en réalisant notamment les essais de nettoyage laser sur le portail des Valois de la basilique Saint-Denis en 1993 et à Notre Dame de Paris en 1995 avec Liliana Zambon. Il a enseigné la technique du laser à l'INP département restaurateurs de 1998 à 2011. En trente ans d'activité, Jean Delivré a restauré environ 1000 sculptures ou ensemble de sculptures de toutes tailles et de toutes époques.

Le nettoyage laser

Entre 1995 et 2005, le laser était fréquemment utilisé sur les chantiers en France. Cette époque correspond à l'âge d'or de la restauration avec une quantité très importante de chantiers sur des monuments historiques emblématiques. Les restaurateurs indépendants avaient tous du travail et gagnaient normalement leur vie, ils n'étaient pas mis en concurrence, ce qui permettait de se former individuellement sans difficulté économique. Le développement important de la technique laser a contribué à la naissance d'une esthétique spécifiquement liée au nettoyage laser. Entre 2005 et l'époque présente, la diminution du nombre de chantiers a engendré un arrêt du développement technologique et une disparition drastique de l'utilisation du laser sur les chantiers de restauration. A cela s'ajoute le phénomène de jaunissement qui également contribué à la diminution de l'utilisation du laser.

Depuis 10 ans, il est relativement difficile pour un restaurateur indépendant de se procurer un laser en France. Pendant un moment, Jean Delivré louait les lasers BMI ou empruntait celui de Thierry Lefèvre, collègue restaurateur. Actuellement ce sont surtout les entreprises de restauration qui possèdent les lasers et qui les louent. Les derniers travaux de Jean Delivré ont notamment été effectués avec le laser loué par CTS essentiellement sur des sculptures encrassées en milieu muséal. Les entreprises de restauration française de taille conséquente sont : Quélin, Tollis, Bouvier, Socra et ce sont souvent elles qui répondent aux appels d'offre de chantiers importants de monuments historiques. Dans le futur, comme il est probable qu'aucun argent ne va être injecté dans le domaine de la restauration, le laser ne se développera pas plus.

Exemple de nettoyage d'œuvres avec ou sans laser

Entre 2000 et 2003, Jean Delivré participe à la restauration du Puits de Moïse à Dijon, chef d'œuvre de la sculpture médiévale. Le laser est utilisé pour éliminer la croûte noire et les autres types de salissure en dehors des zones polychromées sensibles. Il est utilisé sur certaines zones peintes, après tests et vérification dans la littérature de l'innocuité de la technique sur des pigments bien spécifiques (déterminée auparavant par l'analyse du LRMH).

Un mélange exceptionnel de teintes jaunes est observable sur cette œuvre :

- Jaune du bouche-pore
- Jaune de la peinture (traces)
- Jaune de patines de restauration appliquées dans le passé
- Jaune laser pour les zones non polychromes (jaune doux)

Entre 2006 et 2007, Jean Delivré participe à la restauration du portail central de la façade occidentale de la cathédrale Notre Dame de Senlis avec Amélie Méthivier et une dizaine de restauratrices. Une grande quantité de polychromie était présente. En cours de chantier, le restaurateur propose d'utiliser le laser sur une zone sans polychromie et cette idée soulève immédiatement une vive

réaction du comité qui exprime sa peur de la polémique pouvant naître si du laser est utilisé sur un monument tel que la cathédrale de Senlis, riche en polychromie. Finalement Jean Delivré effectue un très court essai laser sur une sculpture des voussoirs du portail qui donne des résultats satisfaisants.

Depuis 2015, un projet de restauration de l'abbatiale de Saint Gilles du Gard est en cours. Le restaurateur est allé effectuer un diagnostic des sculptures de la façade romane (13ème siècle) où des essais laser ont été entrepris dans le cadre du « Tour de France Laser » dans les années 1990. En tant qu'assistant en maîtrise d'œuvre il a ensuite aidé à choisir parmi les six entreprises qui ont répondu à l'appel d'offre. L'entreprise Bouvier a finalement été sélectionnée. Les travaux devraient débuter courant 2017. Il faudra environ un an pour restaurer toutes les sculptures, une partie de la surface devant être nettoyée au laser, avec une présélection choisie en fonction de l'absence de polychromie et d'une grande fragilité de la surface.

Le restaurateur emploie le laser sur tous les types de marbre, surtout les marbres très usés : ça jaunit ou rosit parfois.

Le jaunissement laser

Jean Delivré montre très vite que le jaunissement existe indépendamment de la présence de calcin en effectuant des tests de nettoyage sur du noir de carbone appliqué sur plâtre. Il se rend également compte que plus la salissure est épaisse et dense, plus le jaunissement est important. En outre, la couche jaune n'est pas soluble dans l'eau. L'atténuation parfois obtenue est due à la dissolution de toute une partie de la surface. Il existe également une dimension temporelle du nettoyage : ainsi après avoir resali plusieurs fois une surface (en plâtre ou pierre) nettoyée au laser, il arrive un moment où il n'est plus possible de la nettoyer.

En 2007-2008, Marie-Anne Sire, inspecteur général des monuments historiques demande au restaurateur de faire un exposé sur le jaunissement au comité scientifique de la cathédrale de Chartres où on observe :

- des parements blanc froids ;
- une statuaire jaune chaude ;
- Un tympan jaune chaud + des tâches noires volontairement laissées.

De même à la cathédrale d'Amiens, on observe :

- des visages gris ;
- des corps jaunes ;
- des parements blancs.

Ainsi l'esthétique devient imposée par la technique. Il est regrettable que la profession de conservation-restauration, tous corps de métiers confondus (praticiens et donneurs d'ordre) manque souvent de jugement esthétique et déontologique.

Entretien avec Guy Devreux, responsable de l'atelier de restauration des marbres au musée du Vatican

Téléphone	+393357488299
E-mail	guydevreux@gmail.com
Laser(s) utilisé(s)	Elen Combo (LSQ, SFR), Lambda Spa Artlight2 (QS), MichelAngelo (QS), Elen SmartClean2 (SFR), Elen ThunderArt etc.

Courte biographie

Guy Devreux est un restaurateur de sculptures responsable de l'atelier de restauration des marbres au musée du Vatican (plus de 20000 pièces).

Le nettoyage laser

Le laser est un outil de base pour les restaurateurs italiens. Au musée du Vatican, où sept types de lasers sont disponibles, ils utilisent cette technologie tous les jours, sur pierre, plâtre, surfaces peintes et même sur des plumes. L'évolution des lasers est très rapide en Italie. Un congrès de restaurateurs autour du laser (APLAR) se tient tous les ans, ou deux ans, pour faire part de l'avancée des recherches. Le laser est de moins en moins cher et l'apparition de la location s'est révélée être un avantage considérable pour le restaurateur. En effet l'évolution technologique est tellement rapide que l'achat d'un laser n'est plus forcément rentable.

Exemple de nettoyage d'œuvres

Le laser est surtout utilisé pour les œuvres complexes ou les traces de graffiti. Par exemple lors du nettoyage d'un sarcophage égyptien, cinq types de lasers différents ont été utilisés pour mener à bien la restauration. Autre exemple : un buste de Canova en plâtre recouvert de plusieurs couches de surpeints (protéines) a pu être restauré grâce a une série d'essais menés avec 3 ou 4 appareils lasers différents. Au fur et à mesure des années et des restaurations, leurs compétences se développent et les résultats obtenus avec le laser sont de plus en plus impressionnants.

Le jaunissement laser

Le problème de jaunissement est très variable en fonction des pierres : c'est un problème de surface qui est soit dû à une combustion de la croûte noire soit à une transformation du matériau sous-jacent (marbre). Dans le premier cas, le jaunissement n'est qu'un effet de combustion et on peut l'éliminer à l'aide d'une compresse d'eau. Dans le second cas, il faut faire plus attention. Il ne faut pas confondre le calcin qui est jaune avec les couches de sulfatation blanches qui émergent après nettoyage et qui confèrent par exemple un aspect blanc à certains travertins.

Entretien avec Alessandro Zanini, chef de projet pour le développement des lasers en conservation-restauration chez ELEN

Téléphone	
E-mail	conservazione@elen.it

Courte biographie

Alessandro Zanini est le chef de projet pour le développement des lasers en conservation-restauration dans l'entreprise ELEN.

Le nettoyage laser

Le laser est un outil de base pour les restaurateurs italiens. Le coût de la location d'un laser en Italie est de 2500€ par mois contre 4500€ en France environ. Néanmoins, le nombre de chantiers de restauration est assez faible et les restaurateurs ont des difficultés à avoir du travail. De plus, le tremblement de terre (octobre 2016) a généré plus de 23 milliards d'euros de dégâts.

Exemple de nettoyage d'œuvres

En Italie il y a beaucoup de marbres et peu de pierres calcaires (contrairement à la France). Lors du nettoyage laser, la patine des âges est à préserver. Parfois, même la croûte noire est à préserver. Les couches d'oxalates sont très fréquentes et elles sont également à préserver. Le critère de conservation est le suivant : il faut éliminer tout ce qui peut altérer l'œuvre et diminuer sa lisibilité.

Exemple d'œuvres nettoyées au laser en Italie (liste fournie par Laura Bartoli de chez Elen) :

Pierres
2000 Les marbres de la chaire du dôme de Prato de Donatello
Vers 2000 les statues de Habacuc et Jérémie par Donatello
2001 Le mausolée de Théodoric – Ravenne
2002 Les Quatre Saints couronnés de Nanni di Banco : nettoyage des décorations dorées
2003 La fontaine Fonte Gaia de Jacopo della Quercia – Sienne
2004 L'enlèvement des Sabines de Giambologna – Loggia dei Lanzi à Florence
2007 La statue de Dante – Piazza Santa Croce – Florence
2008 Tour de Pise
2010-actuellement Cathédrale de Pise
2011 La porte de la Mandorle de la cathédrale de Florence
2014 La façade de la Basilique San Petronio Basilica façade - Bologne
2015 Battistero – Florence
2015 La cathédrale de Matera
2016 L'hôpital des Innocents – Florence
2017 La fontaine Neptune – Piazza della Signoria –Florence
Métaux
2003 Saint Matthieu de Ghiberti
2004 Le trésor de Rimigliano : nettoyage de pièces en argent
2005 Attis de Donatello
2007 nettoyage d'œuvres en argent
2008-2010 Les portes du paradis de Lorenzo Ghiberti
2008 David de Donatello
2008 David de Verrocchio
2008 Le groupe sculpté de Vincenzo Danti: the Decollazione del Battista, Baptistère de Florence
2010 Statue étrusque appelée Arringatore
2014 La porte nord du Baptistère de Florence
2015 La tête en bronze doré de l'empereur Pius
2017 La porte sud du Baptistère de Florence
Peintures murales et stucs
2004 La chapelle Paolina Chapel – Vatican (stucs)
2006 Les peintures murales du cimetière monumental de Pise
2006 L'hôpital et le complexe muséal Santa Maria della Scala – Sienne
2008 Le château Quart –Aoste
2010 Les catacombes Santa Tecla – Rome

2012 La chapelle principale de la Basilique Santa Croce -Florence
2012 Les catacombes de Domitilla – Rome
2015 La villa des Mystères – Pompéï
2016 La Basilique souterraine de la porte Majeure – Rome (stucs)
2016 Le palais Farnèse – Rome
2016 L'église de Ronciglione - Viterbo
2017 Les catacombes de Priscilla –Rome
2017 La salle de l'axe de Leonardo da Vinci – Château Sforzesco – Milan.

Le jaunissement laser

Le jaunissement est uniquement lié au laser QS 1064 nm. Il est dû à l'ionisation d'espèces organiques et au re-dépôt d'une fine poussière. Les impulsions successives du laser plaquent les poussières sur la surface. Mais le jaunissement n'est pas un vrai problème car de nombreuses solutions existent : le carbonate d'ammonium, l'eau, des finitions au laser à 532 nm et « l'attente ». Concernant l'attente, un exemple frappant est celui des bas-reliefs d'un portail de la cathédrale de Florence dont une partie a été nettoyée au laser QS, une autre au laser SFR et une dernière au laser LQS. Des nuances de couleur ont été observées sur les différentes zones mais un an après elles se sont toute homogénéisées grâce à l'action de la pluie et du ré-encrassement. Il pourrait également être intéressant de nettoyer à travers un gel d'agar : peut-être qu'en le retirant après nettoyage, on enlèverait également les poussières responsables de la coloration jaune.

Annexe n°2 : Chantiers utilisant le nettoyage laser entre 2003 et 2017 en France (d'après l'enquête menée auprès des restaurateurs)

Année	Ville	Monument	Élément	Durée	Restaurateurs
2001	Saintes	Cathédrale Saint-Pierre	portail ouest (pierre calcaire)	-	Lithos
2001	Versailles	Château – Grand Trianon	péristyle et balustrade d'honneur (marbre)	-	Lithos
2002	Candes Saint Martin	Collégiale	-	1 à 2 semaines	Rolland
2002	Nantes	Cathédrale Saint-Paul	flèche principale (pierre calcaire)	-	Lithos
2004	Tours	Cloître Saint-Martin	pierre calcaire	1 mois	Rolland
2007	Senlis	Cathédrale	façade occidentale (pierre calcaire)	un court essai	Délivré
2010-2017	Toulouse	Musée des Augustins	chapiteaux de la Daurade	-	Liégey, Méthivier
2012	Tours	Hôtel Gouin	parties sculptées en tuffeau	1 mois	Rolland
2015	Mans	Cathédrale	portail	quelques jours	Rolland
2016	Angers	Cathédrale	portail	-	Rolland
2017	Toulouse	Musée des Augustins	groupe sculpté	-	Reynard-Dubis
2017	Toulouse	Cathédrale Saint-Sernin	chapiteaux de la façade	tests	Liégey
2017	Saint-Gilles du Gard	Abbatiale	-	plusieurs mois	Bouvier, Délivré
2017	Poitiers	Cathédrale	-	-	Méthivier
2017	Paris	-	sculptures en plâtre de Giacometti (gomme laque)	-	Labbe, Courcelle

Annexe n°3 : Lettre de M. Jean Delivré à Mme Isabelle Pallot-Froissard (1994)

Jean DELIVRÉ
Restaurateur de Sculptures,
Diplômé de l'IFROA.

Fontenay sous bois, le 28/03/94

à : Madame I. PALLOT-FROSSARD
Directeur du L.R.M.H.
Château de CHAMPS

Madame,

Il m'apparaît important de vous communiquer une nouvelle synthèse des observations des résultats à propos du laser de nettoyage que j'ai pu faire depuis le mois de juillet à DOUAI. Les diverses questions qui seront énoncées ne remettent aucunement en cause les avantages évidents de cette nouvelle technique, en premier lieu un respect jusqu'ici inégalé des matériaux à nettoyer.

Cependant il m'est impossible désormais de négliger le problème du jaunissement trop fréquent de ces matériaux minéraux recouverts d'un quelconque dépôt sombre à éliminer (salissures, croûtes noires...), ou celui des couleurs virant sous l'impact du rayon.

Plus personnellement , vous savez que j'investis beaucoup dans l'apprentissage théorique et pratique de cette nouvelle technique, ce qui prouve s'il en était besoin son très grand intérêt pour moi, et pour mon travail quotidien de remise en valeur d'objets du patrimoine.

Les questions posées ci-dessous et peut-être les réserves sous-jacentes ne sont pas contradictoires avec cet investissement mais plutôt leur conséquence !

20 rue Gambetta 94120 FONTENAY sous Bois Tel 48 75 01 59
SIRET 32179293900035
RIB 30003 04082 00020046136 63

Vous savez aussi depuis plusieurs mois combien je suis heureux de pouvoir travailler avec le LRMH, ceci en relation avec le Service de Restauration des Musées de France, ce qui me permet d'avoir une approche synthétique des problèmes tout-à-fait exceptionnelle, et d'un apport, d'une richesse vraiment inégalés.

Les objets en pierre calcaire clair, marbre, plâtre (autres ?), recouverts d'un dépôt sombre (salissure, croûte noire...), ont tendance à prendre un aspect coloré plus ou moins soutenu après l'impact du rayon.
Les conditions opératoires sont extrêmement variées, mais sont toujours minimales pour obtenir une éjection de la salissure (il faut cependant avoir énergie et intensité lumineuse suffisantes pour arriver au régime de photoablation).
Toute généralisation dans cette affaire serait plutôt hasardeuse, mais il n'empêche que toutes les observations faites sont autant de contre-exemples à une négation du phénomène.

Plâtre : Peut-être le matériau révélateur du questionnement. D'une façon systématique , tous les objets,fragments, en plâtre, "sales", sont légèrement "jaunis" après le passage du rayon (essais sur plusieurs dizaines d'objets différents , d'histoire différente). Le phénomène a également lieu si le plâtre est parfaitement blanc, et recouvert artificiellement d'une salissure quelconque (peu d'essais, mais tout aussi révélateurs).
Pas un seul plâtre n'a pas jauni, même très légèrement. On peut, par forte augmentation de l'intensité lumineuse (uniquement par focalisation) diminuer cette coloration. Aborde t-on alors le régime de choc-laser pour avoir à l'oeil le meilleur résultat (tendance naturelle), en volatilisant la surface du substrat (néanmoins sur une épaisseur extrêmement faible) ?

Pierre calcaire : L'aspect coloré de la surface dû au passage du rayon est moins perceptible, suivant les cas : y-a-til juxtaposition, *confusion* ou autre entre la conséquence de l'action du rayon, et celle de la transformation de l'épiderme, qui au cours de cette transformation a "piégé" matières organiques, oxydes métalliques....? Le discours jusqu'à présent était de privilégier cette dernière analyse, car ces colorations sont ,à l'oeil, très proches. Cette proximité pourrait-elle être due à une similitude des phénomènes (équivalences possibles de vieillissements lent ou accéléré, hypothèse farfelue ?).
Comme pour le plâtre, une pierre calcaire claire, simplement "salè" artificiellement ou non, n'ayant apparemment pas subi de transformation de l'épiderme, "jaunit" sous le passage du rayon.

20 rue Gambetta 94120 FONTENAY sous Bois Tel 48 75 01 59
SIRET 32179293900035
RIB : 30003 04082 00020046136 63

Marbre : Phénomène semblable à celui de la pierre, avec peut-être intensité de la coloration plus grande due à la pénétration plus facile de la lumière dans le substrat grâce à la taille des cristaux?
Le jaunissement est par contre nul (ou imperceptible à l'oeil ?) dans le cas de nettoyage de poussières fines sur du marbre gris clair légèrement veiné.

Ne pourrait-on imaginer qu'au cours de la pénétration du faisceau a lieu une combustion, ne serait-ce qu'en périphérie du milieu, d'une partie de la salissure, en quantité certainement très réduite?

Une partie des résidus de cette combustion serait plaquée contre la surface, fortement "activée" sous l'action du rayon et facilement adsorbée par la matière. La quantité de ces résidus est assurément très faible, mais suffisante pour modifier la coloration.
Tout ceci ne correspond bien sûr qu'à une hypothèse parmi certainement beaucoup d'autres. Certes bien complexe à obtenir, la modélisation de tous ces phénomènes pourrait certainement nous en expliquer l'essentiel !

Ce jaunissement peut-il être supprimé après le nettoyage ? les quelques essais sur tous types de matériaux, à ne pas généraliser, ne sont pas concluants, sinon en abrasant ou attaquant la surface, ce qui rend alors absurde l'utilisation du laser...

La question est donc bien celle-ci: Le laser est de loin la meilleure technique de nettoyage de beaucoup de matériaux, pierreux surtout, si l'on considère que la priorité est le respect du matériau original, mais cette même technique donnerait (donne ?) au substrat qu'elle veut nettoyer une coloration "laser" quasi semblable sur tous les matériaux, qui risque de devenir parfois peu supportable.

Ce conflit entre conservation et présentation, si souvent présent lors de toute intervention , sur le plus petit objet comme sur le plus grand, est alors aussi ici inévitable, ce qui est bien problématique, étant donnés les grands espoirs que l'on devine dans cette nouvelle technique de nettoyage.

Veuillez recevoir, Madame, mes plus respectueuses salutations,

Copie à Madame France DIJOUD, Chef du SRMF, Versailles.

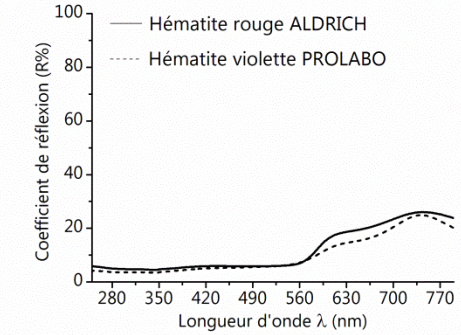
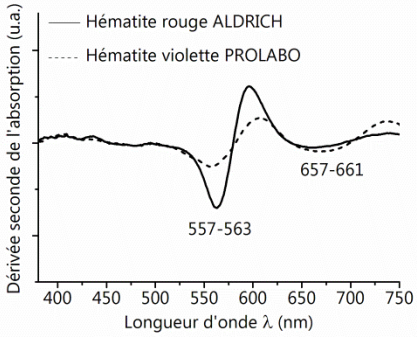
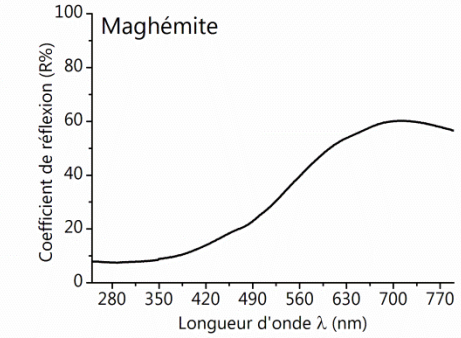
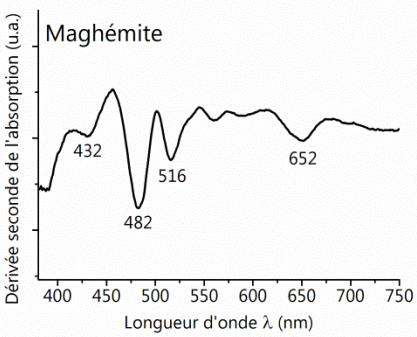
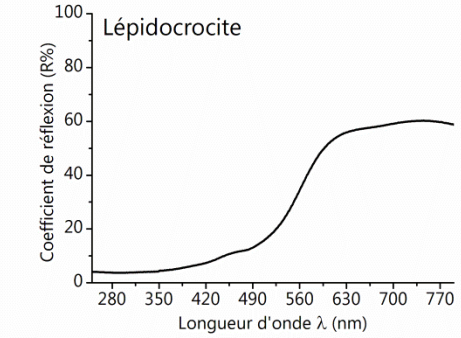
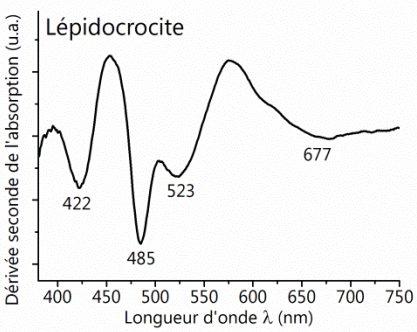
20 rue Gambetta 94120 FONTENAY sous Bois Tel 48 75 01 59
SIRET 32179293900035
RIB : 30003 04082 00020046136 63

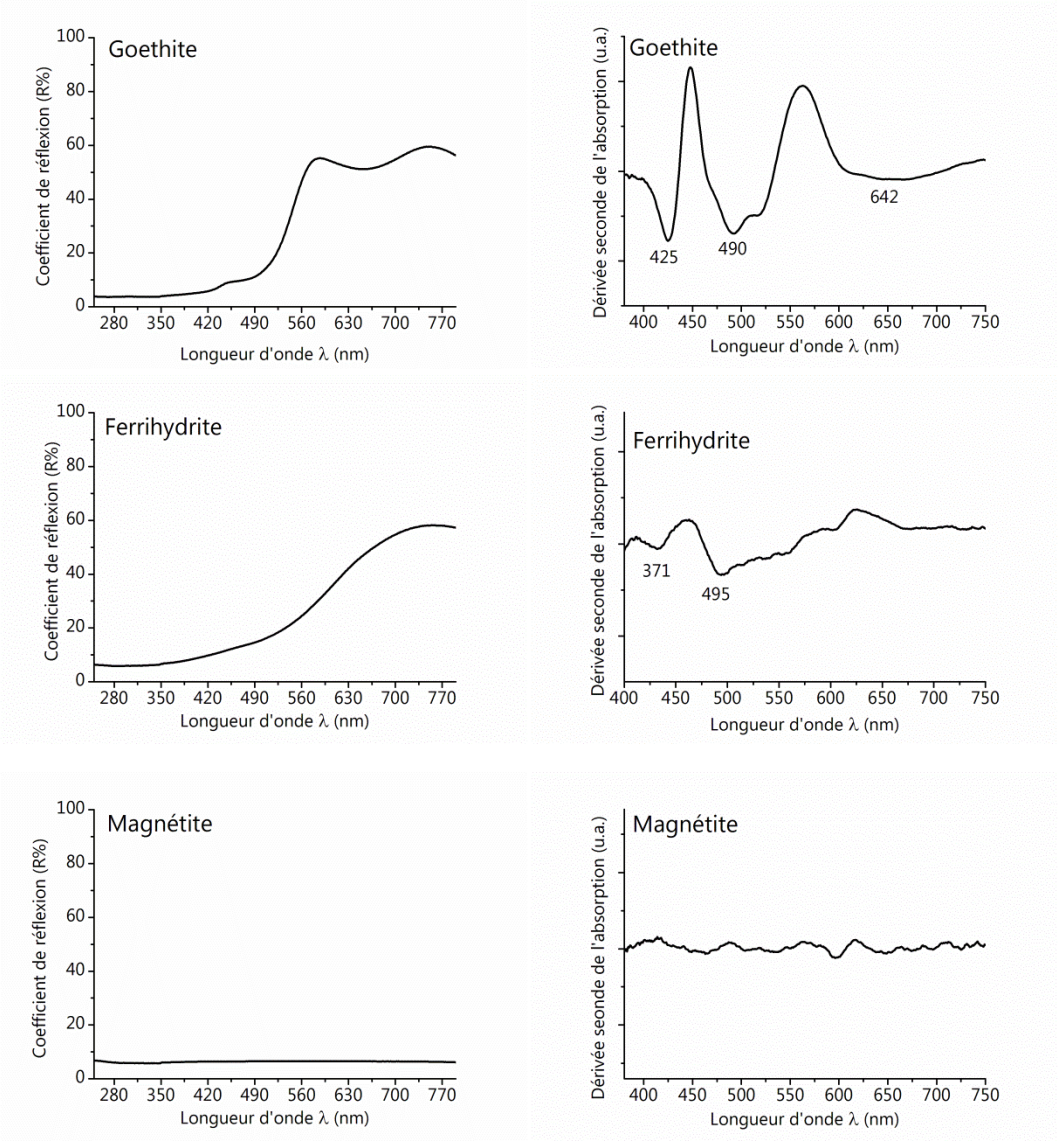
Annexe n°4 : Etude de la couleur des oxydes de fer de référence

Coordonnées colorimétriques des oxydes de fer de références.

Échantillon	L*	a*	b*	C*	h*	RGB
Hématite Aldrich	37,1	20,7	13,5	24,8	33,1	
Hématite Prolabo	35,0	14,4	12,7	19,2	41,4	
Maghémite	68,9	9,4	32,7	34,1	73,9	
Lépidocrocite	65,4	19,5	45,9	49,9	66,9	
Goethite	68,8	12,5	56,8	58,2	77,6	
Ferrihydrite	57,9	15,6	28,3	32,4	61,1	
Magnétite	30,8	-0,14	0,31	0,34	246,4	

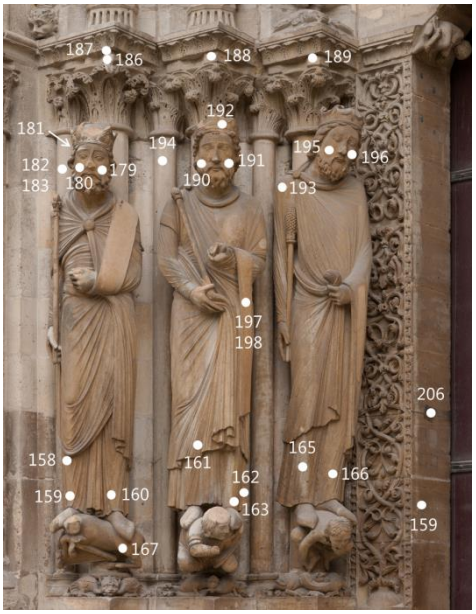
Spectres optiques des oxydes de fer de référence

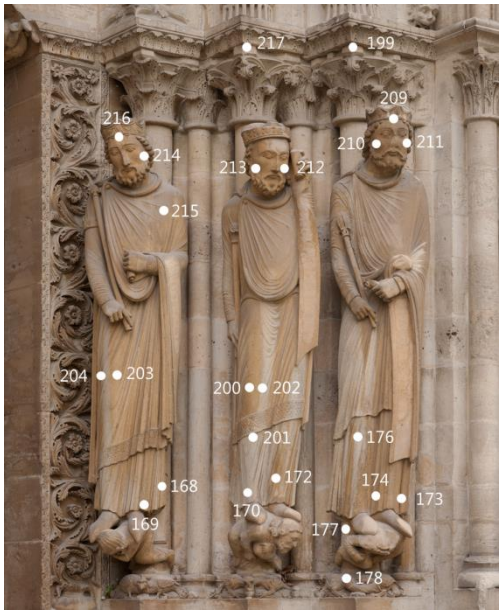
Coefficient de réflexion R(λ)	Dérivée seconde de l'absorption
	
	
	


Goethite
Coefficient de réflexion (R%)
Longueur d'onde λ (nm)
Goethite
Dérivée seconde de l'absorption (u.a.)
425
490
642
Longueur d'onde λ (nm)
Ferrihydrite
Coefficient de réflexion (R%)
Longueur d'onde λ (nm)
Ferrihydrite
Dérivée seconde de l'absorption (u.a.)
371
495
Longueur d'onde λ (nm)
Magnétite
Coefficient de réflexion (R%)
Longueur d'onde λ (nm)
Magnétite
Dérivée seonde de l'absorption (u.a.)
Longueur d'onde λ (nm)

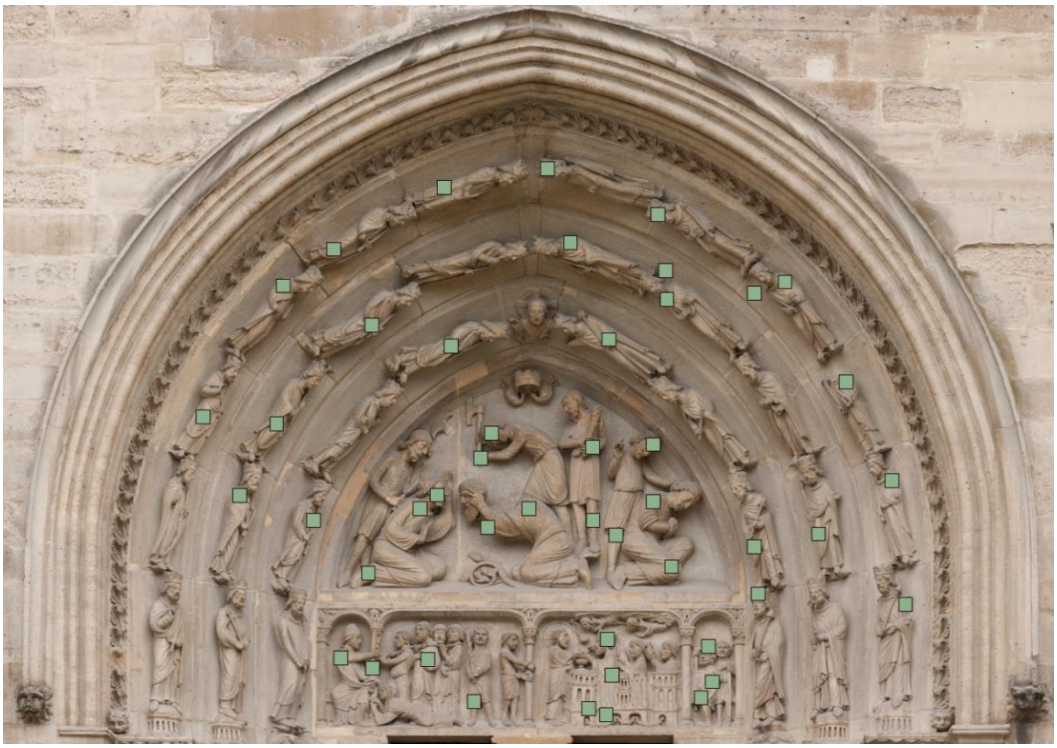
Annexe n°5 : Localisation des analyses et prélèvements sur le portail des Valois

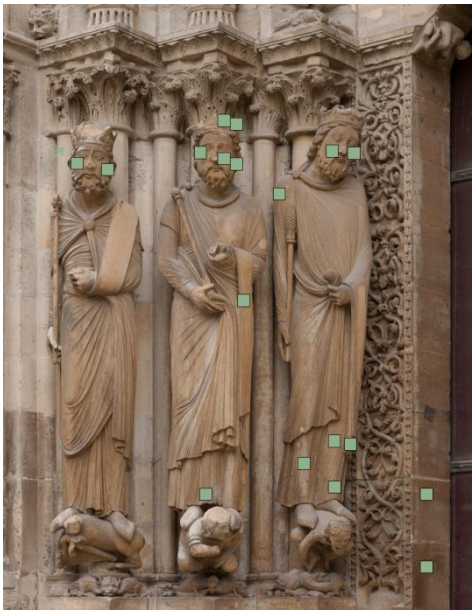
Localisation des analyses de fluorescence X : le nombre correspond au numéro du spectre.

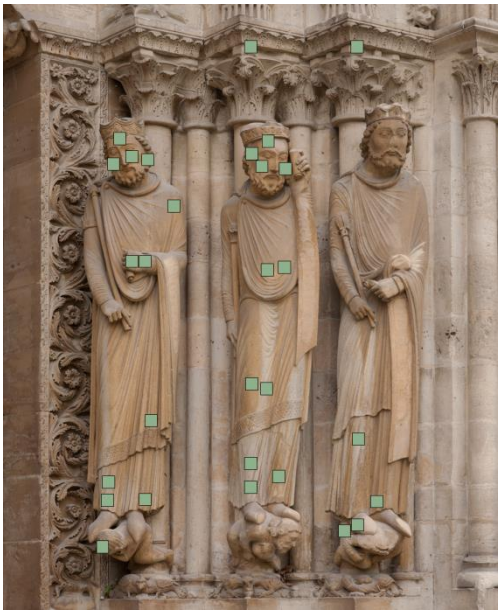




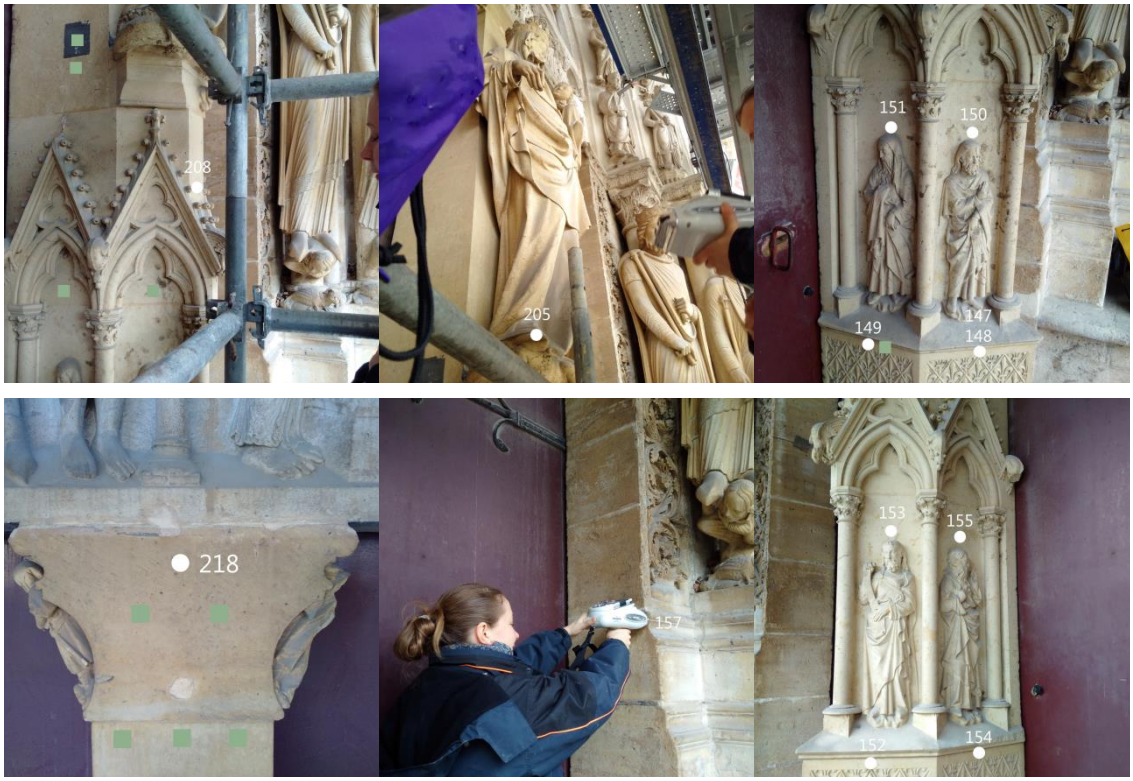
Localisation des analyses de spectroscopie de réflexion diffuse.







Localisation des analyses – zones supplémentaires ; rond blanc = fluorescence X ; carré vert = spectroscopie de réflectance diffuse.



Localisation des prélèvements (les photos sont disponibles dans le rapport LRMH).

Localisation	N°	Nom du prélèvement	Localisation (nomenclature)	Type	Localisation précise
Ebrasements	1	EG22-1	Tneg22	Reste de croûte noire	Pli de la robe sous le phylactère
	2	ED12-1	Tned12	Ecaille	Au-dessus de la main senestre
	3	ED12-2	Tned12	Deux grosses écailles	Sous la robe à droite du pied senestre, sous une zone recollée
	4	EG12-3	Tneg12	Grosse écaille	Robe sous genou dextre sur le grand pli à droite
	5	EG12-4	Tneg12	Ecaille	Sous la robe tout à gauche
	6	ED22-1	Tned22	Ecaille	Au-dessus du pied senestre
	7	EG22-2	Tneg22	Grosse écaille	Zone blanche – bas de la robe à gauche du pied dextre
	8	ED32-1	Tned32	Reste de croûte noire	Pli de la robe en bas à droite du pied senestre
	9	ED32-2	Tned32	Fragment de pierre détaché (goujon)	Sceptre
	10	ED32-3	Tned32	Ecaille	Acanthe – coin gauche
	11	ED32-4	Tned32	Ecaille – pierre abimée	Deuxième boucle senestre
	12	EG32-5	Tneg32	Ecaille	A gauche de la main senestre sur un pli
	13	EG32-6	Tneg32	Ecaille	Sous le tissu de la cape à gauche du médaillon
	14	EG32-7	Tneg32	Manque de pierre	Sous la cape derrière le sceptre
	15	ED33-1	Tned33	Détachement de pierre	Sur la main senestre du marmouset

Trumeau	16	TR-1	Tnt1g	Reste de croûte noire	Grenouille sans tête
	17	TR-2	Tnt1g	Reste de croûte noire	En haut (carré) et derrière la sirène sous la vierge
	18	TR-3	Tnt1	Reste de croûte noire	Tout en bas sur la pointe
	19	TR-4	Tnt1d	Manque de pierre	En bas sur le 1er panneau côté droit, 2ème ligne, 3ème lys
	20	TR-5	Tnt1d	Manque de pierre sur surface jaune	En haut près de la porte droite
	21	TR-6	Tnt2	Ecailles, détachement de pierre	Sein dextre de la vierge
	22	TR-7	Tnt2	Ecailles, détachement de pierre	Ventre de la vierge, 3ème pli en partant du grand
	23	TR-8	Tnt2	Ecailles, détachement de pierre	Gauche du sein dextre de la vierge, zone abimée non patinée
Voussures	24	VG13-1	Tnvg13	Manque de pierre (goujon)	Sur la couronne et la première boucle des cheveux
	25	VG24-1	Tnvg24	Ecaille	Sur le pied dextre et sur le socle à côté sous fissure
	26	VG24-2	Tnvg24	Ecaille	Sous la robe près du pied dextre
	27	VG34-1	Tnvg34	Ecaille	Sous la robe près du pied dextre
	28	VG34-2	Tnvg34	Ecaille	Derrière la robe à droite au-dessus du pli
	29	VG37-1	Tnvg37	Pierre abîmée	Bas de la robe
	30	VD34-1	Tnvd34	Détachements de pierre	Poitrine gauche
	31	VD37-1	Tnvd37	Fissure	Sur la couronne
Tympan	32	TY-1	Tnty2	Fissure près d'un joint	Sur le bras de Denis
	33	TY-2	Tnty2	Fissure	Sous l'ourlet de la manche de Denis
	34	TY-3	Tnty3	Ecailles	Cheveux du bourreau
	35	TY-4	Tnty3	Ecaille	Bas de la robe qui recouvre le pied dextre du saint
Piédroits	36	PG-1	Tnpg1	Ecailles – pierre abimée	4ème pierre sous le carré noir, zone à gauche près du joint
	37	PG-2	Tnpg1	Pierre très abîmée	Premier bloc sculpté
	38	PD-1	Tnpd1	Ecailles – pierre abîmée – reste de croûte noire	6ème pierre à partir du bas
	39	PD-2	Tnpd1	Ecailles – pierre abîmée – reste de croûte noire	5ème pierre à partir du bas
Soubassement	40	SOU-1	Tneg2-0	Zone très orangée (ocre ?)	2ème pierre en partant du bas
Ebrasement droit	41	ED32-5	Tneg32	Très grosse écaille	En bas de la robe

Annexe n°6 : Publication dans « Science and Art : A Future for Stone : Proceedings of the 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone»

LASER YELLOWING OF HEMATITE-GYPSUM MIXTURES: A MULTI-SCALE CHARACTERIZATION

M. Godet[1*], V. Vergès-Belmin[2], C. Andraud[3], M. Saheb[4], J. Monnier[5], E. Leroy[6], J. Bourgon[7]

Abstract

Nd:YAG Laser cleaning at 1064nm of limestone monuments covered by black gypsum crusts is sometimes associated to yellowing. This unwanted yellow discoloration is still not fully explained by the scientific community. During laser irradiation of black crusts a lot of particles are ablated, forming a visible smoke. One possible explanation of the yellowing phenomenon is that some yellow iron-rich nanoparticles formed by irradiation and present in the smoke are redeposited on the surface of stone during the cleaning. To investigate this hypothesis, many researches have been conducted in the past on simplified model crusts containing only gypsum and hematite. However these researches always focus on the analysis of the substrate after cleaning and never on the ablated particles. In the investigation presented here, we have characterized the particles ablated during the laser cleaning of a model gypsum crust containing hematite. As the particles of interest are rare and submicronic we have elaborated a multi-scale analytical methodology. Light digital microscopy reveals that the ablated particles are essentially gypsum crystals with a slightly yellow hue, plus red and black micro-particles interpreted as being hematite and magnetite. When focusing at the yellow gypsum crystals at the nanoscale, the electronic microscopy techniques allow us to highlight the presence of two types of iron-rich nanoparticles covering the surface of gypsum crystals. One type of nanoparticles measure several tens of nanometres and seem to contain iron, calcium and oxygen whereas the other type of nanoparticles measure less than ten nanometres and seem to contain only iron and oxygen. These results permit to ascertain the link between the presence of iron containing nanoparticles and the yellowing effect.

Keywords: laser, cleaning, model crust, gypsum, nanoparticle, iron yellowing, TEM, SEM

[1] * M. Godet, PhD student, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (CRC-LRMH USR 3224), France, marie.godet@culture.gouv.fr

[2] V. Vergès-Belmin, Head of stone department, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (CRC-LRMH USR 3224)

[3] C. Andraud, Professor, Centre de Recherche et Conservation des Collections (CRC-CRCC USR 3224), France

[4] M. Saheb, Research scientist, LISA, UMR CNRS 7583, Université Paris-Est Créteil and Université Paris-Diderot, France

[5] J. Monnier, Research scientist, Université Paris-Est, ICMPE Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS-UPEC, Thiais, France

[6] E. Leroy, CNRS Research Engineer, Université Paris-Est, ICMPE Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS-UPEC, Thiais, France

[7] J. Bourgon, Research Engineer, Université Paris-Est, ICMPE Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS-UPEC, Thiais, France

1 Introduction

The Nd:YAG (1064 nm) laser cleaning of historical monuments covered by black gypsum crusts sometimes induces a yellowing of the underlying stone (Pouli, 2012). In the 2000s, this yellowing phenomenon has raised a widespread aesthetic controversy (Délivré, 2003), especially in France where the market of laser cleaning for historical monuments has almost totally disappeared nowadays (Vergès-Belmin *et al.*, 2014). Since 2001, many studies on the yellowing effect have been conducted on model gypsum crusts. (Klein *et al.*, 2001 ; De Oliveira *et al.*, 2015 ; Gracia *et al.*, 2005). As a reminder, a natural black crust is a complex system composed of a gypsum matrix entrapping soot, iron oxides, ashes, basically all the particles present in the atmosphere. Thus studying the interactions between this complex system and the laser beam is difficult. The problem has therefore been simplified by focusing on simplified model crusts. Model crusts studied to date are mixtures of synthetic gypsum and lamp black, graphite, or hematite with various quantities of each component. These mixtures are applied as a coating on various substrates such as marble or plaster. By irradiating these model crusts, scientists have managed to simulate in a very simplified way the laser induced yellowing obtained on site. The irradiated model crusts have then been analysed with various techniques. For instance for model crusts containing only hematite, it was found with SEM-EDX that the surface of the post-irradiated yellow substrate was covered by iron-rich nanoparticles measuring a few tens of nanometres (Klein, 2001). During laser irradiation of black crusts, a lot of particles are ablated, forming a visible smoke (Vergès-Belmin *et al.*, 2003). One possible explanation of the yellowing phenomenon is that some yellow iron-rich nanoparticles formed in such conditions are redeposited on the stone surface during cleaning. To investigate this hypothesis, yellow phases may be searched for either on the substrates or in the smoke itself. Most of the researches conducted to date focus on the analysis of the substrate and never on the ablated particles (Klein *et al.*, 2001, Zafiropoulos *et al.*, 2003; Gracia, 2005; Potgieter-Vermaak *et al.*, 2005). The only investigations performed on smoke are related to health hazards. Feely *et al.* (2000) and Kush *et al.* (2003) for instance, have evidenced the presence of micro to nanoparticles in the smoke generated by laser during natural black crust elimination. They had to face the difficulties of developing a pertinent observation methodology as the particles, and especially the nanoparticles, are present in very low quantities. These studies were not focussed on yellowing, and in any case a great number of phases not implicated in the yellowing phenomenon may be generated in such conditions. Starting from this statement we have decided in the present study to simplify the system and not to focus on particles ejected from natural black crusts but rather on those ejected from a model crust based on gypsum and hematite. We have elaborated a multiscale approach wherein the morphology and the structure of the ejected particles were analysed at a macro- to nanometric scale using complementary analytical tools in order to link these multi-scale observations with the yellowing effect.

2 Experimental section

2.1 Sample preparation

The sample used in this study is a model gypsum crust elaborated with a procedure already described by De Oliveira *et al.* (2015). A white gypsum plate (7x3cm) is synthesised by hydration of a powder of pure calcium sulphate hemihydrate $CaSO_4.0.5H_2O$ (ALDRICH

97%) in distilled water. Before the plate becomes totally dry, a mixture of the same calcium sulphate hemihydrate and red hematite α-Fe_2O_3 (ALDRICH 99%) powders (70:30 wt %) is sprinkled over the plate through a coarse-meshed sieve (about 1 mm). The remaining water in the plate is absorbed by the powder and leads to the crystallization of a gypsum crust entrapping particles of hematite. The crust is then left to dry for 24 hours. The name of the sample is GH30 for Gypsum-Hematite-30wt%.The amount of iron oxide has been deliberately chosen much higher than the amount present in a natural black crust (1-2 $_{wt}$% according to Ruffolo *et al.* (2014)) in order to increase the probability of the detection of the yellow particles. Indeed De Oliveira *et al.* (2015) has shown that the more concentrated in hematite the model crusts are, the more yellow they become after laser irradiation. We operate under the assumption that the more yellow is the surface of model crusts, the larger will be the amount of particles responsible of the yellowing. Particulate materials from the sample GH30 are obtained using a Nd:YAG laser. The irradiation conditions have been chosen because they are similar to those used by restorers-cleaners. (See table 1). The laser is operating at a wavelength of 1064 nm and producing discrete pulses of laser energy up to 0.4 J with a pulse length of 15×10^{-9} seconds (15 ns). The pulse is delivered using an articulated mirrored arm and a handpiece equipped with a 70 cm focal converging lens. The fluences used are slowly increasing from 0.4 to 0.6 J.cm^{-2} during the cleaning with a frequency of 10 Hz and a duration of irradiation of three minutes per cm². In other words, about 1800 pulses per centimetre are used to clean the sample. The surface is water sprayed before irradiation.

Table 1 : Experimental parameters for laser irradiation of model black crust GH30

Parameters	Unit	Value
Energy	J	0.4
Frequency	Hz	10
Duration/cm²	min.cm^{-2}	3
Fluence	J.cm^{-2}	0.4-0.6

The particles are collected on a clean glass slide (76x26 mm) and a round adhesive carbon tab (diameter: 6 mm) put vertically aside the sample at a distance of about 1 cm. (See figure 1)

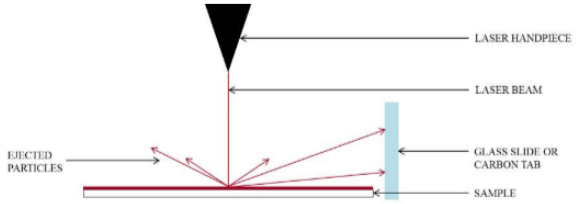


Figure 1 : Experimental set-up used to collect particles ejected from the model crust

The slide and the carbon tab are then stored in an airtight box to prevent contamination.

2.2 Characterization techniques

The morphology and colour of particulate materials have first been observed with a light digital microscope Keyence 3D VHX-5000. We then use scanning electron microscopy (SEM) to study the morphology at a micro and sub6microscale. The SEM observation is performed with a SEM-FEG MERLIN coupled with an energy dispersive X-ray spectrometer Aztec EDS Advanced to give a first approximation of the chemical composition. The adhesive carbon tab covered by ablated particles is directly put in the microscope. Transmission electron microscopy (TEM) analysis is used to identify the chemical composition and the structure of the particles at a nanoscale. TEM analysis is performed at 200 keV with a FEI TECNAI F20 equipped with a STEM device coupled with an EDX spectrometer EDAX R-TEM Sapphire and with a Gatan GIF 2001 Electron Energy Loss Spectrometer (EELS). The EELS and EDX capabilities are used to determine the chemical compositions of the particles. Energy-filtered transmission electron microscopy (EFTEM) technique is also used to select a precise range of electron energies to provide elemental maps. The sample is prepared by rubbing gently the surface of the glass slide with a copper grid covered with a holey amorphous carbon film.

3 Results and discussion

3.1 Digital microscope

During laser cleaning of model black crust, the surface of the cleaned sample GH30 becomes yellow (See figure 2) and a lot of particles are ablated and get on the glass slide or the adhesive carbon tab.

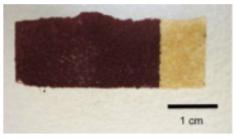


Figure 2 : GH30 sample before (red) and after (yellow) laser irradiation

On naked eye observation, we are just able to see a dust deposit. The digital microscope observation reveals the simultaneous presence of various particles together with a high quantity of automorphous gypsum crystals having a slightly yellow colour (See figure 3). In addition to the gypsum crystals we can see two other types of particles:

- Irregular agglomerated red particles ranging from a few to several tens of micrometers interpreted as being hematite which has not reacted with the laser beam.
- Sub-rounded and often agglomerated black particles ranging from a few to several tens of micrometers interpreted as being magnetite formed from the transformation of hematite under the laser beam (Da Costa, A. R., 2002; Gracia, 2005).

The gypsum crystals are recognizable thanks to their morphology: they usually form long and transparent rods or platelets as shown by De Oliveira *et al.* (2015). In our case, most

ablated gypsum rods or platelets show a diffuse yellow colour but the microscope resolution is too low to see more clearly their details.

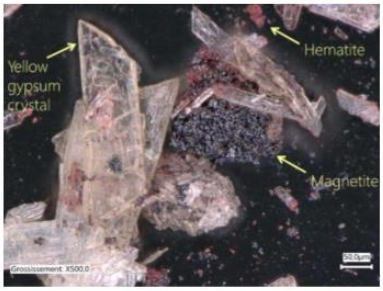


Figure 3 : Ejected particles collected on a glass slide (digital microscope picture)

It seems therefore that, during laser irradiation, at least two transformations take place: the hematite transforms into magnetite and the transparent gypsum rods turn into a yellow hue.

3.2 Scanning electron microscope

The SEM investigation we conducted permitted to better understand the structure of the yellow hue observed with the digital microscope. The ablated yellow gypsum platelets are actually covered by two types of objects: a large number of spherical nanoparticles and a rough nanometric film. The size of the nanoparticles is very variable: they range from several tens of nanometres to more than a few hundreds of nanometres. The rough nanometric film is covering irregularly the surface of gypsum rods and platelets (See figure 4). The SEM resolution is too low to distinguish more clearly the morphology of the nanometric film. Based on EDX analyses, we found that the surface of the ablated gypsum rods and platelets contains calcium, sulphur, oxygen and iron.

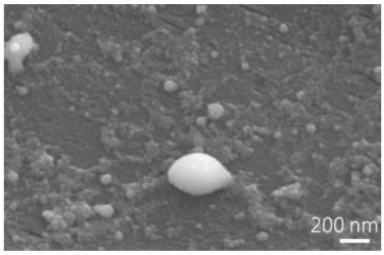


Figure 4: Nanoparticles and rough nanometric film at the surface of a gypsum platelet (SEM picture, secondary electron mode)

Our SEM observations are in line with those made by Klein *et al.* (2001) and De Oliveira *et al.* (2015) on model gypsum crusts containing hematite which present a yellow hue after laser irradiation. The two authors have shown that after irradiation the surface of the gypsum substrate is covered by nanophases containing iron. Here we found that the laser ablated gypsum crystals presenting a slight yellow hue are covered by nanoparticles and by a rough nanometric film both containing iron. Our SEM analysis thus tends to indicate that the yellow hues observed on the gypsum substrate and on the ejected gypsum crystals after laser irradiation may both originate from the formation of similar nanometric phase(s) containing iron.

3.3 Transmission electron microscope

TEM analysis was conducted to explore the surface of the gypsum rods and platelets at the nanoscale. Two types of particles were observed (See figure 5):

- Spherical nanoparticles measuring several tens of nanometres which we will call "*big*" nanoparticles.
- Sub-rounded nanoparticles measuring less than ten nanometres which we will call "*small*" nanoparticles. The small nanoparticles are often agglomerated and may cover a big nanoparticle.

The big nanoparticles observed by TEM probably correspond to what was described as "nanoparticles" on SEM observation. The small nanoparticles most probably correspond to the basic unit of the rough nanometric film previously described.

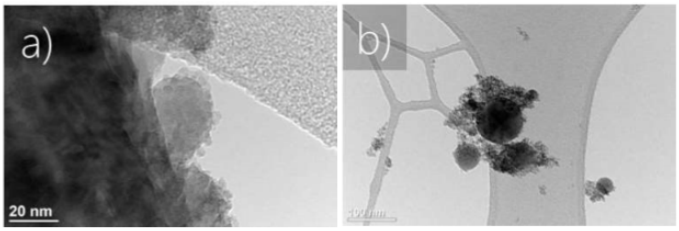


Figure 5 : a) Small nanoparticles agglomerated on the surface of a gypsum rod; b) Isolated big nanoparticles covered by a lace of small nanoparticles (TEM pictures); note: the grey network observed behind the nanoparticles corresponds to the carbon holey film.

The chemical composition of some nanoparticles was determined using EDX and/or EELS. We mostly looked for isolated nanoparticles to avoid the contribution of gypsum chemical components to their chemical composition. The localized isolated nanoparticles have probably detached from the gypsum rods or platelets when we rubbed the copper grid on the glass slide surface. Two types of particles were detected:

- Nanoparticles containing iron and oxygen
- Nanoparticles containing iron, oxygen and calcium.

The TEM image of figure 6 shows a big nanoparticle partially covered with an aggregate of small nanoparticles. The EFTEM maps of calcium, iron and oxygen clearly show that the

big nanoparticle contains iron, oxygen and calcium while the small nanoparticles contain iron and oxygen. The absence of calcium may be due to the fact that calcium is present in too low quantity to be detected. The absence of sulphur is most probable, as sulphur was not detected by EDX and it cannot be detected by the EFTEM set up because sulphur energy is too low for the electron energy loss spectrometer (GIF GATAN) we worked with. However as sulphur is very difficult to detect at the nanoscale we do not exclude the possibility of its presence.

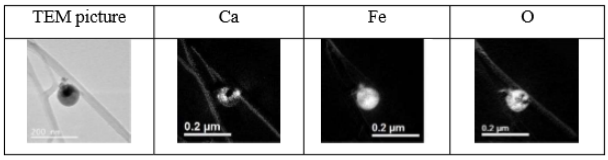


Figure 6: EFTEM cartography of an isolated big nanoparticle covered by an aggregate of small nanoparticles

4 Conclusion

In order to understand the laser-induced yellowing phenomenon, we have studied the ablated materials ejected during the laser irradiation of a model crust composed of gypsum and hematite. We used a multi-scale approach to link the colour to the morphology at a micro and nanoscale. The digital microscope permits to identify yellow gypsum crystals in the form of rods or platelets associated to red and black micro-particles interpreted as being respectively hematite and magnetite. SEM-EDX analysis enabled us to observe the surface of the ablated yellow gypsum rods or platelets at a sub-microscale. Those crystals are covered with isolated nanoparticles and a rough nanometric film both containing iron. TEM analyses show that in addition to the isolated nanoparticles observed with SEM, the presence of smaller nanoparticles measuring less than ten nanometres is ascertained. These smaller nanoparticles may correspond to the basic unit of the rough nanometric film observed with SEM but it has not been evidenced yet. Using TEM coupled with EDX, EELS and EFTEM techniques we have determined the chemical composition of the observed nanoparticles. The composition seems to depend on the size of the particle: the *"small"* nanoparticles measuring less than 10 nanometres contain iron and oxygen whereas the *"big"* nanoparticles measuring 20 to 100 nanometres contain iron, oxygen, calcium and possibly sulphur. The next step of the investigation on those neoformed nanophases is now to link these multi-scale observations with the yellow colour observed on the surface of gypsum rods, or in other words to find what type(s) of nanostructures are responsible of the yellow hue. Further study will undoubtedly reveal more information about the precise identification of the nanophases and their relation with the yellow colour. Understand the laser induced yellowing is a major challenge as it will help the laser manufacturers to build new cleaning lasers which will not discolour the stone and thus give the cleaning method a fresh start.

Acknowledgements

Many thanks to the SILLTEC company which is partly funding this PhD research.

References

Da Costa, A. R., 2002, Ultra-fast dehydration and reduction of iron oxides by infrared pulsed radiation, Scripta Materialia, 47, 327-330.

Délivré, J., 2003, Laser cleaning: Is there specific laser aesthetics?, Journal of Cultural Heritage, 4, 245-248.

De Oliveira, C., Vergès-Belmin, V., Demaille, D. & Bromblet, P., 2015, Lamp black and hematite contribution to laser yellowing: a study on technical gypsum samples, Studies in Conservation, online DOI:10.1179/2047058415Y.0000000003

Feely, J., Williams, S., Fowles, S., 2000, An initial study into the particulates emitted during the laser ablation of sulphation crusts, Journal of Cultural Heritage, 1, S65-68.

Gracia, M., Gavino, M., Vergès-Belmin, V., Hermosin, B., Nowik, W. & Saiz-Jimenez, C., 2005, Mössbauer and XRD Study of the Nd-YAG Laser Irradiation at 1.06 µm on Haematite Present in Model Samples, Proceedings of the Laser in the Conservation of Artworks Congress (LACONA V), Dickmann, K., Fotakis, C. and Asmus, J. F. (eds.), Osnabrueck, Germany, 341-346.

Klein, S., Fekrsanati, F., Hildenhagen, J., Dickmann, K., Uphoff, H., Marakis, Y. & Zafiropulos, V., 2001, Discoloration of Marble During Laser Cleaning by Nd:YAG Laser Wavelengths, Applied Surface Science, 171(3–4), 242–51.

Kusch, H.-G., Heinze, H., Wiedemann, G., 2003, Hazardous emissions and health risk during laser cleaning of natural stones, Journal of Cultural Heritage, 4, 38s-44s.

Pouli, P., Oujja, M., Castillejo, M., 2012, Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts : optimisation procedures and side effets, Applied Physics A : Materials Science & Processing, 106, 447-464.

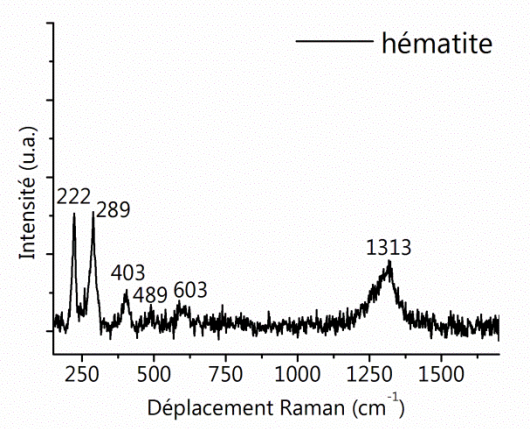
Potgieter-Vermaak, S.S., Godoi, R.H.M., Van Grieken, R., Potgieter, J.H., Oujja, M., Castillejo, M., 2005, Micro-structural characterization of black crust and laser cleaning of building stones by micro-RAMAN and SEM techniques, Spectrochimica Acta Part A, 61, 2460-2467.

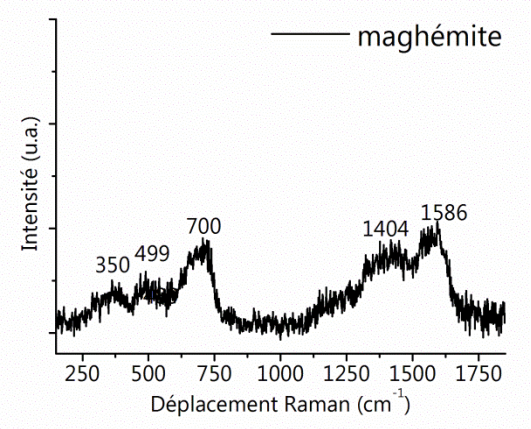
Ruffolo, S., Comite, V., La Russa, M., Belfiore, C., Barca, D., Bonazza, A., Crisci, G., Pezzino, A., Sabbioni, C., 2014, An analysis of the black crusts from the Seville Cathedral: A challenge to deepen the understanding of the relationship among microstructure, microchemical features and pollution sources, Science of the Total Environment, 502, 157-166.

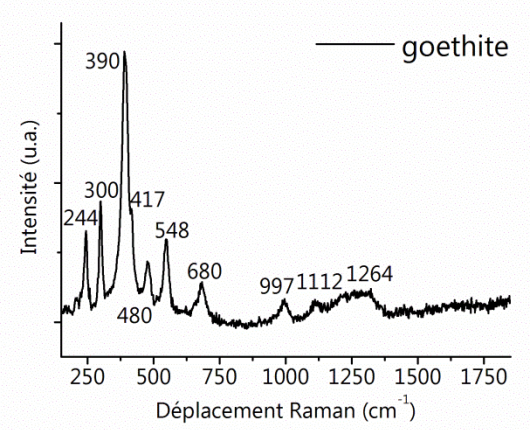
Vergès-Belmin, V., Wiedemann, G., Weber, L., Cooper, M., Crump, D., Gouerne, R., 2003, A review of health hazards linked to the use of lasers for stone cleaning, Journal of Cultural Heritage, 4, 33s-37s.

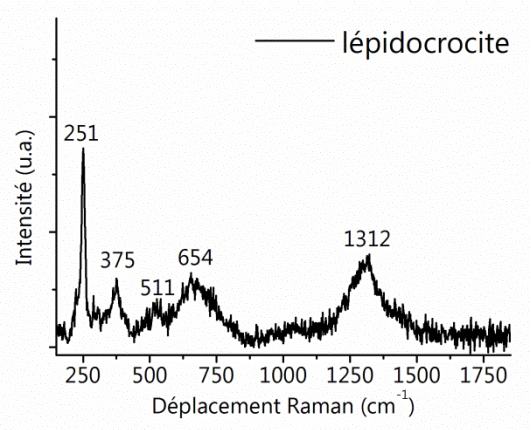
Vergès-Belmin, V., De Oliveira, C., Rolland, O., 2014, Investigations on yellowing as an effect of laser cleaning at Chartres Cathedral, France, Proceedings of the ICOM-CC 17th Triennial Conference, Bridgland, J. (eds.), Melbourne, art. 1703.

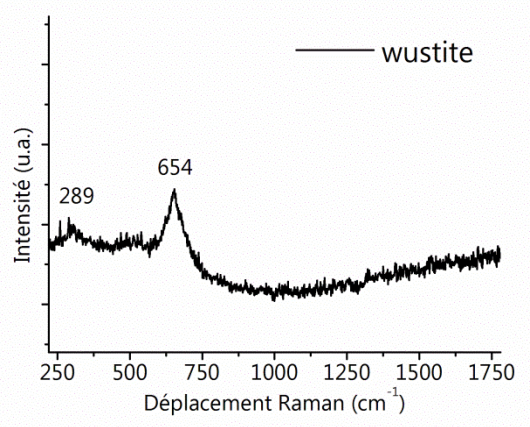
Annexe n°7 : Spectres Raman d'oxydes de fer de référence

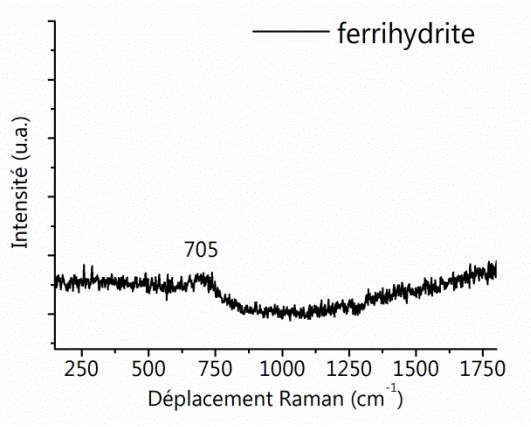






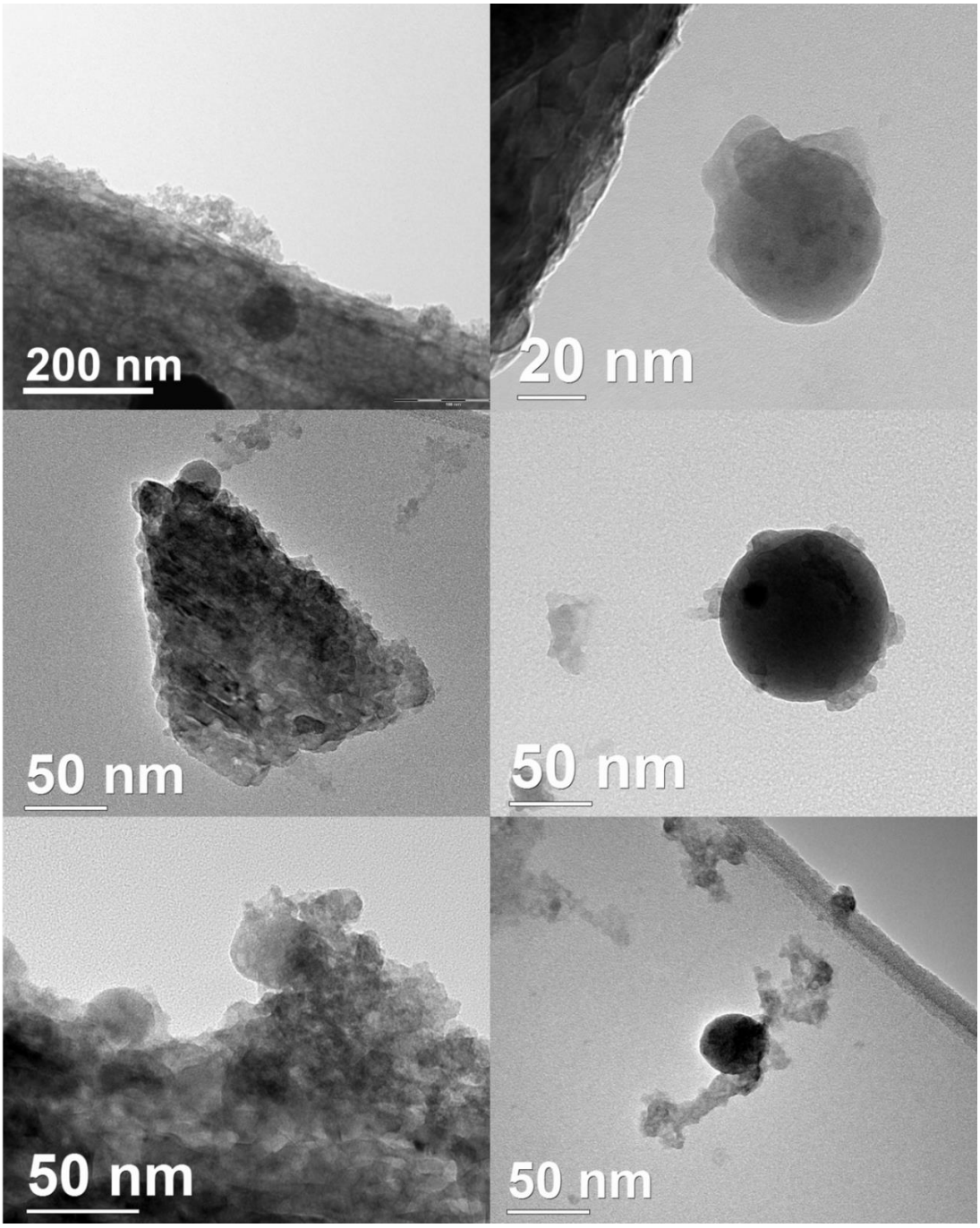






Annexe n°8 : Images MET de la surface irradiée (croûte modèle)

Nanostructures (nano-sphères et nano-résidus) observées sur la surface après irradiation d'une croûte modèle à 30% d'hématite ; à gauche : nanostructures sur particules de gypse ; à droite : nanostructures isolées (images TEM-BF).



Annexe n°9 : Article en cours de publication dans « Laser for the Conservation of Artworks XI : Proceedings of LACONA XI »

Lasers in the Conservation of Artworks XI,
Proceedings of LACONA XI, P. Targowski et al. (Eds),
NCU Press Torun 2017, DOI: XXXXX

Laser yellowing effect: study of the nanophases created by laser irradiation of synthetic black crusts using transmission electron microscopy (TEM) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy

Marie Godet*[,1,2,3], Véronique Vergès-Belmin[1], Christine Andraud[2], Mandana Saheb[4], Judith Monnier[5], Eric Leroy[5], Julie Bourgon[5], Laurent Binet[6]

[1] Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (CRC-LRMH USR 3224), 29 rue de Paris 77420 Champs-sur-Marne, France
[2] Centre de Recherche et Conservation des Collections (CRC-CRCC USR 3224), 36 rue Geoffroy-Saint-Hilaire – CP 21, 75005 Paris, France
[3] SILLTEC, Domaine Technologique de Saclay, 4 rue René Razel, 91400 Saclay, France
[4] Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, UMR CNRS 7583) Université Paris-Est Créteil and Université Paris-Diderot, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France
[5] Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE, UMR 7182 CNRS-UPEC), Université Paris-Est, 2/8, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France
[6] Institut de Recherche de Chimie ParisTech (IRCP), 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France
* Corresponding author: msgodet@gmail.com

Abstract
Nd:YAG Q-Switched laser cleaning at 1064 nm can sometimes lead to a more yellow appearance of the stone surface in comparison with other cleaning techniques. The yellow hue can originate from different contributions among which the presence of nano-sized residues generated by the laser interaction with the surface materials to be eliminated. In this study, the nature of such residues has been investigated. The analyzed materials are (i) particles collected from a pure gypsum reference plate; (ii) a synthetic crust, composed of 80 $_{wt}$% natural black crust and 20 $_{wt}$% synthetic gypsum; (iii) particles ejected from the synthetic crust during laser irradiation. Optical, scanning electron and transmission electron microscopies were used to link color changes at the macro-scale to morphology changes at the submicron- and nano-scales. Chemical composition was also obtained at the nano-scale using TEM coupled with energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. This multi-scale approach was combined with electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) analysis at low and room temperatures to examine the possible presence of iron-containing species presenting particular magnetic properties in the sample before and after irradiation. Under laser irradiation, both the crust sample and the ejected gypsum particles take a yellow color. This color shift can be linked with morphology changes occurring at the nano-scale: gypsum crystals from the reference plate show a smooth surface, while those coming from the synthetic black crust are, after irradiation, covered by many spherical nanoparticles and a rough nano-layer ranging from less than 20 nm to more than 100

nm. TEM-EDX analysis reveals that the two types of nanostructures have a chemical composition very similar to that of iron-rich coal fly-ashes called magnetospheres or ferrospheres. It is suggested that laser irradiation induces a transformation of micrometric size fly-ashes present in the black crust into different types of nanostructures having a chemical composition similar to the one of ferrospheres. EPR analysis demonstrates the presence of ferri-ferro-superparamagnetic species both before and after irradiation, thus indicating that nanosized magnetic iron compounds probably corresponding to magnetite or maghemite oxides are present in the black crust, most probably crystallized on the surface or within the fly-ashes microparticles. This study brings to light the contribution of fly-ashes to the laser induced yellowing process.

Keywords: laser, cleaning, black crust, yellowing, fly-ashes, TEM, EPR

1. Introduction

Monuments or sculptures generally get a quite different appearance when cleaned by microsandblasting, water based chemicals or Nd:YAG Q-switched laser at 1064nm. The laser-cleaned objects have generally a darker and sometimes a more yellow appearance. A significant number of investigations have been performed to date on the topic [1]: it is now admitted that the phenomenon may be linked to several causes, among others an unveiling of strongly colored surfaces hidden by black surface layers [2]. Another hypothesis raised in the 2000's links the specific color to the presence of nanometer-size particles [3]. These particles clearly originate from the transformation of phases present in the black crust itself, and this would maybe explain why the laser-linked yellowing phenomenon is not ubiquitous, as the composition of black crusts may substantially change from one place to another.

Furthermore, several causes of yellowing may accumulate in some cases: Vergès-Belmin et al. [4] links for instance the strong yellow color of sculptures at Chartres Cathedral, both to the preservation of a past colored surface treatment and the presence over it of a very shallow layer linked to the laser-substrate interaction, and impossible to put in evidence by ordinary investigation tools such as optical microscopy and SEM-EDX.

The black crust contribution to the yellowing process has been recently further investigated by De Oliveira et al. [5]. Diffuse reflectance spectroscopy coupled with Raman analyses were performed on synthetic black crusts elaborated with powdery deposits originating from the Saint-Denis basilica in France. This monument dates back from the 13th century and is located close to Paris, in an area badly impacted by industrial pollution during the 19–20th centuries. The analytical results suggest that the yellow appearance obtained upon laser irradiation is linked to the preservation of goethite (α-FeOOH) or the formation of a mineral having a similar spectral signature in the visible range.

Although this study and those produced previously by different authors [3, 6–8] have established some major clues about the black crust contribution to the yellowing phenomenon, the exact nature of the material generated by laser treatment of black crust and contributing to the yellow color is still unknown. Indeed, the neo-formed objects are present in a very low amount – below the detection threshold of many analytical tools – and are nano-sized: they require, to be characterized, the use of a specific and adequate analytical protocol.

In this study, we follow a previously published methodology [9] to examine the morphology and the chemical composition of the neo-formed objects produced by irradiation of a synthetic black crust. The strategy consists in a multi-scale approach. Optical microscopy (OM) imaging is first performed to characterize the color of the sample at the macro-scale. Scanning electron microscope (SEM) imaging is carried out in a second step to study the morphology at the submicron-scale and eventually transmission electron microscopy (TEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis is performed to obtain morphology information at the nano-scale in addition to chemical characterization. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy helps to identify the unknown material by giving information on the nature and size of some components of the black crust presenting particular magnetic properties.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Synthetic crusts are elaborated following the same procedure as the one described in De Oliveira et al. [8] but using a natural black crust collected at the Saint-Denis Basilica instead of hematite. The natural crust is a coherent, black, 5–10 mm thick material. It has a framboidal shape and was collected in 2001 in an area of the monument protected from the rain, and situated ca. 30meters high from the ground. Its composition is presented in the Table 1 (De Oliveira et al. [5]).

Sample preparation

Crust fragments are first crushed into powder and sieved through a 100 µm sieve before being mixed with calcium sulphate hemihydrate $CaSO_4.0.5H_2O$ (ALDRICH 97%) in the proportions 80 : 20 $_{wt}$% (natural crust: hemihydrate). A gypsum plate is then prepared from a mixture of hemihydrate and water poured on a 76 × 26 mm² glass slide. The dry mixture hemihydrate/black crust is sprinkled over the fresh and still wet plate through a coarse-meshed sieve (about 1 mm). The remaining water in the plate will lead to the crystallization of a coherent black gypsum crust the microstructure of which is very close to real one: a gypsum crystals matrix embedding diverse particles, with an irregular surface and a dark grey color. The crust is then left to dry for 24 hours. Apart from its microstructure, this type of sample is interesting because all the contributions from the substrate (natural stone possibly covered by colored layers) – to the laser yellowing effect are avoided.

Laser irradiation

The crust samples are then irradiated with a Nd:YAG laser (BM industries). The irradiation conditions have been chosen because

Table 1. Saint-Denis Basilica black crust chemical composition

C* ($_{wt}$%)	N* ($_{wt}$%)	S* ($_{wt}$%)	Fe** ($_{wt}$%)	CO^{3-}*** ($_{wt}$%)
2.96	<0.01	10.83	0.74	<1

* C–H–N–S elementary analyses, ** inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), *** differential thermal and thermogravimetric analyses coupled with mass spectroscopy (DTA-TGA-MS)

they are similar to those used by conservators. The laser is operating at a wavelength of 1064 nm and produces discrete pulses of laser energy up to 0.4 J with a pulse length of 15×10^{-9} seconds (15 ns). The pulse is delivered using an articulated mirrored arm and a handpiece equipped with a 70 cm focal converging lens. The fluence used is slowly increasing from 0.2 to 1 J.cm^2 during the treatment with a frequency of 10 Hz and a duration of irradiation of three minutes per cm^2. In other words, about 1800 pulses per square centimeter are used to clean the samples. The surface of the samples is water sprayed once before irradiation, once after 1 min 30 s and once again after 2 min 45 s. Each spray corresponds to 80 mg of water over ca 7.5 cm^2 (approx. 0.01 g/cm^2). The ablated particles are collected both on a clean glass slide (76 × 26 mm) and on a round adhesive carbon tab (diameter: 6 mm) disposed vertically and close to the samples. The slide and the carbon tab are then stored in an airtight box to prevent contamination.

In order to have a reference material, a white synthetic gypsum plate 76 × 26 mm^2 is elaborated and its surface is gently scraped using a scalpel to collect a little amount of reference gypsum particles which are put on a carbon tape for analysis.

2.2. Methods

The morphology and color of the crusts before and after irradiation as well as the ablated particulate materials have first been observed with a Digital Microscope 3D VHX-5000 from KEYENCE Corporation.

Scanning electron microscopy (SEM) is then used to study the morphology of the ablated particles at a micron- and submicron-scale. The SEM observation is performed with a SEM-FEG MERLIN at 15 kV. The adhesive carbon tabs covered by ablated particles or reference ones are metalized with 4 nm of palladium/platinum and then put directly into the microscope.

Transmission electron microscopy (TEM) analysis is finally used to identify the morphology and the chemical composition of the ablated particles at a nano-scale. TEM analysis is performed at 200 kV with a FEI TECNAI F20 equipped with a STEM device fitted to an EDX spectrometer EDAX R-TEM Sapphire. The EDX capability is used to determine the chemical compositions of the particles. The samples are prepared by rubbing gently the surface of the glass slide with a copper grid covered with a holey amorphous carbon film. As gypsum is a beam sensitive material a cooler sample holder is being used at liquid nitrogen temperature (−172°C) in order to limit the sample degradation during the analysis.

Electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) is used to study the possible presence of paramagnetic defects or ferro/ferri-magnetic materials in the sample before and after irradiation. Pure synthetic gypsum powder has also been analyzed to serve as a reference. The analyses were conducted at two temperatures: ambient (RT) and low (10 K) to seek for superparamagnetic effect and thus highlight the presence of superparamagnetic species in the samples. EPR is performed on a Bruker ELEXSYS E500 spectrometer working at X band (9.4 GHz) and equipped with a SHQ resonator. A 100 kHz modulation of the magnetic field was used for lock-in detection so that the EPR signal appears as absorption derivatives with respect to the magnetic field. A few milligrams of bulk sample are necessary for the analysis. The EPR spectra are normalized to the mass of the samples.

3. Results

3.1. Optical microscope

During laser irradiation the surface of the crust sample becomes yellow and a lot of particles are ablated and get on the glass slide.

In the following paragraphs, we will first describe the natural crust sample itself and then the ablated particles.

The crust

Before irradiation, various micro-sized particles entrapped in a matrix of white or transparent crystals that we interpret as being gypsum are observed on the crust surface (see Fig. 1). These micro-particles are black to yellow and red ochre colored, shapes either rod-like, angular, round or botryoidal and sizes ranging from less than 10 µm to more than 50 µm. The size of the gypsum crystals ranges from a few microns to a few hundred microns with a form of rods, platelets or more irregular sub angular aggregates.

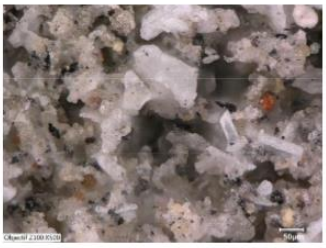


Fig. 1. Optical micrograph of a synthetic black crust before irradiation.

After laser irradiation, a strong yellow discoloration is noticed on the crust surface (see Fig. 2). A large proportion of it has been ablated and the remaining material shows a clearly yellow color. The same micro-sized particles as those described before irradiation are still visible but in a smaller amount.

Fig. 2. Optical micrograph of a synthetic black crust after irradiation.

The ablated particles

The reference gypsum crystals take on the form of white transparent rods or platelets ranging from less than 10 microns to more than a few hundred microns; they often form irregular aggregates measuring a few tens to a few hundred of microns (see Fig. 3).

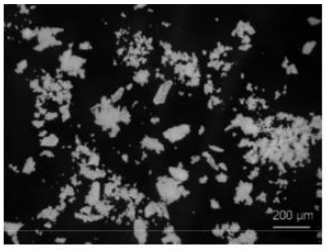


Fig. 3. Optical micrograph of gypsum crystals originating from a synthetic white gypsum plate.

The observation of the laser ablated particles reveals the presence of gypsum crystals having the same yellow color and the same sizes and shapes as the ones of the

crust they originate from. We can also notice the presence of the same various micro-sized particles as the ones already observed in the natural crust, before and after irradiation (see Fig. 4 and Fig. 5). Though the shapes and sizes of these ablated crystals are similar to the ones of pure gypsum crystals, the color is not the same as we observe yellow ablated crystals whereas the pure crystals are white.

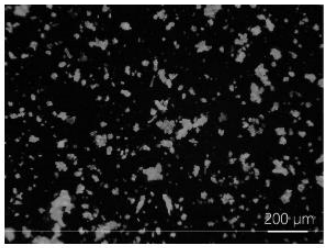


Fig. 4. Optical micrograph of ablated particles during irradiation of synthetic black crust.

Fig. 5. Optical micrograph of ablated yellow gypsum crystals aggregate and various colored microparticles.

3.2. Scanning electron microscopy

SEM observation was conducted on non-irradiated reference gypsum crystals (see Fig.6) and on the ablated particles (see Fig. 7) in order to determine the morphology differences induced by laser irradiation at the submicron-scale.

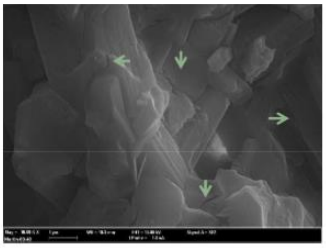


Fig. 6. SEM-SE picture of non-irradiated reference gypsum crystals; green arrow: cracks induced by the electron beam.

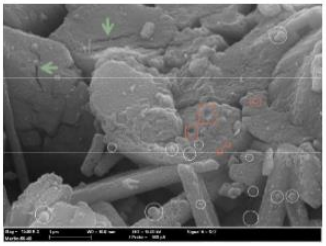


Fig. 7. SEM-SE picture of ablated gypsum crystals after laser irradiation; white circle: spherical nanoparticles; red square: nano-cavities; green arrow: cracks.

Non-irradiated reference gypsum crystals

The reference gypsum crystals take on the form of smooth rods and platelets entangled together. Their size is a few microns. The cracks observed in some of those crystals are an artifact induced by the electron beam.

The irradiated ablated particles

After laser irradiation, the surface of the ablated crystals looks significantly different:

the crystals appear covered by spherical nanoparticles (see Fig. 7) presenting a huge range of sizes from less than a few tens of nanometers to a few hundred nanometers. In addition, the surface of the crystals is not smooth as the reference one but it presents a rough nano-layer. Nano-cavities can be observed at the surface of some crystals. Micro-cavities have also been observed in other areas. The cracks observed in some crystals are again an artifact induced by the beam.

3.3. Transmission electron microscopy

TEM analysis was conducted to explore the morphology of the ablated crystals at the nano-scale. Gypsum crystals are irregularly covered by spherical nanoparticles of various sizes ranging from less than 10 nm to more than 200 nm. A large part of the gypsum crystals presents an irregular surface at the nanoscale (see Fig. 8 and Fig. 9).

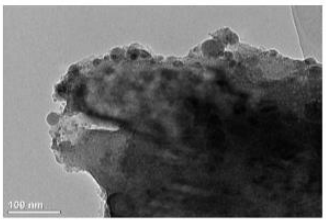


Fig. 8. TEM-BF picture of a surface of an ablated gypsum crystal presenting a rough nanolayer and covered by nanoparticles.

A large amount of isolated nano-spheres is also found on the copper grid. They have probably been detached from the gypsum rods or platelets when we rubbed the copper grid on the glass slide surface. Some nano-spheres show a porous morphology with nano-pores measuring less than 50 nm (see Fig. 10).

The chemical composition of the nano-structures of interest was determined using EDX. All the nanoparticles present similar

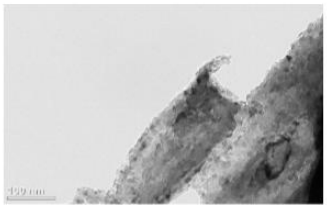


Fig. 9. TEM-BF picture of a surface of an ablated gypsum crystal presenting a rough nanolayer.

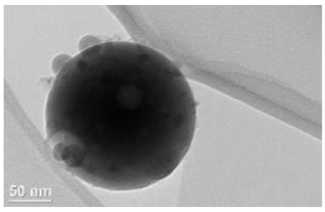


Fig. 10. TEM-BF picture of an isolated and porous nanosphere covered by smaller nanospheres.

compositions with different proportions of each element: a majority of oxygen, silicon, aluminum and iron, and various small amounts of magnesium, potassium, titanium, calcium, sulfur, phosphorus. The rough nano-layer has the same chemical composition (see Tab. 2).

Table 2. Chemical composition of the nanostructures observed on the ablated crystals after irradiation

Major elements	O, Al, Si, Fe, sometimes Ca
Minor elements	Mg, K, Ti, Ca, S, P

3.4. Electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR)

Electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) has been conducted to study the possible presence of paramagnetic defects or ferro/ferri-magnetic materials in the black crust before and after irradiation. The reference gypsum has no EPR signal meaning that there are no paramagnetic defects or ferro/ferri-magnetic materials in the gypsum crystals.

At 10K, the intensity of the resonance at g = 2.006 corresponding to the carbonaceous matter species is much higher than at RT. We note the apparition of a resonance at g = 4.27, assigned to isolated Fe^{3+} in low symmetry sites. The resonance line at g = 2.16 has become larger due to the temperature change. In addition, we can notice a shift of this line towards low magnetic field values (see Fig. 12). This broadening and shift of the resonance are characteristic of ferri/ferro-superparamagnetic materials [12].

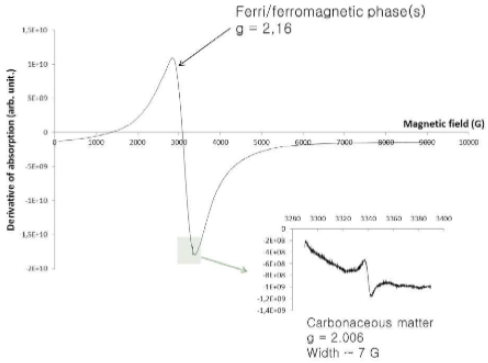


Fig. 11. EPR spectrum of the non-irradiated synthetic black crust at Room Temperature (RT).

Before laser irradiation, we can notice the presence of two main lines on the room temperature EPR spectra of black crust at g = 2.16 and g = 2.006 (see Fig. 11). The first consists of a large resonance line given by the presence of ferri/ferromagnetic material corresponding to Fe^{3+} ions disposed in randomly oriented iron oxides such as magnetite–maghemite particles [10]. The second line at g = 2.006 has a width of about 7 G and thus it highlights the presence of carbonaceous matter within the black crust [11].

After laser irradiation, the EPR spectrum at RT shows one main line at g = 2.18 corresponding to the presence of ferri/ferromagnetic material. The intensity of the resonance is lower than the one of the non-irradiated black crust meaning that there is a lower amount of the ferri/ferromagnetic material after laser treatment. The resonance at g = 2.006 linked with the presence of carbonaceous matter is no longer visible (see Fig. 13).

At 10K, we notice the resonance at g = 4.27 corresponding to isolated Fe^{3+} in low

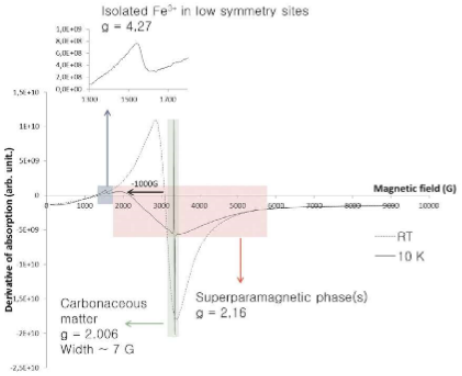


Fig. 12. EPR spectra of the non-irradiated synthetic black crust at RT and 10K.

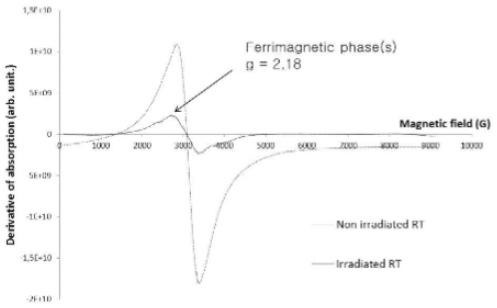


Fig. 13. EPR spectra of the irradiated synthetic black crust at RT (in comparison with non-irradiated black crust).

symmetry sites, as already seen for the non-irradiated black crust. The resonance line at g = 2.18 has also become larger due to the temperature change and we can notice a shift of the line towards low magnetic field values. This broadening and shift of the resonance ascertain the presence of ferri/ferro-superparamagnetic material within the laser irradiated natural crust. One other line is apparent at g = 2.006 corresponding to carbonaceous matter already described in the non-irradiated crust (see Fig. 14).

If we compare the non-irradiated black crust to its irradiated counterpart at 10K, we can see that the intensities of the resonances corresponding to the ferri/ferromagnetic

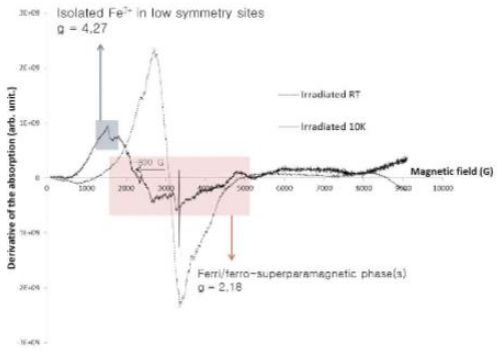


Fig. 14. EPR spectra of the irradiated synthetic black crust at RT and 10 K.

phases (g = 2.18) and to the carbonaceous matter (g = 2.006) have decreased significantly during irradiation (see Fig. 15).

In conclusion, EPR analysis has highlighted the presence of superparamagnetic iron oxides, Fe^{3+} ion in low symmetry sites and carbonaceous matter in Saint-Denis black crust. After laser irradiation, all three are still present but in lower quantities.

4. Discussion

Particles such as those found in the Saint-Denis crust are commonly found in black crusts and have been extensively studied [13–20]: fly-ashes, iron oxides, organic materials, carbonaceous particles, clay minerals, oxalates etc. may all be part of a black crust. Iron compounds are of par-

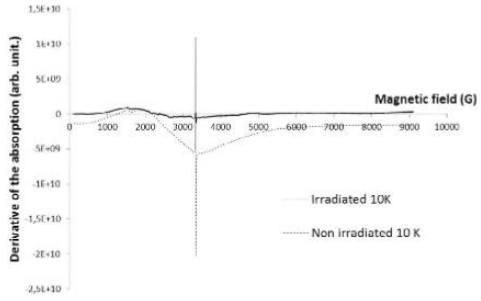


Fig. 15. EPR spectra of the irradiated synthetic black crust at 10 K (in comparison with non-irradiated black crust).

ticular interest as they are known to strongly react with the laser beam [21]. They were found to be present in black crusts in the form of hematite α-Fe_2O_3 [5,22], goethite α-FeOOH [5], magnetite Fe_3O_4 [23], ferrihydrite α-$Fe_2O_3.1.8H_2O$ and jarosite $KFe_3(SO_4)(OH)_6$ [24]. In black crusts, iron is always less than a few weight percent [20,25,26], and in our case, the iron oxide content is 0.74 $_{wt}$% [5]. The EPR analysis performed in this study confirms the presence of iron in the Saint Denis crust. It also reveals the existence of isolated Fe^{3+} in low symmetry sites in addition to ferri or ferro-superparamagnetic species that we interpret as nano-sized – usually smaller than 50 nm according to Griscom et al. [10] – magnetite Fe_3O_4 and/or maghemite γ-Fe_2O_3. These results are in line with a Mössbauer study by Steger [23] showing that the iron contained in a black crust is partly localized in particles of magnetite Fe_3O_4 and partly in a poorly crystallized Fe^{3+} mineral.

Once the synthetic black crust is irradiated, optical microscopy reveals that the gypsum crystals either at the surface of the crust or ejected from it have turned from white to yellow. This color shift can be correlated with morphology changes observed by SEM on the laser ablated particles: gypsum crystals from the reference plate show a smooth surface, while those coming from the synthetic black crust are, after irradiation, covered by spherical nanoparticles and a rough nano-layer. These observations are very similar to those already made on laser irradiated model crust samples [3, 8, 9]. Actually, the first studies on the interactions between the laser beam and black crust have begun with simplified model crust samples as natural black crusts were considered as too heterogeneous and complex. In their study on laser yellowing, Klein et al. [3] detected spherical nanoparticles after laser irradiation at the surface of a ternary model crust containing hematite α-Fe_2O_3, graphite and gypsum. More recent studies focused on binary model crusts containing only hematite α-Fe_2O_3 and gypsum have put in evidence that both the model crusts substrate and the laser ablated material were covered, after irradiation, by spherical nanoparticles and by a rough nano-layer [8, 9]. The laser irradiation thus appears to have an analogous effect on the morphology – a nano-structuration of the gypsum crystals surface – whether the crystals come from a model or from a natural crust.

TEM-EDX was used in this study, both to image the ablated material at the nano-scale and to analyze its chemical composition on an area of a few nanometers. It is to be noticed that the extremely small size of the neo-formed phases on our samples would not have allowed a proper SEM-EDX analysis, since the interaction volume of the electron probe is in the micrometer range for this technique. TEM imaging confirms the presence of spherical nanoparticles of various sizes, and of a rough nano-layer or nano-residues which can be observed on the surface of several gypsum crystals. TEM-EDX analysis reveals that all the nanostructures predominantly contain O, Si, Al, Fe and little amounts of Mg, K, Ti, Ca, S, P etc. This composition is very similar to the one of glassy fly-ashes originating from coal combustion plants [13, 14, 17, 27, 28], being described as 2–40 μm glassy aluminosilicate spheres containing Mg, Fe, Ti, K as other elements [19, 27]. More specifically, the nanostructures of interest in the present study have a composition close to that of the so-called magnetospheres or ferrospheres, a particular type of coal fly ashes which are magnetic and enriched in iron [29].

An important point to note at this stage is that fly-ashes are essentially defined as micro-sized particles [30]. Seames [31] and Buhre et al. [32] have shown that the PM1 ultra fine fraction of fly-ashes – measuring less than 1 μm diameter – represents less than 1 $_{wt}$% of the total amount of ashes generated by the coal combustion. Yet the TEM analysis we conducted reveals the presence of a large amount of nano-sized fly-ashes covering the ablated gypsum particles. These nanoparticles may have been generated by the interaction between the laser beam and the micrometer-sized fly-ashes present in the black crust before irradiation. This hypothesis is supported by the SEM observation of round cavities at the surface of the gypsum crystals. These micro- and nano-cavities may be the result of the interaction of fly-ashes with the laser beam. A characterization of the natural crust at the nano-scale would thus be useful to check if nanometric fly-ashes type particles are already present before irradiation.

Anyhow, this is the first time that a link between the yellowing phenomenon and the fly-ashes present in black crusts is highlighted. It is not that surprising as fly-ashes contain iron species which are known to contribute to the yellowing effect. Our results also show that the laser-generated nanostructures have a different chemical composition if the irradiated material is mainly a real black crust material as in the present study, or is a model composed of a mixture of hematite and gypsum as in former studies [9]. In the case of model crusts, the nanostructures are found to contain O, Fe, Ca, S in various proportions whereas for the synthetic black crust, the nanostructures predominantly contain Si, Al, O, Fe.

This seems to indicate that the phases generated during laser irradiation are different depending on if the irradiated material contains iron oxides or fly-ashes. However, in both cases a yellow color is produced at the macro-scale.

5. Conclusion

A specific multi-scale analytical methodology has enabled us to reveal for the first time the presence of two types of nanostructures at the surface of laser ablated yellow gypsum crystals – nanospheres and a rough nanolayer – the composition of which is very similar to that of iron rich coal fly-ashes (the so-called magnetospheres or ferrospheres) present in black crusts before irradiation. Our results suggest that laser irradiation induces a transformation of micro-sized fly ashes into nanostructures, having the same chemical composition.

EPR analysis demonstrates the presence of nano-sized magnetic iron compounds (< 50 nm) probably corresponding to magnetite or maghemite in the black crust, the same species being also present – in a lower amount – after irradiation. Such phases would play a key role in the reactivity of fly ashes to laser irradiation, as these species are known to strongly absorb the laser at 1064 nm.

In any event, it is the first time that a contribution from fly-ashes to the laser yellowing effect is highlighted, opening the door for future investigations. De facto further study is currently conducted on new model crusts containing only fly-ashes and gypsum.

References

[1] P. Pouli, M. Oujja, M. Castillejo, "Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimisation procedures and side effects", Applied Physics A., **106** (2012) 447–464, DOI: 10.1007/s00339-011-6696-2.

[2] V. Vergès-Belmin, C. Dignard, "Laser yellowing: myth or reality?", Journal of Cultural Heritage, **4** (2003) 238–244.

[3] S. Klein, F. Fekrsanati, J. Hildenhagen, K. Dickmann, H. Uphoff, Y. Marakis, V. Zafiropulos, "Discoloration of marble during laser cleaning by Nd:YAG laser wavelengths", Applied Surface Science, **171** (2001) 242–251.

[4] V. Vergès-Belmin, C. De Oliveira, O. Rolland, "Investigations on yellowing as an effect of laser cleaning at Chartres Cathedral, France", in: *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints*, J. Bridgland, Melbourne, 2014.

[5] C. De Oliveira, V. Vergès-Belmin, J. Lafait, M. Swider, C. Andraud, A. Tournié, L. Galoisy, "Contribution of goethite to laser-induced stone yellowing", Applied Physics A., **122** (2016), DOI: 10.1007/s00339-016-9818-z.

[6] M. Gavino, B. Hermosin, V. Vergès-Belmin, W. Nowik, C. Saiz-Jimenez, "New insights on the chemical nature of stone yellowing produced after laser cleaning", in: *Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-Analysis*, Van Grieken & Janssens, Antwerp, 2005: pp. 149–157.

[7] P. Pouli, C. Fotakis, B. Hermosin, C. Saiz-Jimenez, C. Domingo, M. Oujja, M. Castillejo, "The laser-induced discoloration of stonework; a comparative study on its origins and remedies", Spectrochimica Acta Part A., **71** (2008) 932–945.

[8] C. De Oliveira, V. Vergès-Belmin, D. Demaille, P. Bromblet, "Lamp black and hematite contribution to laser yellowing: A study on technical gypsum samples", Studies in Conservation, (2015), DOI: 10.1179/2047058415Y.0000000003.

[9] M. Godet, V. Vergès-Belmin, C. Andraud, M. Saheb, J. Monnier, E. Leroy, J. Bourgon, "Laser yellowing of hematite-gypsum mixtures: a multi scale characterization", in: Science and Art: A Future for Stone, John Hughes & Howind Torsten, Paisley 2016, pp. 785–792.

[10] D.L. Griscom, "Ferromagnetic resonance of precipitated phases in natural glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, **67** (1984) 81–118.

[11] A. Barbon, M. Brustolon, "An EPR study on Nanographites", Applied Magnetic Resonance, **42** (2012) 197-210, DOI: 10.1007/s00723-011-0285-6.

[12] R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, C. Estournès, "Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxides nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **234** (2001) 535–544.

[13] M. Del Monte, C. Sabbioni, O. Vittori, "Airborne carbon particles and marble deterioration", Atmospheric Environment, **15** (1981) 645–652.

[14] C. Sabbioni, "Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers", The Science of the Total Environment, **167** (1995) 49–55.

[15] A.G. Nord, A. Svardh, K. Tronner, "Air pollution levels reflected in deposits on building stone", Atmospheric Environment, **28** (1994) 2615–2622.

[16] C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, "Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation", The Science of the Total Environment, **187** (1996) 79–91.

[17] P. Ausset, M. Del Monte, R. Lefèvre, "Embryonic sulphated black crusts on carbonate rocks in atmospheric simulation chamber and in the field: role of carbonaceous fly-ash", Atmospheric Environment, **33** (1999) 1525–1534.

[18] A. Bonazza, C. Sabbioni, N. Ghedini, "Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling on European built heritage", Atmospheric Environment, **39** (2005) 2607–2618.

[19] M. Urosevic, A. Yebra-Rodriguez, E. Sebastian, C. Cardell, "Black soiling of an architectural limestone during two-year term exposure to urban air in the city of Granada (Spain)", The Science of the Total Environment, **414** (2012) 564–575, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.028.

[20] S.A. Ruffolo, V. Comite, M.F. La Russa, C.M. Belfiore, D. Barca, A. Bonazza, G.M. Crisci, A. Pezzino, C. Sabbioni, "An analysis of the black crusts from the Seville Cathedral: A challenge to deepen the understanding of the relationships among microstructure, microchemical features and pollution sources", Science of the Total Environment, **502** (2015) 157–166, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.09.023.

[21] S. Siano, F. Fabiani, R. Pini, R. Salimbeni, M. Giamello, G. Sabatini, "Determination of damage thresholds to prevent side effects in laser cleaning of pliocene sandstone of Siena", Journal of Cultural Heritage, **1** (2000) 47–53.

[22] S.S. Potgieter-Vermaak, R.H.M. Godoi, R.V. Grieken, J.H. Potgieter, M. Oujja, M. Castillejo, "Micro-structural characterization of black crust and laser cleaning of building stones by micro-Raman and SEM techniques", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **61** (2005) 2460–2467, DOI: 10.1016/j.saa.2004.09.010.

[23] W.E. Steger, H. Mehner, "The Iron in Black Weathering Crusts on Saxonian Sandstones Investigated by Mössbauer Spectroscopy", Studies in Conservation, **43** (1998) 49, DOI: 10.2307/1506636.

[24] A.G. Nord, T. Ericsson, "Chemical analysis of the black layers on building stone", Studies in Conservation, **38** (1993) 25–35.

[25] V. Fassina, L. Lazzarini, G. Biscontin, "Effects of atmospheric pollutants on the composition of black crust deposited on venetian marbles and stones", in: *Athens*, 1976, pp. 201–210.

[26] P. Maravelaki-Kalaitzaki, "Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin", Analytica Chimica Acta, **532** (2005) 187–198, DOI: 10.1016/j.aca.2004.10.065.

[27] P. Ausset, F. Bannery, M. Del Monte, R. Lefèvre, "Recording of pre-industrial atmospheric environment by ancient crusts on stone monuments", Atmospheric Environment, **32** (1998) 2859–2863.

[28] K. Desboeufs, A. Sofikitis, R. Losno, J.-L. Colin, P. Ausset, "Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter", Chemosphere, **58** (2005) 195–203.

[29] R.J. Lauf, "Characterization of the mineralogy and microchemistry of fly ash", Nuclear and Chemical Waste Management, **5** (1985) 231–236.

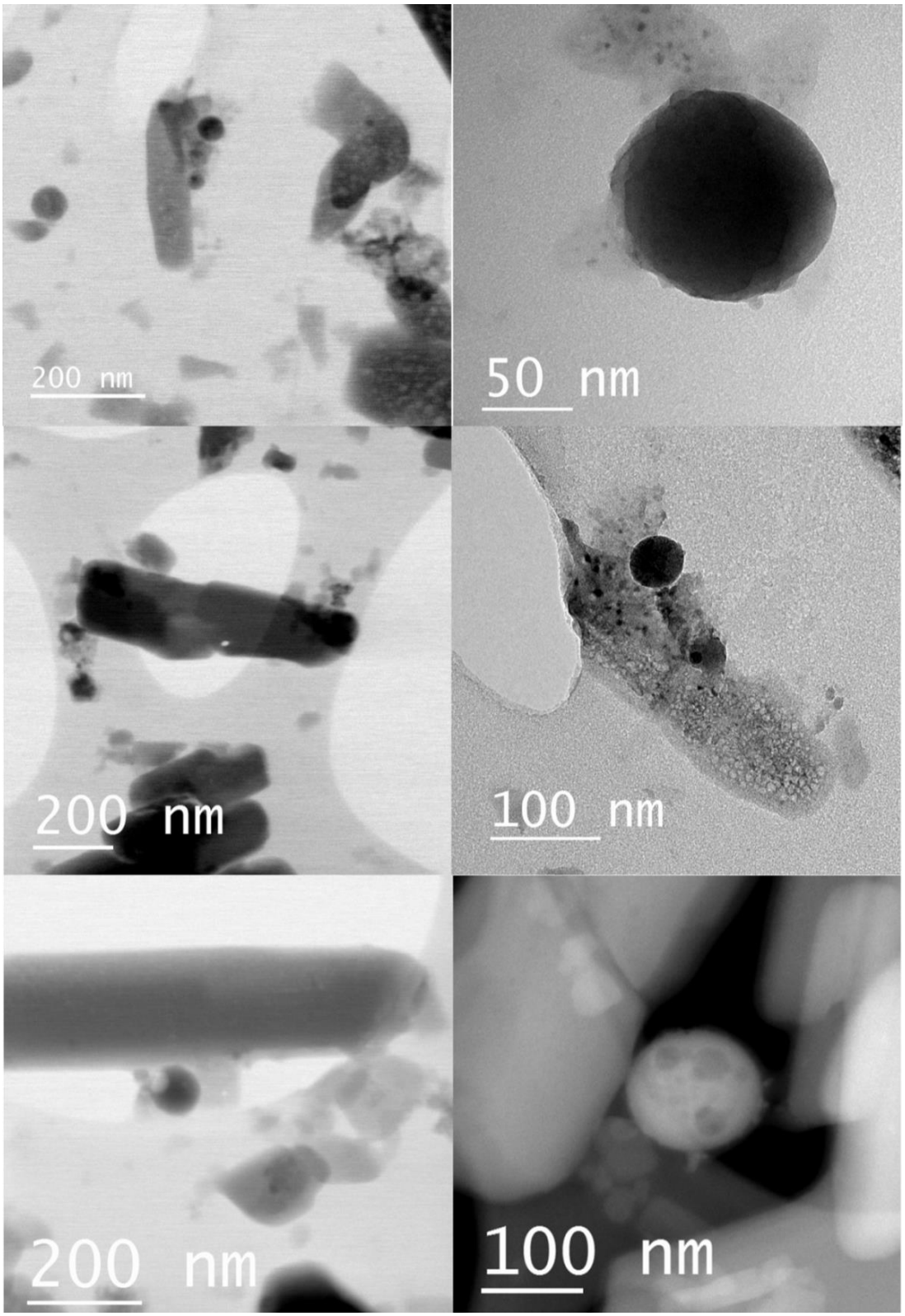
[30] Q. Xue, S. Lu, "Microstructure of ferrospheres in fly ashes: SEM, EDX and ESEM analysis", Journal of Zhejiang University-SCIENCE A., **9** (2008) 1595–1600, DOI: 10.1631/jzus.A0820051.

[31] W.S. Seames, "An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion", Fuel Processing Technology, **81** (2003) 109–125, DOI: 10.1016/S0378-3820(03)00006-7.

[32] B. Buhre, J. Hinkley, R. Gupta, P. Nelson, T. Wall, "Fine ash formation during combustion of pulverised coal–coal property impacts", Fuel, **85** (2006) 185–193. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.04.031.

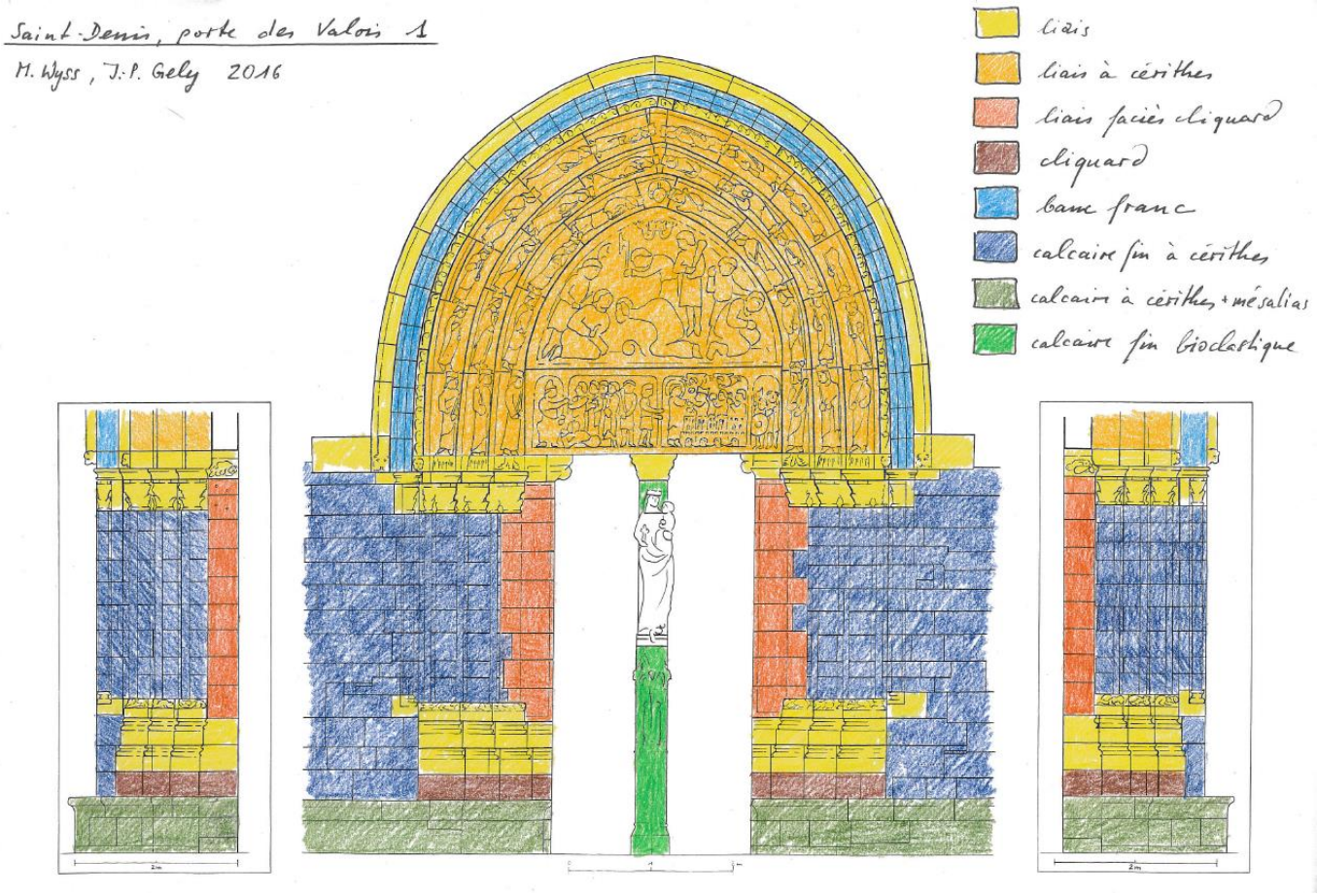
Annexe n°10 : Images MET de la surface irradiée (croûte reconstituée)

Nanostructures (nano-sphères et nano-résidus) observées sur la surface après irradiation d'une croûte reconstituée ; à gauche : nanostructures sur particules de gypse ; à droite : nanostructures isolées (images TEM-BF et STEM-HAADF).



Annexe n°11 : Cartographie des types de pierre du portail des Valois

(d'après Wyss et Gely, 2016)



Annexe n°12 : Coordonnées colorimétriques du portail des Valois

Zones ocre jaune (laser)	L*	a*	b*	C*	h*	Zones beige clair (autres)	L*	a*	b*	C*	h*
TENG32_colonnejaune	65,1	4,2	24,1	24,5	80,1	TENG32_colonneblanc_1	76,6	0,9	15,8	15,8	86,7
TENG32_joued	56,9	5,2	25,1	25,7	78,2	TNL1_epauleD	74,8	1,0	16,3	16,4	86,7
TENG32_joueg	67,6	2,8	20,9	21,1	82,4	TNL1_epeebas_1	69,3	1,6	14,9	15,0	83,8
TNED12_epauleg	62,6	3,8	22,5	22,8	80,3	TNL2_gourdinjambedroite	70,2	1,8	13,3	13,4	82,5
TNED12_front	69,7	4,7	27,1	27,5	80,2	TNL2_livre	75,1	1,2	13,7	13,8	85,2
TNED12_joued	76,5	4,5	30,0	30,3	81,4	TNL3_carreau-bas-droite	76,1	1,6	12,0	12,1	82,4
TNED12_joueg	67,0	6,8	31,3	32,0	77,8	TNL3_deniscreneau-milieu	76,5	1,2	11,4	11,4	84,1
TNED12_maing_jauneclair	71,8	4,6	25,8	26,2	79,9	TNL3_denismitre	69,6	2,7	16,2	16,4	80,5
TNED12_maing_jaunefonce	65,9	4,4	26,9	27,3	80,7	TNL3_denisrectangle-bas	73,5	2,0	13,2	13,3	81,5
TNED12_sousoeilg	68,8	6,9	30,0	30,8	77,2	TNL4_bouclier_horszonerect	75,0	0,9	15,2	15,2	86,7
TNED21_rectanglegauche	77,0	1,1	15,5	15,5	86,1	TNL4_bouclier_zonerect	73,2	2,1	15,3	15,4	82,3
TNED22_frontd	63,8	6,3	30,2	30,8	78,2	TNL4_hache	79,3	1,0	11,1	11,1	84,7
TNED22_joued	66,6	4,2	23,7	24,0	80,0	TNty_gourdin_jambeG	69,0	2,1	17,7	17,9	83,3
TNED22_joueg	63,5	6,4	30,0	30,6	78,1	TNty_saintG_epauleD	73,7	2,5	18,5	18,6	82,3
TNED22_temped	64,5	4,8	25,8	26,3	79,5	TNty_saintG_pied	75,1	2,3	19,7	19,8	83,3
TNED22_ventrejaune	65,5	5,0	26,8	27,3	79,5	TNty2_hache_mainG	76,2	1,5	11,5	11,6	82,9
TNED31_rectanglegauche	74,0	1,0	14,7	14,8	86,1	TNty3_bourreau_jambeD	78,8	1,3	14,3	14,3	84,7
TNED32_derrierebrasbeige	74,8	1,1	18,5	18,5	86,8	TNty3_saint_epauleD	63,6	3,0	19,1	19,3	81,2
TNED32_derrierebrasjaune	58,0	3,4	19,2	19,5	80,0	TNty3_saint_jambeD	75,6	1,3	11,4	11,5	83,5
TNED32_front	59,4	3,3	18,3	18,6	79,9	TNVD_12_front	73,6	1,2	16,0	16,0	85,7
TNED32_joued	55,7	5,0	22,4	22,9	77,5	TNVD_15_mainG	74,4	0,9	16,1	16,1	86,7
TNED32_joued_2	54,1	5,0	19,8	20,4	76,0	TNVD_23_cuissed	74,1	1,4	15,8	15,8	84,9
TNED32_joueg	63,2	3,7	22,6	22,9	80,6	TNVD_25_epauleD	76,3	0,8	15,4	15,4	87,0
TNED32_pectoralg	59,2	3,6	19,2	19,6	79,4	TNVD_26_epauleG	72,6	1,7	17,5	17,6	84,6
TNEG12_epauled	61,9	3,9	23,9	24,2	80,8	TNVD_32_epauleG	71,9	0,9	13,6	13,6	86,4
TNEG12_joued	56,5	5,4	24,2	24,8	77,4	TNVD_33_epauleG	69,7	0,6	9,5	9,5	86,7
TNEG12_joueg	66,1	2,8	17,1	17,3	80,8	TNVD_34_epauleG	68,7	1,6	12,8	12,9	83,1
TNEG22_couronnecentre	59,9	4,3	24,1	24,5	79,9	TNVD_35_epauleG	71,9	1,4	15,4	15,4	84,8
TNEG22_couronneg	64,2	3,5	22,4	22,7	81,0	TNVD_35_fond	74,7	0,2	13,5	13,5	89,1
TNEG22_joued	64,2	3,3	20,6	20,9	80,8	TNVD_36_front	69,0	1,2	15,3	15,3	85,7
TNEG22_joueg	63,8	4,1	25,1	25,4	80,8	TNVD_37_front	66,2	2,7	18,9	19,1	82,0
TNEG22_joueg_reparation	65,2	4,7	25,9	26,3	79,7	TNVG_13_ventre	72,9	0,9	10,6	10,6	85,4

TNEG22_phyl	67,9	6,1	24,8	25,5	76,1	TNVG_15_mainD	74,5	1,6	17,9	18,0	85,0
tNT1_frontvierge	70,8	3,6	25,8	26,0	82,2	TNVG_23_epauled	74,1	1,8	17,1	17,2	84,1
tNT1_plivierge	65,8	2,9	21,5	21,7	82,3	TNVG_24_cuissed	72,2	1,4	15,5	15,6	84,8
tNT1_rectdroite	67,5	4,2	25,7	26,0	80,8	TNVG_25_mainD	65,0	2,5	17,2	17,4	81,6
tNT1_rectgauche	67,8	4,1	26,4	26,8	81,3	TNVG_34_cuissed	73,6	1,9	18,7	18,8	84,3
tNT1_recthautd	65,9	4,2	25,2	25,5	80,6	TNVG_35_epauled	69,4	2,1	18,1	18,3	83,3
tNT1_recthautg	67,5	4,2	25,1	25,5	80,4	TNVG_36_cuissed	73,1	1,3	17,9	18,0	85,7
tNT1_rectmilieu_2,asd	66,9	3,7	23,5	23,8	81,1	TNVG_37_genouD	72,5	1,3	16,4	16,4	85,6
tNT1_sousmaindvierge	68,0	3,3	24,6	24,8	82,4	lys	68,4	1,1	12,8	12,9	85,3
tNT1_ventrevierge	64,8	3,4	22,8	23,0	81,5						
TMPDG_7ecarre_jaune1	47,0	6,2	21,7	22,5	74,0						
TMPDG_8ecarre_jaune1	53,7	5,3	22,3	23,0	76,6						
TNED12_basrobeS_jaune1	61,0	4,3	24,7	25,0	80,2						
TNED12_marmouset_front_jaune	61,2	4,7	25,2	25,7	79,4						
TNED12_robesurfrise_jaune2	57,8	5,5	25,0	25,6	77,6						
TNED22_basrobe_jaune1	66,0	4,2	26,1	26,4	80,8						
TNED22_marmouset_front_jaune	65,7	5,6	22,6	23,3	76,1						
TNED22_robe_jaune2	67,6	4,9	28,5	28,9	80,2						
TNED22_robe_robe3	73,6	1,3	21,2	21,3	86,6						
TNED32_basrobe_jaune1	54,4	4,6	22,4	22,9	78,4						
TNEG12_basrobe_jaune2	62,0	4,2	21,6	22,0	78,9						
TNEG12_basrobe_jaune3	61,1	4,6	23,8	24,2	79,2						
TNEG12_marmouset_front	69,3	3,7	23,6	23,9	81,1						
TNEG22_basrobe_jaune1	68,6	4,4	26,1	26,5	80,4						
TNEG22_basrobe_jaune2	59,0	5,7	23,3	24,0	76,3						
TNEG22_basrobe_jaune3	52,0	4,9	19,7	20,3	76,0						
TNEG32_basrobe_jaune1	62,4	3,3	21,3	21,5	81,1						
TNEG32_basrobe_jaune2	55,9	4,7	22,1	22,6	78,1						
TNEG32_marmouset_jaune1	54,5	5,2	21,8	22,5	76,6						
tnt1_jaunesouscnsd	67,7	3,0	23,4	23,6	82,6						
TNTR1-1	73,7	2,3	19,2	19,3	83,1						
TNTR1-2	78,2	1,8	17,4	17,5	84,0						
TNTR1-3	69,8	3,6	23,8	24,1	81,3						
TNTR1-bande-lys-g	73,0	3,4	23,5	23,7	81,8						

Annexe n°13 : Article en cours de publication dans *Journal of Cultural Heritage*

G Model
CULHER-3252; No. of Pages 7
ARTICLE IN PRESS
Journal of Cultural Heritage xxx (2017) xxx–xxx
Available online at ScienceDirect www.sciencedirect.com
Elsevier Masson France EM|consulte www.em-consulte.com/en

Original article

Fly-ash contribution to Nd:YAG laser yellowing and its mitigation using UV-B light

Marie Godet[a,b,c,*], Véronique Vergès-Belmin[a], Philippe Bromblet[d], Alain Colombini[d], Mandana Saheb[e], Christine Andraud[b]

[a] Laboratoire de recherche des monuments historiques (CRC-LRMH USR 3224), 29, rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne, France
[b] Centre de recherche et conservation des collections (CRC-CRCC USR 3224), 36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire–CP 21, 75005 Paris, France
[c] SILLTEC, domaine technologique de Saclay, 4, rue René-Razel, 91400 Saclay, France
[d] Centre interdisciplinaire de conservation et restauration du patrimoine (CICRP), Belle-de-Mai, 21, rue Guibal, 13003 Marseille, France
[e] Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques (LISA, UMR CNRS 7583), université Paris-Est Créteil and université Paris-Diderot, 61, avenue du Général-de-Gaulle, 94010 Créteil, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 20 April 2017
Accepted 17 July 2017
Available online xxx

Keywords:
UV-B light
Laser cleaning
Laser yellowing
Black crust
Fly-ashes
Chromatic coordinates

ABSTRACT

Nd:YAG Q-Switched laser cleaning of soiled stone at 1064 nm can sometimes result in yellower appearances than other conventional cleaning techniques. The yellowing effect is known to be at least partially due to the laser beam interaction with soiling matter, especially with infra-red absorbing components such as iron oxides, carbonaceous particles or fly-ash. In this study, pure plaster plates were artificially soiled with natural black crust and fly-ash powders. The morphology and crystalline structure of the soiling materials was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Soiled plaster plates were then treated by Nd:YAG QS laser light at 1064 nm. The laser irradiation led to the appearance of a yellow tone in all cases, highlighting the fly-ash contribution to the yellowing effect. Afterwards, the irradiated plaster plates were exposed to UV-B light (313 nm) for a few dozen hours using an accelerated UV ageing chamber. This treatment resulted in a significant attenuation of the yellow colour for all the samples. Colour measurements revealed that this photo-bleaching effect was essentially due to brightness L* and saturation C* variations and not to hue h° variation towards less yellow shades. As hue variation is often related to chemical transformations of chromophores, this result tends to indicate that the yellowing reduction was mainly due to scattering effects.
© 2017 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

On stone and associated materials, Nd:YAG Q-Switched laser cleaning at 1064 nm can sometimes result in yellower appearances than other conventional cleaning techniques such as nebulization, chemical cleaning or microsandblasting [1]. The yellow colour can originate from different contributions amongst which an unveiling of pre-existing coloured layers hidden by black gypsum crusts or the presence of nano-sized residues at the stone surface after irradiation [2].

The nano-sized residues are generated by the laser beam interaction with the surface materials to be eliminated, especially infra-red absorbing components such as iron compounds [3–5] and carbonaceous particles [6,7] the interactions of which with the laser being the most studied to date. The nature of the residues has been investigated through the irradiation of model crusts or artificially soiled samples containing hematite, lamp black or both components mixed with synthetic gypsum. Regarding the samples containing hematite, the residues analysed were found to be iron-containing nanostructures [5]. As for samples containing only carbon, the nature of the yellow residues has not yet been determined.

Other compounds widely present in black crust and much less studied are fly-ashes, mainly originating from coal or fuel combustion plants [8–10]. As fly-ashes contain iron oxides and carbonaceous particles in various proportions, they are also potentially infra-red absorbing compounds and thus may contribute to the yellowing effect. However, no studies have examined this possible contribution yet.

Parallel to the study of the origins of yellowing, attempts to get rid of this undesirable side effect have been performed, including poulticing tests [11] and use of UV radiation. In particular, the use of the Nd:YAG laser third harmonic (355 nm) in combination with the

* Corresponding author. 29, rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne, France. Tel.: +33660338427.
E-mail address: msgodet@gmail.com (M. Godet).

http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2017.07.005
1296-2074/© 2017 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Please cite this article in press as: M. Godet, et al., Fly-ash contribution to Nd:YAG laser yellowing and its mitigation using UV-B light, Journal of Cultural Heritage (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2017.07.005

Table 1
Compounds employed to prepare artificially soiled samples.

Soiling compounds	Provenance	Colour
Coal fly-ash	Gardanne, Surschiste company, France	Light grey
Fuel fly-ash	Porcheville, thermal power plant, France	Dark grey
Natural Black crust	Saint-Denis basilica, France	Dark grey

first harmonic (1064 nm) has shown very promising results [12,13]. Indeed black crusts can be removed efficiently without any noticeable discoloration by using the two wavelengths in variable fluence ratios [14]. A study on the effects of UV radiation has also been performed with a QUV weather chamber using fluorescent UV-B 313 nm lamps [7]. This work has demonstrated that the yellow tone observed on lamp black soiled samples cleaned by Nd:YAG (1064 nm) laser is greatly reduced after exposure of the samples to UV-B radiation. No experiments on natural black crust or other types of soiled samples using light emitted by UV lamps have been performed to date.

2. Research aims

The main purposes of this work are first, to study the possible contribution of both coal and fuel fly-ashes to the laser induced yellowing effect through the irradiation of fly-ash soiled technical samples and secondly, to study the effect of UV-B radiation on the colour of fly-ashes and black crust soiled technical samples cleaned by Nd:YAG laser.

3. Materials and methods

3.1. Sample preparation and characterization

Artificially soiled gypsum plates were prepared following the same procedure as that described by De Oliveira et al. [7] but using fly-ash and a natural black crust instead of lamp black mixtures. A very pure calcium sulphate hemihydrate (ALDRICH, 97%) was chosen to avoid the presence of any impurities, especially iron, which could interact with the laser beam. Three different soiling materials were prepared, using fly-ash originating either from coal or fuel combustion plants and natural black crust collected on the walls and vaults of a limestone arch, located on a terrace at the top of the west front of the Saint-Denis basilica. The black crust was ground in an agate mortar (see Table 1). The different dry compounds were gently rubbed with a gloved finger onto the surface of the gypsum plates, thus forming a very thin soiling layer.

Fuel fly-ash and black crust chemical compositions were already determined in previous studies [15,16]. The chemical composition of coal fly-ash is provided in the product technical data sheet [17] and the results are summarized in Table 2.

Soiling compounds morphology were characterised using a digital microscope (OM) 3D VHX-5000 from KEYENCE Corporation and a JEOL JSM-5600 scanning electron microscope (SEM) operating at 20 kV coupled with a EDX spectrometer (OXFORD, Pentafet Link 6587) for chemical composition analysis. Fly-ash powders were put on carbon tabs before being metalised with carbon for SEM observation. As for natural black crust, a small fragment was metallised with gold for a cross-section observation.

X-ray diffraction (XRD) was performed on fly-ash powders and natural black crust crushed into powder using a Panalytical X'Pert MPD – Bruker D8 diffractometer fitted with a copper anode. Experimental conditions: 5–80° 2θ, total scan: 40 min.

3.2. Laser cleaning

All the samples were irradiated with a Nd:YAG Q-switched laser from Thomson BM Industries. The irradiation conditions were similar to those used for on-site cleaning applications. The laser, operating at a wavelength of 1064 nm, produced discrete pulses of laser energy up to 0.4 J with a pulse length of 15 ns. The pulse was delivered using an articulated mirrored arm and a hand-piece equipped with a 70 cm focal length convergent lens. The fluence used slowly increased from 0.2 to 0.6 J/cm^2 during the cleaning process. The pulse frequency was 10 Hz and the sample was irradiated at a rate of one minute per cm^2. The surface of the sample was sprayed with water prior to irradiation.

3.3. UV-B (313 nm) exposure

After laser cleaning, the plates were irradiated by UV-B using an accelerated UV ageing chamber (QUV LAB Product). The temperature was maintained constant at 55 °C and one unsoiled pure gypsum plate was exposed as reference. The exposure was performed for 69.4 hours at an irradiance of 1.34 W/m^2 and attained a cumulative fluence of 33.3 J/cm^2. The extremity of each sample was covered with aluminium foil prior to the UV-B exposure in order to keep a reference area safe from UV-B exposure.

3.4. Colour measurement

Colour measurements were carried out with a Hunterlab MiniScan XE Plus System spectro-colorimeter using a standard D65 illuminant and a 8 mm diameter beam of diffuse light with a 10° viewing angle geometry. The colour-systems used were CIE $L^*a^*b^*$ and CIE $L^*C^*h^*$ where L^* represents brightness and a^* (red-green) and b^* (yellow-blue) are the chromatic coordinates. The attributes of chroma C^* (saturation or colour purity) and hue h^* (colour) were obtained from the equations:

$$C^* = \sqrt{a^{*2}+b^{*2}} \quad (1)$$

$$h^* = \left(\tan -1\left[\frac{b^*}{a^*}\right]\right) \times \frac{180}{\pi} \quad (2)$$

Table 2
Soiling materials chemical composition [15–17].

Elements (wt%)	Si	Al	Fe	Ca	S	Ti	K	P	Na	
Coal fly-ash	23-26	11–13	6	1.8	0.1–1	0.6	1–3	0.1	0.4	
Fuel fly-ash	3.7	1.4	3.5	1.26	6.42	0.05	0.06	0.43	1.46	
Black crust	N.D.	0.81	0.73	22.1	16.8		0.25	0.05	0.16	
Elements (wt%)	C	V	Ni	N	Cd	Zn	Pb	Co	Cu	Cl
Coal fly-ash	2–7									0.04
Fuel fly-ash	61.13	4.66	1.28	0.85	0.17	0.08	0.05	0.03	0.02	
Black crust	2.96			< 0.01						

Please cite this article in press as: M. Godet, et al., Fly-ash contribution to Nd:YAG laser yellowing and its mitigation using UV-B light, Journal of Cultural Heritage (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2017.07.005

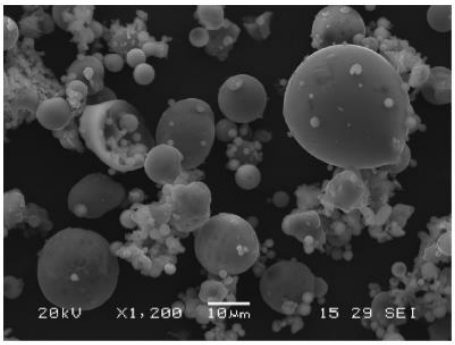


Fig. 1. SEM-SE picture of coal fly-ash.

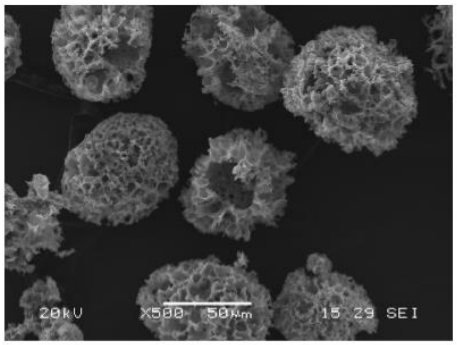


Fig. 2. SEM-SE picture of fuel fly-ash.

h* is in degrees where red = 0°, yellow = 90°, green = 180° and blue = 270°. The total colour difference between two colours (L_1^*, C_1^*, h_1^*) and (L_2^*, C_2^*, h_2^*) was calculated as follows [18]:

$$\Delta E_{94} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta h^*}{k_H S_H}\right)^2} \quad (3)$$

Where

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^* \quad (4)$$

$$\Delta C^* = C_2^* - C_1^* \quad (5)$$

$$\Delta h = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} - C^{*2}} \quad (6)$$

$$S_L = 1 \quad (7)$$

$$K_L = K_C = K_h = 1 \quad (8)$$

$$S_C = 1 + K_1 C_2^* \text{ with } K_1 = 0.045 \quad (9)$$

$$S_H = 1 + K_2 C_2^* \text{ with } K_2 = 0.015 \quad (10)$$

Colour variations were evaluated before and after laser treatment (ΔE_1) and before and after UV-B exposure (ΔE_2). In order to follow the rate of colour changes, colour measurements were carried out twice a day at two different points (for each point three measurements were averaged) on each sample, allowing the average values and standard deviations to be determined.

4. Results

4.1. Sample characterisation

Optical and scanning electron microscopic observations provided information on the soiling compounds morphology at the micro-scale. Gardanne coal fly-ash consists of spherical and sub-rounded micro-particles ranging from less than 1 µm to more than a few dozen microns in size. They present various colours ranging from white to black, a number of them being beige, orange and brown. The surfaces of the micro-particles were mostly smooth on the microscale but sometimes porous or hollow micro-spheres were also detected (see Fig. 1). XRD patterns showed that coal fly-ash consist mainly of quartz, mullite, hematite and amorphous materials with a small amount of tridymite.

Porcheville fuel fly ash consists of black micro-particles presenting rounded, spongy or porous morphology and sizes of a few dozen microns (see Fig. 2). The particles are mainly composed of amorphous materials and anhydrite.

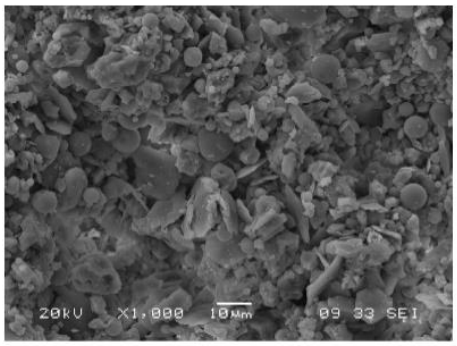


Fig. 3. SEM-SE picture of Saint-Denis basilica black crust.

Saint-Denis basilica black crust is mainly composed of gypsum and quartz (in trace amounts) according to XRD analysis. Regarding the optical microscopy observation, various coloured micro-sized particles were entrapped in a matrix of white or transparent gypsum crystals. The size of the gypsum crystals ranged from a few microns to a few hundred microns in the form of rods, platelets or more irregular sub-angular aggregates (see Fig. 3). The micro-particles were black to yellow and red ochre with either rod, angular or rounded shapes and sizes ranging from less than 1 µm to more than 50 µm. The round particles mostly displayed a smooth surface but sometimes porous particles were also detected.

4.2. Colour measurements

The appearance of the samples after the various experiments is shown on Fig. 4. Before laser cleaning, the three plates surfaces' showed various shades of grey, with the darkest being the one soiled with fuel fly-ash. After laser cleaning, the three substrates did not return to the white colour of the reference gypsum plate but had a cream yellow colour instead. UV-B exposure was found to induce a significant attenuation of the yellowing. The three substrates had

Please cite this article in press as: M. Godet, et al., Fly-ash contribution to Nd:YAG laser yellowing and its mitigation using UV-B light, Journal of Cultural Heritage (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2017.07.005

Table 3
Chromatic parameters for the three soiled samples initially, after laser treatment and after UV exposure.

Soilings	Treatment	L*	a*	b*	C*	h*	$\Delta E_{1,2}$
White gypsum reference	Initial	98.17	0.35	0.92	0.98	69.10	
	σ	0.05	0.03	0.02	0.03	0.11	
	After UV-B	98.72	0.35	0.61	0.70	60.02	0.63
	σ	0.10	0.02	0.02	0.02	0.07	
Coal fly-ash	Initial	88.78	0.36	4.16	4.18	85.05	
	σ	0.07	0.02	0.09	0.09	0.04	
	After laser	91.59	0.74	7.25	7.29	84.15	4.20
	σ	0.82	0.11	1.14	1.14	0.04	
	after UV-B	94.00	0.20	3.97	3.97	87.11	4.11
	σ	0.37	0.01	0.15	0.15	0.09	
Fuel fly-ash	Initial	77.06	−0.13	2.11	2.11	93.53	
	σ	1.09	0.10	0.17	0.17	2.16	
	After laser	94.01	0.75	6.80	6.80	83.71	17.60
	σ	0.12	0.05	0.04	0.04	0.01	
	After UV-B	97.88	0.12	3.30	3.30	88.00	5.23
	σ	0.19	0.02	0.02	0.02	0.35	
Natural black crust	initial	85.31	0.75	4.64	4.70	80.88	
	σ	0.35	0.02	0.03	0.03	0.01	
	After laser	90.27	1.01	7.51	7.58	82.34	5.74
	σ	0.45	0.02	0.09	0.10	0.01	
	After UV-B	94.94	0.41	3.91	3.93	84.02	5.93
	σ	0.49	0.05	0.37	0.37	0.08	

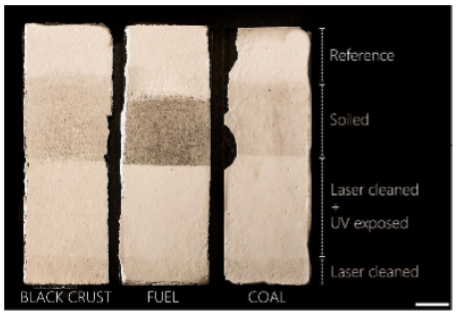


Fig. 4. View of the three soiled gypsum plates with four distinct areas: reference (white gypsum), soiled, laser cleaned, laser cleaned + UV-exposed the scale bar is 1 cm.

a very slight yellow tonality at the end of the experiment. Table 3 summarizes the chromatic parameters and total colour difference values at the initial state, after laser cleaning and after UV-B exposure.

4.3. Laser cleaning

After laser treatment, the a* value was still close to 0 for black crust and fly-ash samples ($\Delta a^* < 1$) whereas b* value had increased for all samples ($2 < \Delta b^* < 5$), corresponding to the appearance of a yellow colour. L* values also increased for all the samples after laser treatment ($2 < \Delta L^* < 20$) especially for fuel fly-ash ($\Delta L^* = 17.0$) indicating a brightening of the samples due to the removal of the dark soiling. Laser treatment was thus seen to induce both a yellowing and a brightening of all the samples. Colour changes were detected visually. The total colour differences were above the perceptibility threshold, which is taken as being equal to 3 ($\Delta E_1 > 3$) [19].

4.4. UV-B exposure

To study the influence of UV-B light on colour during exposure, different chromatic parameters versus exposure time are plotted (see Fig. 5). During the first 8 hours of the UV-B exposure, corresponding to a cumulative fluence of 3.7 J/cm^2, the b* value decreased very rapidly. The rate of b* lowering then decreased until finally stabilizing after an exposure time of 48 hours, corresponding to a cumulative fluence of 23.2 J/cm^2. The brightness L* was very high for all samples prior to UV exposure ($L^* > 90$) and it slightly increased during exposure, indicating a brightening of the samples that appeared more luminous at the end. UV-B light thus reduced the yellowing and induced additional brightening of all the samples.

Polar scattergrams of chroma C* and h* variations during UV exposure are shown on Fig. 6. For all samples, C* decreased significantly during exposure, indicating a shift to a less saturated colour. As a* remained relatively constant during UV-B exposure ($\Delta a^* < 1$), there is a direct correlation between C* and b* variations. Hue h* variations are hardly visible on the scattergrams because they were located in a rather narrow angle range ($1 < \Delta h^* < 4^\circ$) but Table 3 and Fig. 7 clearly shows that h* increased towards more yellow hues (90°). This result means that the yellow reduction is essentially due to a saturation decrease coupled with a brightness increase rather than being due to some hue variations towards less yellow hues. Although hue h* came closer to pure yellow after UV-B exposure, this yellowing was compensated by saturation and brightness effects which led to a less yellow appearance at the end. The yellowing reduction was visually perceptible in all cases.

5. Discussion

Previous studies have provided evidence for the contributions of iron oxides and carbonaceous particles (both being present in black crust) to laser yellowing [3,5,16,20]. This study shows that gypsum plates soiled with fly ash also acquire a yellow discoloration following Nd:YAG laser irradiation. This new result is consistent with previous findings, as fly-ash contain iron oxides and carbonaceous particles in various proportions [9].

In addition, we have demonstrated that the yellow tone originating from the laser treatment of fly-ash and black crust soiled samples is significantly reduced by UV-B radiation exposure. This finding is in line with the results of a recent study showing that UV-B radiation can also reduce the yellow tone due to laser irradiation of lamp black [7].

This discoloration effect indicates that some of the species remaining on the surface after laser irradiation are reactive to UV

Please cite this article in press as: M. Godet, et al., Fly-ash contribution to Nd:YAG laser yellowing and its mitigation using UV-B light, Journal of Cultural Heritage (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2017.07.005

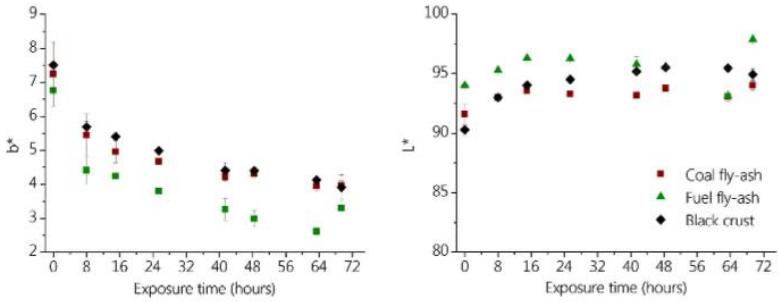


Fig. 5. Evolution of b* and L* values during UV-B exposure.

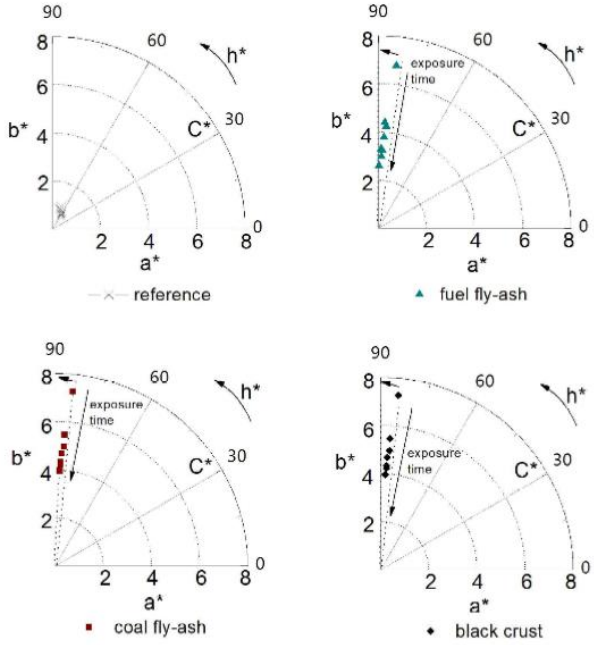


Fig. 6. Polar scattergrams for reference, coal fly-ash, fuel fly-ash and black crust samples during UV-B exposure.

radiation, and thus probably consist of organic materials. Indeed, it is well-known that UV light can induce photo-dissociation or bond rearrangement in organic molecules leading to discoloration effects. This process is called photochemical bleaching [21].

In our case, the organic materials present at the surface prior to UV exposure may have two origins:

- some may originate from the interaction between the soiling materials and the laser beam;
- others may consist of soiling materials insensitive to laser irradiation at 1064 nm.

This latter hypothesis is supported by the Gavino et al. [22] study which showed that diesel soot and black crust (the same as that used in this study) both contain a fraction of yellow water-soluble organic compounds (aliphatic, aromatic carboxylic acids and phenols) insensitive to infra-red 1064 nm radiation. In both cases, the organic compounds, either as relics of past

Please cite this article in press as: M. Godet, et al., Fly-ash contribution to Nd:YAG laser yellowing and its mitigation using UV-B light, Journal of Cultural Heritage (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2017.07.005

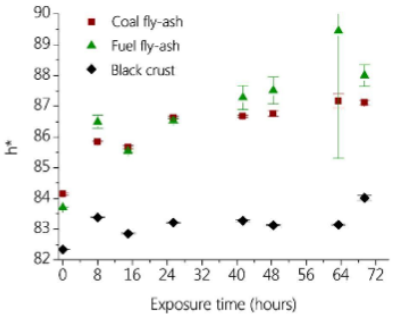


Fig. 7. Evolution of hue h* values during UV-B exposure.

pollution or newly-formed, would be destroyed photochemically, resulting in the significant bleaching we have observed and quantified.

The analysis of the colorimetric data shows that the bleaching was essentially due to an increase of brightness L* combined with a strong saturation C* decrease and with a very slight increase of h*. This result indicates that both scattering (often considered as mostly related to L*) and absorption effects (related to C*, h*) contribute to the reduction of yellowing [19]. The lack of relevant hue h* variations suggests that the contribution of chromophores chemical reactions (often related to h* variations) is relatively small compared to the scattering effects [23]. Interestingly, the samples are still slightly yellow after UV-B exposure, indicating the probable presence of some residual yellow species either generated by UV-B light exposure or insensitive to it. This slight yellow colour may be, for instance, linked to the presence of iron-rich compounds produced by the laser irradiation of the iron oxides contained in the soiling material and that have not been removed by UV-B light [5]. Indeed, trials on iron oxide (hematite and goethite) soiled samples have shown that in the same experimental context, the bright yellow hue due to iron oxide irradiation is not sensitive to UV-B light (unpublished study). In this case, the hue h* values obtained after UV-B exposure are probably directly correlated to the presence of these iron-rich compounds. This hypothesis is supported by Scheinost et al. [24] study conducted on the colour of soils, showing that the hue values of soils are mainly determined by the presence of iron oxides-hydroxides.

6. Conclusion and perspectives

This study shows that Nd: YAG laser cleaning of gypsum plates soiled with black crust and fly-ashes led to a significant yellow discoloration. This is the first time that evidence of the fly-ash's contribution to the yellowing effect has been obtained, thus leading to a better understanding of the role of these black crust components in this phenomenon. More investigations have to be conducted to identify the species responsible for the yellow colour and their transformations under UV-B light. Some of the compounds responsible for the colour most probably consist of organic compounds that might be characterized and possibly quantified.

This study also shows that the exposure of laser-irradiated soiled samples to UV-B light during a few dozen hours leads to a small increase in the yellow hue although the colour perceived visually appears less yellow. The bleaching effect is found to be essentially due to an increase of brightness combined with a saturation decrease, but is not linked to hue variations towards less yellow hue.

These findings open new perspectives for the practice of stone conservation, as it now becomes possible to build simple tools to mitigate laser yellowing.

Acknowledgement

The authors wish to thank Karine Desboeufs for providing the fuel fly-ash material and Jérémy Bourdois for his kind help in taking beautiful photographs. We also wish to acknowledge Angela Ducasse-Lapeyrusse for the english revision and an anonymous reviewer for his/her constructive suggestions resulting in further improvement of the text. This research has been partly funded by the French National Association for Research and Technology (ANRT).

References

[1] P. Pouli, M. Oujja, M. Castillejo, Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimisation procedures and side effects, Appl Phys A 106 (2012) 447–464, http://dx.doi.org/10.1007/s00339-011-6696-2.
[2] V. Vergès-Belmin, C. Dignard, Laser yellowing: myth or reality? J Cultur Herit 4 (2003) 238–244.
[3] S. Klein, F. Fekrsanati, J. Hildenhagen, K. Dickmann, H. Uphoff, Y. Marakis, et al., Discoloration of marble during laser cleaning by Nd: YAG laser wavelengths, Appl Surf Sci 171 (2001) 242–251.
[4] C. De Oliveira, V. Vergès-Belmin, D. Demaille, P. Bromblet, Lamp black and hematite contribution to laser yellowing: a study on technical gypsum samples, Stud Conserv 61 (2016) 136–145, http://dx.doi.org/10.1179/2047058415Y.0000000003.
[5] M. Godet, V. Vergès-Belmin, C. Andraud, M. Saheb, J. Monnier, E. Leroy, et al., Laser yellowing of hematite-gypsum mixtures: a multi scale characterization, in: J. Hughes, H. Torsten (Eds.), Science and Art: a future for stone, Paisley, 2016, pp. 785–792.
[6] M.-A. Bellet, Méthode comparative de nettoyage par action mécanique sur support plâtre, papier et cuir, CICRP et Université Michel de Montaigne, 2011 [Bordeaux].
[7] C. De Oliveira, P. Bromblet, A. Colombini, V. Vergès-Belmin, Medium-wave ultraviolet radiation to eliminate laser-induced yellowing generated by the laser removal of lamp black on gypsum, Stud Conserv 60 (2015) S34–S40.
[8] P. Ausset, R. Lefèvre, J. Philippon, C. Venet, Large scale distribution of fly-ash particles inside weathering crusts on calcium carbonate substrates: some examples on French monuments, in: D. Decrouez, J. Chamay, F. Zezza (Eds.), La conservation des monuments dans le bassin méditerranéen: actes du 2e symposium international, 1991, pp. 121–139 [Genève].
[9] P. Ausset, R. Lefèvre, J. Philippon, C. Venet, Présence constante de cendres volantes industrielles dans les croûtes noires d'altération de monuments français en calcaire compact, Compte Rendu Acad Sci 318 (1994) 493–499.
[10] M. Urosevic, A. Yebra-Rodriguez, E. Sebastian, C. Cardell, Black soiling of an architectural limestone during two-year term exposure to urban air in the city of Granada (Spain), Sci Total Enviro 414 (2012) 564–575, http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.028.
[11] V. Vergès-Belmin, M. Labouré, Poultices as a way to eliminate the yellowing effect linked to limestone laser cleaning, in: J. Nimmrichter, W. Kautek, M. Schreiner (Eds.), Lacona VI Proceedings, 2005, pp. 115–124 [Vienna, Austria].
[12] S.S. Potgieter-Vermaak, R.H.M. Godoi, R.V. Grieken, J.H. Potgieter, M. Oujja, M. Castillejo, Micro-structural characterization of black crust and laser cleaning of building stones by micro-Raman and SEM techniques, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 61 (2005) 2460–2467, http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2004.09.010.
[13] P. Pouli, K. Frantzikinaki, E. Papakonstantinou, V. Zafiropulos, C. Fotakis, Pollution encrustation removal by means of combined ultraviolet and infrared laser radiation: the application of this innovative methodology on the surface of the parthenon west Frieze, in: K. Dickmann, C. Fotakis, J.F. Asmus (Eds.), LACONA V, Springer-Verlag, Berlin, 2005, pp. 333–340.
[14] K. Frantzikinaki, G. Marakis, A. Panou, C. Vasiliadis, E. Papakonstantinou, P. Pouli, et al., The cleaning of the parthenon west frieze by means of combined IR- and UV-radiation, in: J. Nimmrichter, W. Kautek, M. Schreiner (Eds.), LACONA VI, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2008, pp. 97–104.
[15] P. Ausset, M. Del Monte, R. Lefèvre, Embryonic sulphated black crusts on carbonate rocks in atmospheric simulation chamber and in the field: role of carbonaceous fly-ash, Atmospheric Environ 33 (1999) 1525–1534.
[16] C. De Oliveira, V. Vergès-Belmin, J. Lafait, M. Swider, C. Andraud, A. Tournié, et al., Contribution of goethite to laser-induced stone yellowing, Appl Phys A 122 (2016) 467, http://dx.doi.org/10.1007/s00339-016-9818-z.
[17] SURSCHISTE, Fiche technique commerciale SILICOLINE et SILICOLINE C, 2015.
[18] Industrial colour-difference evaluation, CIE, Central Bureau Vienna, 1995.

Please cite this article in press as: M. Godet, et al., Fly-ash contribution to Nd:YAG laser yellowing and its mitigation using UV-B light, Journal of Cultural Heritage (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2017.07.005

[19] C.M. Grossi, P. Brimblecombe, R.M. Esbert, F.J. Alonso, Color changes in architectural limestones from pollution and cleaning, Color Res Appl 32 (2007) 320–331, http://dx.doi.org/10.1002/col.20322.
[20] M. Gracia, M. Gaviño, V. Vergès-Belmin, B. Hermosin, W. Nowik, C. Sáiz-Jiménez, Mössbauer and XRD Study of the Effect of Nd: YAG-1064 nm Laser Irradiation on Hematite Present in Model Samples, in: K. Dickmann, C. Fotakis, J.F. Asmus (Eds.), LACONA V, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005, pp. 341–346.
[21] K. Nassau, Chapter 13: colorants of many types. The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color, Wiley, New York, 1983, pp. 285–338.
[22] M. Gavino, B. Hermosin, V. Vergès-Belmin, W. Nowik, C. Saiz-Jimenez, New insights on the chemical nature of stone yellowing produced after laser cleaning, Cultural heritage conservation and environmental impact assessment by non-destructive testing and micro-analysis, Van Grieken & Janssens, Antwerp, 2005, pp. 149–157.
[23] D. Benavente, F. Martínez-Verdú, A. Bernabeu, V. Viqueira, R. Fort, M.A. García del Cura, et al., Influence of surface roughness on color changes in building stones, Color Res Appl 28 (2003) 343–351, http://dx.doi.org/10.1002/col.10178.
[24] A.C. Scheinost, U. Schwertmann, Color identification of iron oxides and hydroxysulfates – Use and limitations, Soil Sci Soc Am J 63 (1999) 1463–1471.

Please cite this article in press as: M. Godet, et al., Fly-ash contribution to Nd:YAG laser yellowing and its mitigation using UV-B light, Journal of Cultural Heritage (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2017.07.005

Bibliographie

AIRPARIF, (2017), Les différents polluants et leur évolution. https://www.airparif.asso.fr/pollution/differents-polluants (page consultée le 27/03/17).

ALMEIDA, T. P., KASAMA, T., MUXWORTHY, A. R., WILLIAMS, W., NAGY, L., HANSEN, T. W., … DUNIN-BORKOWSKI, R. E., (2014), Visualized effect of oxidation on magnetic recording fidelity in pseudo-single-domain magnetite particles, *Nature Communications*, vol. 5, p. 5154.

AMTHAUER, G. & ROSSMAN, G., (1984), Mixed valence of iron in minerals with cation clusters, *Phys Chem Minerals*, vol. 11, p. 37‑51.

ANAF, W., BENCS, L., VAN GRIEKEN, R., JANSSENS, K. & DE WAEL, K., (2015), Indoor particulate matter in four Belgian heritage sites: Case studies on the deposition of dark-colored and hygroscopic particles, *Science of the Total Environment*, vol. 506‑507, p. 361‑368.

ANBALAGAN, G., MUKUNDAKUMARI, S., MURUGESAN, K. S. & GUNASEKARAN, S., (2009), Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 50, n°2, p. 226‑230.

ANDREW, C., (1992), Towards an aesthetic theory of building soiling, In : R. G. M. WEBSTER et ROBERT GORDON'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY (éd.), *Stone cleaning: and the nature, soiling and decay mechanisms of stone; proceedings of the International Conference, held in Edinburgh, UK, 14 - 16 April 1992*, Donhead, London.

ANTHONY, J. W., BIDEAUX, R. A., BLADH, K. W. & NICHOLS, M. C., (2001), *Handbook of Mineralogy*, USA.

ASD, (2005), Near-IR Absorption Bands.

ASMUS, J. F., GUATTARI, G., LAZZARINI, L., MUSUMECI, G. & WUERKER, R. F., (1973), Holography in the conservation of statuary, *Studies in Conservation*, vol. 18, n°2, p. 49‑63.

AURAS, M., BEER, S., BUNDSCHUH, P., EICHHORN, J., MACH, M., SCHEUVENS, D., … WEINBRUCH, S., (2013), Traffic-related immissions and their impact on historic buildings: implications from a pilot study at two German cities, *Environmental Earth Sciences*, vol. 69, n°4, p. 1135‑1147.

AUSSET, P., BANNERY, F., DEL MONTE, M. & LEFEVRE, R., (1998), Recording of pre-industrial atmospheric environment by ancient crusts on stone monuments, *Atmospheric Environment*, vol. 32, n°16, p. 2859‑2863.

AUSSET, P., DEL MONTE, M. & LEFEVRE, R., (1999), Embryonic sulphated black crusts on carbonate rocks in atmospheric simulation chamber and in the field: role of carbonaceous fly-ash, *Atmospheric Environment*, vol. 33, p. 1525‑1534.

AUSSET, P., LEFEVRE, R., PHILIPPON, J. & VENET, C., (1991), Large scale distribution of fly-ash particles inside weathering crusts on calcium carbonate substrates: some examples on French monuments, In : *La conservation des monuments dans le bassin méditerranéen: actes du 2ème symposium international*, Danielle Decrouez, Jacques Chamay, Fulvio Zezza, Genève, p. 121‑139.

AYACHE, J., BEAUNIER, L., BOUMENDIL, J., EHRET, G. & LAUB, D., (2010), *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*, Springer New York, New York, NY.

AZE, S., (2005), *Altérations chromatiques des pigments au plomb dans les oeuvres du patrimoine - Etude expérimentale des altérations observées sur les peintures murales*, Marseille, Aix-Marseille III.

BACCI, P., DEL MONTE, M., LONGHETTO, A., PIANO, A., PRODI, F., REDAELLI, P., … VENTURA, A., (1983), Characterization of the particulate emission by a large oil fuel fired power plant, *Journal of Aerosol Science*, vol. 14, n°4, p. 557-572.

BALDWIN, A. M., KORENBERG, C. & POULI, P., (2008), Investigating and optimising the laser cleaning of corroded iron, In : *Proceedings of the International Conference Lacona VII*, CRC Press, Spain, p. 291-296.

BARBILLAT, J., BOUGEARD, D., BUTINX, G., DELHAYE, M. & DHAMELINCOURT, P., (1999), Spectrométrie RAMAN, *Techniques de l'ingénieur*, n°P2865, p. 1-31.

BARBON, A. & BRUSTOLON, M., (2012), An EPR study on Nanographites, *Applied Magnetic Resonance*, vol. 42, p. 197-210.

BARCIKOWSKI, S. & OSTROWSKI, R., (2006), Chapter 9: Nanoparticles during laser cleaning of decoration samples of Sigismund's chapel, In : D. M. KANE (éd.), *Laser cleaning II*, World Scientific, Hackensack, NJ, p. 197-208.

BATISHCHE, S., ENGLEZIS, A., GOROVETS, T., KOUZMOUK, A., PILIPENKA, U., POULI, P., … UKHAU, V., (2005), Nd:YAG laser double wavelength ablation of pollution encrustation on marble and bonding glues on duplicated painting canvas, *Applied Surface Science*, vol. 248, n°1-4, p. 264-269.

BÄUERLE, D., (2011), Chapter 4: Nucleation and Cluster Formation, In : *Laser Processing and Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, p. 63-84.

BELLAN, L. M., SALMON, L. G. & CASS, G. R., (2000), A Study on the Human Ability To Detect Soot Deposition onto Works of Art, *Environmental Science & Technology*, vol. 34, n°10, p. 1946-1952.

BELLET, M.-A., (2011), *Méthode comparative de nettoyage par action mécanique sur support plâtre, papier et cuir*, Mémoire de master, CICRP et Université Michel de Montaigne, Bordeaux.

BENAVENTE, D., MARTINEZ-VERDU, F., BERNABEU, A., VIQUEIRA, V., FORT, R., GARCIA DEL CURA, M. A., … ORDOÑEZ, S., (2003), Influence of surface roughness on color changes in building stones, *Color Research & Application*, vol. 28, n°5, p. 343-351.

BERGER, R., BISSEY, J.-C., KLIAVA, J., DAUBRIC, H. & ESTOURNES, C., (2001), Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxides nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 234, p. 535-544.

BINET, L., (2012), *Magnétisme et matériaux magnétiques*, Cours, Polytech - UPMC.

BISHOP, J. L., LANE, M. D., DYAR, M. D., KING, S. J., BROWN, A. J. & SWAYZE, G. A., (2014a), Spectral properties of Ca-sulfates: Gypsum, bassanite, and anhydrite, *American Mineralogist*, vol. 99, n°10, p. 2105-2115.

BLAHA, U., SAPKOTA, B., APPEL, E., STANJEK, H. & ROSLER, W., (2008), Micro-scale grain-size analysis and magnetic properties of coal-fired power plant fly ash and its relevance for environmental magnetic pollution studies, *Atmospheric Environment*, vol. 42, n°36, p. 8359-8370.

BLUM, P. Z., BLANC, A., HOLMES, L. & JOHNSON, D., (1994), Fingerprinting the Stone at Saint-Denis: A Pilot Study, *Gesta*, vol. 33, n°1, p. 19-28.

BOHRA, M., VENKATARAMANI, N., PRASAD, S., KUMAR, N., MISRA, D. S., SAHOO, S. C. & KRISHNAN, R., (2007), Study of pulsed laser deposited magnetite thin film, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, n°2, p. 2242-2244.

BONAZZA, A., SABBIONI, C. & GHEDINI, N., (2005), Quantitative data on carbon fractions in interpretation of black crusts and soiling on European built heritage, *Atmospheric Environment*, vol. 39, p. 2607-2618.

BRAGG, W. L., (1924), The Refractive Indices of Calcite and Aragonite, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 105, n°732, p. 370-386.

BRIMBLECOMBE, P. & GROSSI, C., (2005), Aesthetic thresholds and blackening of stone buildings, *Science of the Total Environment*, vol. 349, p. 175-189.

BROMBLET, P. & GUILLON, O., (2013), *Villes: Arles - Département: Bouches du Rhône (13) - Lieu: portail Saint-Trophime - Evaluation des essais de nettoyage des sculptures en calcaire* (Rapport d'étude n° 11-91), Rapport d'étude, CICRP.

BROMBLET, P., LABOURE, M. & ORIAL, G., (2003), Diversity of the cleaning procedures including laser for the restoration of carved portals in France over the last 10 years, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, p. 17-26.

BROMBLET, P. & VERGES-BELMIN, V., (1996), L'élimination des sulfates sur la statuaire calcaire de plein air: une habitude discutable; présenté à Le dessalement des matériaux poreux : 7ème journée d'études de la SFIIC, SFIIC, Champs-sur-Marne, p. 55-63.

BROWN, E. A. R. & SAUVAGEOT, C., (2001), *Saint-Denis: la basilique*, Zodiaque, Saint-Léger-Vauban, 470 p.

BRUHAT, G., KASTLER, A. & BOUCHAREINE, P., (2005), *Optique*, Dunod, Paris.

BRUNEL, M., (1996), Rayons X rasants et surfaces, *Le Journal de Physique IV*, vol. 06, n°C4, p. 321-340.

BUGINI, R., TABASSO, M. L. & REALINI, M., (2000), Rate of formation of blacks crusts on marble. A case study, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1, p. 111-116.

BURNS, R. G., (1993a), Chapter 3: Energy level diagrams and crystal field spectra, In : *Mineralogical applications of crystal field theory*, Cambridge University Press, Cambridge.

BURNS, R. G., (1993b), Chapter 4: Measurements of absorption spectra of minerals, In : *Mineralogical applications of crystal field theory*, Cambridge University Press, Cambridge.

BURNS, R. G., (1993c), Chapter 5: Crystal field spectra of transition metal ions in minerals, In : *Mineralogical applications of crystal field theory*, Cambridge University Press, Cambridge.

CACHIER, H., (2004), Aerosol characterization and sources in different European urban atmospheres: Paris, Seville, Florence and Milan, In : *Air pollution and cultural heritage: proceedings of the international workshop*, C. Saiz-Jimenez, Seville, p. 3-14.

CACHIER, H., BREMOND, M.-P. & BUAT-MENARD, (1989), Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method, *Tellus*, vol. 41B, p. 379-390.

CALAS, G. & PETIAU, J., (1983), Coordination of iron in oxide glasses through high-resolution K-edge spectra: Information from the pre-edge, *Solid State Communications*, vol. 48, n°7, p. 625-629.

CALVERT, C. C., BROWN, A. & BRYDSON, R., (2005), Determination of the local chemistry of iron in inorganic and organic materials, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 143, n°2-3, p. 173-187.

CAMUFFO, D., DEL MONTE, M., SABBIONI, C. & VITTORI, O., (1982), Wetting, deterioration and visual features of stone surface in an urban area, *Atmospheric Environment*, vol. 16, n°9, p. 2253-2259.

CERCLET, D., CORVISIER, C. & ERLANDE-BRANDENBURG, A., (2015), *2012 - 2015 La basilique Saint-Denis : restauration de la façade occidentale*, Beaux Arts - TTM éditions, Issy-les-Moulineaux, 113 p.

CHEN, S.-Y., GLOTER, A., ZOBELLI, A., WANG, L., CHEN, C.-H. & COLLIEX, C., (2009), Electron energy loss spectroscopy and ab initio investigation of iron oxide nanomaterials grown by a hydrothermal process, *Physical Review B*, vol. 79, n°10.

CHEN, Y., SHAH, N., HUGGINS, F. E. & HUFFMAN, G. P., (2004), Investigation of the Microcharacteristics of PM2.5 in Residual Oil Fly Ash by Analytical Transmission Electron Microscopy, *Environmental Science & Technology*, vol. 38, n°24, p. 6553-6560.

CHEVILLOT, C. & WATELET, S., (2003), Laser cleaning in French museums: towards instating a methodology, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, p. 27-32.

CIDDOR, P. E., (1996), Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared, *Applied Optics*, vol. 35, n°9, p. 1566.

CIE, (1995), *Industrial colour-difference evaluation*, CIE, Central Bureau, Vienna, 17 p.

CLOUTIS, E., HAWTHORNE, F., MERTZMAN, S., KRENN, K., CRAIG, M., MARCINO, D., ... BLANEY, D., (2006), Detection and discrimination of sulfate minerals using reflectance spectroscopy, *Icarus*, vol. 184, n°1, p. 121-157.

COCHAIN, B., (2009), *Cinétique et mécanismes d'oxydoréduction dans les silicates fondus*, Paris, Pierre et Marie Curie.

COLLIEX, C., MANOUBI, T. & ORTIZ, C., (1991), Electron-energy-loss-spectroscopy near-edge fine structures in the iron-oxygen system, *Physical Review B*, vol. 44, n°20, p. 11402-11411.

COOPER, M., (1998a), Chapter 2: Basic principles of a laser, In : *Laser Cleaning in Conservation: an introduction*, Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 21-38.

COOPER, M., (1998b), Chapter 3: Removal of surface layers by laser radiation, In : *Laser Cleaning in Conservation: an introduction*, Butterworth-Heinemann, Oxford, p. 39-56.

COOPER, M., (1998c), *Laser Cleaning in Conservation: an introduction*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 98 p.

COOPER, M. I., EMMONY, D. C. & LARSON, J., (1995), Characterization of laser cleaning of limestone, *Optics & Laser Technology*, vol. 27, n°1, p. 69-73.

COOPER, M. & LARSON, J., (1996), The use of laser cleaning to preserve patina on marble sculpture, *The Conservator*, vol. 20, n°1, p. 28-36.

CORNELL, R. M. & SCHWERTMANN, U., (2003), *The Iron Oxides*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG.

DA COSTA, A. ., (2002), Ultra-fast dehydration and reduction of iron oxides by infrared pulsed radiation, *Scripta Materialia*, vol. 47, n°5, p. 327-330.

DAJNOWSKI, B., (2015), Le progrès du nettoyage par laser pour des projets monumentaux à grande échelle aux Etats-Unis, In : *Monumental*, Éditions du patrimoine, Paris.

DE FARIA, D. L. A., VENANCIO SILVA, S. & DE OLIVEIRA, M. T., (1997), Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 28, n°11, p. 873-878.

DE OLIVEIRA, C., (2014a), *JAPILA: Jaunissement de la pierre par laser, mécanismes et remèdes* (PNRCC).

DE OLIVEIRA, C., (2014b), *Le phénomène de jaunissement de la pierre induit par laser*, Mémoire de master, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, 90 p.

DE OLIVEIRA, C., BROMBLET, P., COLOMBINI, A. & VERGES-BELMIN, V., (2015), Medium-wave ultraviolet radiation to eliminate laser-induced yellowing generated by the laser removal of lamp black on gypsum, *Studies in Conservation*, vol. 60, n°S1, p. S34-S40.

DE OLIVEIRA, C., VERGES-BELMIN, V., DEMAILLE, D. & BROMBLET, P., (2016a), Lamp black and hematite contribution to laser yellowing: A study on technical gypsum samples, *Studies in Conservation*, vol. 61, p. 136-145.

De Oliveira, C., Verges-Belmin, V., Lafait, J., Swider, M., Andraud, C., Tournie, A. & Galoisy, L., (2016b), Contribution of goethite to laser-induced stone yellowing, *Applied Physics A*, vol. 122, n°4, p. 467.

Del Monte, M. & Sabbioni, C., (1984), Morphology and mineralogy of fly ash from a coal-fueled power plant, *Archives for Meteorology, Geophysics, and Bioclimatology Series B*, vol. 35, n°1-2, p. 93-104.

Del Monte, M., Sabbioni, C. & Vittori, O., (1981), Airborne carbon particles and marble deterioration, *Atmospheric Environment*, vol. 15, n°5, p. 645-652.

Delivre, J., (2001), Le laser de nettoyage de la pierre, adapté au plâtre ?, In : G.-L. BARTHE (éd.), *Le plâtre: l'art et la matière*, Cergy-Pontoise, p. 364-373.

Delivre, J., (2003), Laser cleaning: is there specific laser esthetics?, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, p. 245-248.

Doehne, E. F. & Price, C. A., (2010), *Stone conservation: an overview of current research*, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 158 p.

Dreyfus, H., Kurzenne, F., Le Bris du Rest, V., Methivier, A., Volant, J. & Cassier, J., (2016), *Rapport d'intervention et d'étude - Portail des Valois/Basilique de Saint-Denis (93)*, Saint-Denis.

Dupont, D. & Steen, D., (2004), Colorimétrie - Mesure des couleurs de surface, *Techniques de l'ingénieur - métrologie optique et photonique*, n°r6442.

Dupuis, G., (2004), *Couleur de la matière picturale: caractérisation des pigments et des mélanges de pigments, effets induits par l'adjonction de liant et de charges*, Paris, Université Paris XI.

Eberhart, J.-P., (1989), *Analyse structurale et chimique des matériaux: diffraction des rayons X, électrons et neutrons, spectrométrie des rayons X, électrons et ions, microscopie électronique*, Dunod, Paris, 614 p.

Erlande-Brandenburg, A., (1999), La porte du cimetière à l'abbatiale de Saint-Denis dite « Porte des Valois ». Emplacement originel, déplacement, datation, *Comptes-rendus des séances de l'année... - Académie des inscriptions et belles-lettres*, vol. 143, n°1, p. 189-217.

Farges, F., Lefrere, Y., Rossano, S., Berthereau, A., Calas, G. & Brown, G. E., (2004), The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses: a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 344, n°3, p. 176-188.

Fassina, V., (1988), Pollution atmosphérique et altération de la pierre, In : L. LAZZARINI et R. PIEPER (éd.), *La dégradation et la conservation de la pierre*, UNESCO, Venise, p. 91-142.

Feely, J., Williams, S. & Fowles, P. S., (2000), An initial study into the particulates emitted during the laser ablation of sulphation crusts, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1, p. S65-S70.

Fotakis, C., (2007a), Chapter 2: Fundamentals of the Laser Diagnostics and Interaction with Matter, In : *Lasers in the preservation of cultural heritage: principles and applications*, Taylor & Francis, New York, p. 25-51.

Fotakis, C., (2007b), Chapter 6: Overview of Laser Processing and Restoration Methods, In : *Lasers in the preservation of cultural heritage: principles and applications*, Taylor & Francis, New York, p. 183-227.

Fotakis, C., (2007c), Chapter 8: Laser cleaning of encrustations, In : *Lasers in the preservation of cultural heritage: principles and applications*, Taylor & Francis, New York, p. 263-297.

Garvie, L. A. J., (2010), Can electron energy-loss spectroscopy (EELS) be used to quantify hydrogen in minerals from the O K edge?, *American Mineralogist*, vol. 95, n°1, p. 92-97.

GAVINO, M., HERMOSIN, B., VERGES-BELMIN, V., NOWIK, W. & SAIZ-JIMENEZ, C., (2004), Composition of the black crusts from the Saint Denis Basilica, France, as revealed by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Separation Science*, vol. 27, n°7-8, p. 513-523.

GAVINO, M., HERMOSIN, B., VERGES-BELMIN, V., NOWIK, W. & SAIZ-JIMENEZ, C., (2005), New insights on the chemical nature of stone yellowing produced after laser cleaning, In : *Cultural Heritage Conservation and Environmental Impact Assessment by Non-Destructive Testing and Micro-Analysis*, Van Grieken & Janssens, Antwerp, p. 149-157.

GESMUNDO, F. & DE ASMUNDIS, C., (1972), Magnetic interactions in corundum-hematite solid solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 33, n°10, p. 1861-1872.

GHEDINI, N., GOBBI, G., SABBIONI, C. & ZAPPIA, G., (2000), Determination of elemental and organic carbon on damaged stone monuments, *Atmospheric Environment*, vol. 34, n°25, p. 4383-4391.

GHEDINI, N., SABBIONI, C., BONAZZA, A. & GOBBI, G., (2006), Chemical−Thermal Quantitative Methodology for Carbon Speciation in Damage Layers on Building Surfaces, *Environmental Science & Technology*, vol. 40, n°3, p. 939-944.

GLOTER, A., DOUIRI, A., TENCE, M. & COLLIEX, C., (2003), Improving energy resolution of EELS spectra: an alternative to the monochromator solution, *Ultramicroscopy*, vol. 96, n°3-4, p. 385-400.

GLOTER, A., INGRIN, J., BOUCHET, D. & COLLIEX, C., (2000), Composition and orientation dependence of the O K and Fe L 2,3 EELS fine structures in Ca 2 (Al x Fe 1 − x) 2 O 5, *Physical Review B*, vol. 61, n°4, p. 2587-2594.

GODET, M., VERGES-BELMIN, V., ANDRAUD, C., SAHEB, M., MONNIER, J., LEROY, E., … BINET, L., (2017a), Laser yellowing effect: study of the nanophases created by laser irradiation of synthetic black crusts using transmission electron microscopy (TEM) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, In : *Proceeding of the LACONA 11 Congress*, Krakow.

GODET, M., VERGES-BELMIN, V., ANDRAUD, C., SAHEB, M., MONNIER, J., LEROY, E. & BOURGON, J., (2016), Laser yellowing of hematite-gypsum mixtures: a multi scale characterization, In : *Science and Art: A Future for Stone*, John Hughes & Howind Torsten, Paisley, vol. 2, p. 785-792.

GODET, M., VERGES-BELMIN, V., BROMBLET, P., COLOMBINI, A., SAHEB, M. & ANDRAUD, C., (2017b), Fly-ash contribution to Nd:YAG laser yellowing and its mitigation using UV-B light, *Journal of Cultural Heritage, (in press)*.

GRACIA, M., GAVIÑO, M., VERGES-BELMIN, V., HERMOSIN, B., NOWIK, W. & SAIZ-JIMENEZ, C., (2005), Mössbauer and XRD Study of the Effect of Nd:YAG-1064 nm Laser Irradiation on Hematite Present in Model Samples, In : K. DICKMANN, C. FOTAKIS et J. F. ASMUS (éd.), *LACONA V*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, vol. 100, p. 341-346.

GRAU-BOVE, J. & STRLIC, M., (2013), Fine particulate matter in indoor cultural heritage: a literature review, *Heritage Science*, vol. 1, n°1, p. 8.

GRAVEREAU, P., (2012), Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

GRISCOM, D. L., (1980), Electron spin resonance in glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 40, n°1-3, p. 211-272.

GRISCOM, D. L., (1984), Ferromagnetic resonance of precipitated phases in natural glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 67, p. 81-118.

GROSSI, C. M. & BRIMBLECOMBE, P., (2004), Aesthetics and perception of soiling, In : *Air pollution and cultural heritage : proceedings of the international workshop*, C. Saiz-Jimenez, Seville, p. 199-208.

GROSSI, C. M., BRIMBLECOMBE, P., ESBERT, R. M. & ALONSO, F. J., (2007), Color changes in architectural limestones from pollution and cleaning, *Color Research & Application*, vol. 32, n°4, p. 320-331.

GUALTIERI, A. F. & VENTURELLI, P., (1999), In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction, *American Mineralogist*, vol. 84, n°5-6, p. 895-904.

HERMOSIN, B., GAVINO, M. & SAIZ-JIMENEZ, C., (2004), Organic compounds in black crusts from different European monuments: a comparative study, In : *Air pollution and cultural heritage : proceedings of the international workshop*, C. Saiz-Jimenez, Seville, p. 47-55.

HIDAYAT, T., SHISHIN, D., DECTEROV, S. A. & JAK, E., (2016), Thermodynamic Optimization of the Ca-Fe-O System, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 47, n°1, p. 256-281.

HORVATH, H., (2002), Chapter 9: Particles, In : J. AUSTIN, P. BRIMBLECOMBE et W. T. STURGES (éd.), *Air pollution science for the 21st century*, Elsevier, Amsterdam ; Boston 1st ed, p. 1-52.

ICOMOS-ISCS, (2008), *Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre*, Paris, 78 p.

IWAMOTO, T. & ISHIGAKI, T., (2013), Fabrication of iron oxide nanoparticles using laser ablation in liquids, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 441, p. 1-5.

JIANG, N. & SPENCE, J. C. H., (2006), Interpretation of Oxygen K pre-edge peak in complex oxides, *Ultramicroscopy*, vol. 106, n°3, p. 215-219.

KLEIN, S., FEKRSANATI, F., HILDENHAGEN, J., DICKMANN, K., UPHOFF, H., MARAKIS, Y. & ZAFIROPULOS, V., (2001), Discoloration of marble during laser cleaning by Nd:YAG laser wavelengths, *Applied Surface Science*, vol. 171, p. 242-251.

KORTÜM, G., (1969), *Reflectance spectroscopy: principles, methods, applications*, Springer, New York, NY, 366 p.

KOSMAS, C. S., CURI, N., BRYANT, R. B. & FRANZMEIER, D. P., (1984), Characterization of Iron Oxide Minerals by Second-Derivative Visible Spectroscopy, *Soil Science Society of America Journal*, vol. 48, n°2, p. 401.

KOSMAS, C. S., FRANZMEIER, D. P. & SCHULZE, D. G., (1986), Relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions, and Al substitution of synthetic goethites and hematites, *Clays and Clay Minerals*, vol. 34, n°6, p. 625-634.

KUBELKA, P. & MUNK, F., (1931), Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche, *Zeitschrift für Technische Physik*, vol. 12, p. 593-601.

LAMI, E.-O. & THAREL, A., (1881), *Dictionnaire encyclopédique et biographique de l'industrie et des arts industriels*, Paris.

LARSON, J. H., MADDEN, C. & SUTHERLAND, I., (2000), Ince Blundell: the preservation of an important collection of classical sculpture, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1, p. S79-S87.

LAUF, R. J., (1985), Characterization of the mineralogy and microchemistry of fly ash, *Nuclear and chemical waste management*, vol. 5, p. 231-236.

LAZZARINI, L., MARCHESINI, L. & ASMUS, J. F., (1973), Lasers for the Cleaning of Statuary: Initial Results and Potentialities, *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 10, n°6, p. 1039-1043.

LAZZARINI, L. & PIEPER, R., (1988), *La dégradation et la conservation de la pierre*, UNESCO, Venise, 269 p.

LEFEVRE, R. A. & AUSSET, P., (2002), Atmospheric pollution and building materials: stone and glass, *Geological Society, London, Special Publications*, vol. 205, n°1, p. 329-345.

LEFEVRE, R. & AUSSET, P., (2001), Les effets de la pollution atmosphérique sur les matériaux du patrimoine bâti : la pierre et le verre, *Pollution atmosphérique*, n°172, p. 571-588.

LINDBERG, J. D. & SMITH, M. S., (1973), Reflectance spectra of gypsum sand from the white sands national monument and basalt from a nearby lava flow, *American Mineralogist*, vol. 58, p. 1062-1064.

MALENGREAU, N., MULLER, J.-P. & CALAS, G., (1994), Fe-Speciation in Kaolins: A Diffuse Reflectance Study, *Clays and Clay Minerals*, vol. 42, n°2, p. 137-147.

MANCEAU, A. & DRITS, V. A., (1993), Local structure of ferrihydrite and feroxyhite by exafs spectroscopy, *Clays Minerals*, vol. 28, p. 165-184.

MARAKIS, G., POULI, P., ZAFIROPULOS, V. & MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., (2003), Comparative study on the application of the 1st and the 3rd harmonic of a Q-switched Nd:YAG laser system to clean black encrustation on marble, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, p. 83-91.

MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., (2005), Black crusts and patinas on Pentelic marble from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): characterization and origin, *Analytica Chimica Acta*, vol. 532, n°2, p. 187-198.

MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., ZAFIROPULOS, V. & FOTAKIS, C., (1999), Excimer laser cleaning of encrustation on Pentelic marble: procedure and evaluation of the effects, *Applied Surface Science*, vol. 148, n°1-2, p. 92-104.

MATHEW, D. S. & JUANG, R.-S., (2007), An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering Journal*, vol. 129, n°1-3, p. 51-65.

MAYNARD, A. D., (1995), The application of electron energy-loss spectroscopy to the analysis of ultrafine aerosol particles, *Journal of Aerosol Science*, vol. 26, n°5, p. 757-777.

MCGEE, E. & MOSSOTTI, V., (1992), Gypsum accumulation on carbonate stone, *Atmospheric Environment*, vol. 26B, n°2, p. 249-253.

MEHRER, H., (2007), *Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*, Springer, Berlin ; New York, 651 p.

MEYOHAS, M.-E. & JATON, C., (1989), *Rapport n°107B - Basilique Saint-Denis, portail du transept, bras nord, essais de nettoyage des sculptures* (n° 107B), SAINT-DENIS - 93, Seine-Saint-Denis (Ile de France).

MEYOHAS, M.-E. & PICUR, V., (1992), Le portail de la basilique Saint-Denis. Nettoyage et traitement, In : J. PHILIPPON, D. JEANNETTE et R. LEFÈVRE (éd.), *La conservation de la pierre monumentale en France*, Press du CNRS, Paris.

MICHEL, F. M., EHM, L., ANTAO, S. M., LEE, P. L., CHUPAS, P. J., LIU, G., … PARISE, J. B., (2007), The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material, *Science*, vol. 316, n°5832, p. 1726-1729.

MIE, G., (1908), Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annalen der Physik*, vol. 330, n°3, p. 377-445.

MONNIER, J., (2008), *Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques - Caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation*, Paris, Université Paris-Est.

MOREAU, C., (2008), *Vieillissement naturel en milieu urbain de pierres calcaires hydrofugées : évaluation de la durabilité des traitements et de leur impact sur le nettoyage*, Reims, Université de Reims Champagne-Ardenne.

MORILLAS, H., MAGUREGUI, M., GARCIA-FLORENTINO, C., CARRERO, J. A., SALCEDO, I. & MADARIAGA, J. M., (2016), The cauliflower-like black crusts on sandstones: A natural passive sampler to evaluate the surrounding environmental pollution, *Environmental Research*, vol. 147, p. 218‑232.

MOROPOULOU, A., BISBIKOU, K., TORFS, K., VAN GRIEKEN, R., ZEZZA, F. & MACRI, F., (1998), Origin and growth of weathering crusts on ancient marbles in industrial atmosphere, *Atmospheric Environment*, vol. 32, n°6, p. 967‑982.

MORRIS, R. V., LAUER, H. V., LAWSON, C. A., GIBSON, E. K., KACE, G. A. & STEWART, C., (1985), Spectra and Other Physicochemical Properties of Submicron Powders of Hematite, Maghemite, Magnetite, Goethite and Lepidocrocite, *Journal of Geophysical Research*, vol. 90, n°B4, p. 3126‑3144.

NASSAU, K., (1983), Chapter 13: Colorants of many types, In : *The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color*, Wiley, New York, p. 285‑338.

NASSAU, K. (ED.), (1998), *Color for science, art and technology*, Elsevier, Amsterdam ; New York, 491 p.

NEWBY, P. T., MANSFIELD, T. A. & HAMILTON, R. S., (1991), Sources and economic implications of building soiling in urban areas, *Science of The Total Environment*, vol. 100, p. 347‑365.

ORIAL, G., (1995), Nettoyage des pierres des monuments français par laser. Mise au point de la méthode et contrôle de l'innocuité, In : *Proceeding of the 1995 LCP Congress*, Renato Pancella (éd.), Montreux, p. 469‑479.

ORIAL, G., (1997), *Mantes La Jolie - 78 Yvelines (Ile de France) - Eglise Notre-Dame (ancienne collègiale) - Façade occidentale - Restauration des portails, essais de nettoyage préliminaire* (LRMH n° 1013A), LRMH, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, 49 p.

ORIAL, G. & RIBOULET, G., (1989), Nettoyage des monuments historiques par désincrustation photonique des salissures, Présenté à Technologie industrielle, conservation restauration du patrimoine culturel: colloque AFTPV-SFIIC, Nice, p. 118‑125.

ORIAL, G. & RIBOULET, G., (1993), Elimination de croûtes noires sur marbre et craie: à quel niveau arrêter le nettoyage ?, In : *Conservation of Stone and Other Materials*, RILEM, Paris, vol. 2, p. 542‑549.

ORIAL, G. & VERGES-BELMIN, V., (1995), Monuments et technologie de pointe, le tour de France laser, In : *Monumental*, Editions du patrimoine, Paris.

PAILHE, N., WATTIAUX, A., GAUDON, M. & DEMOURGUES, A., (2008), Correlation between structural features and vis–NIR spectra of α-Fe2O3 hematite and AFe2O4 spinel oxides (A=Mg, Zn), *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, n°5, p. 1040‑1047.

PALLOT-FROSSARD, I. & DETALLE, V., (2015), L'utilisation du laser pour la restauration du patrimoine : une histoire passionnelle, In : MONUMENTAL (éd.), *Dossier Arles*, Éditions du patrimoine, Paris.

PANDEY, B. K., SHAHI, A. K., SHAH, J., KOTNALA, R. K. & GOPAL, R., (2014), Optical and magnetic properties of Fe2O3 nanoparticles synthesized by laser ablation/fragmentation technique in different liquid media, *Applied Surface Science*, vol. 289, p. 462‑471.

PARRIAUX, A. & ARNOULD, M., (2009), *Géologie: bases pour l'ingénieur*.

PATERSON, J. H. & KRIVANEK, O. L., (1990), Elnes of 3d transition-metal oxides, *Ultramicroscopy*, vol. 32, n°4, p. 319‑325.

POTGIETER-VERMAAK, S. S., GODOI, R. H. M., GRIEKEN, R. V., POTGIETER, J. H., OUJJA, M. & CASTILLEJO, M., (2005), Micro-structural characterization of black crust and laser cleaning of building stones by micro-Raman and SEM techniques, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 61, n°11‑12, p. 2460‑2467.

POULI, P. & EMMONY, D. C., (2000), The effect of Nd:YAG laser radiation on medieval pigments, In : *Lasers in the conservation of artworks III: proceedings of the international conference*, Renzo Salimbeni and Giorgio Bonsanti, Florence, vol. 1, p. 181-188.

POULI, P., FOTAKIS, C., HERMOSIN, B., SAIZ-JIMENEZ, C., DOMINGO, C., OUJJA, M. & CASTILLEJO, M., (2008), The laser-induced discoloration of stonework; a comparative study on its origins and remedies, *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 71, p. 932-945.

POULI, P., FRANTZIKINAKI, K., PAPAKONSTANTINOU, E., ZAFIROPULOS, V. & FOTAKIS, C., (2005), Pollution Encrustation Removal by Means of Combined Ultraviolet and Infrared Laser Radiation: The Application of this Innovative Methodology on the Surface of the Parthenon West Frieze, In : K. DICKMANN, C. FOTAKIS et J. F. ASMUS (éd.), *LACONA V*, Springer-Verlag, Berlin, vol. 100, p. 333-340.

POULI, P., OUJJA, M. & CASTILLEJO, M., (2012), Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimisation procedures and side effects, *Applied Physics A*, vol. 106, p. 447-464.

POULI, P., PAPAKONSTANTINOU, E., FRANTZIKINAKI, K., PANOU, A., FRANTZI, G., VASILIADIS, C. & FOTAKIS, C., (2016), The two-wavelength laser cleaning methodology; theoretical background and examples from its application on CH objects and monuments with emphasis to the Athens Acropolis sculptures, *Heritage Science*, vol. 4, n°1.

PRIETO-TABOADA, N., GOMEZ-LASERNA, O., MARTINEZ-ARKARAZO, I., OLAZABAL, M. Á. & MADARIAGA, J. M., (2014), Raman Spectra of the Different Phases in the CaSO4–H2O System, *Analytical Chemistry*, vol. 86, n°20, p. 10131-10137.

PRUHA, N., LLERENA, X. & LABOURE, M., (2000), *Basilique Saint-Denis - Portail du transept Nord (Porte des Valois) - Dossier des ouvrages exécutés: nettoyage laser, restaurations des statues-colonnes et travaux supplémentaires (juillet 1997 - janvier 1998)*, GROUX S.A., Seine Saint-Denis, Saint-Denis.

RAMPAZZI, L., (2004), Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments, *Talanta*, vol. 63, n°4, p. 967-977.

RAVEL, B. & NEWVILLE, M., (2005), ATHENA , ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 12, n°4, p. 537-541.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C., ELERT, K., SEBASTIAN, E., ESBERT, R. M., GROSSI, C. M., ROJO, A., ... ORDAZ, J., (2003), Laser cleaning of stone materials: an overview of current research, *Studies in Conservation*, vol. 48, n°sup1, p. 65-82.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C. & SEBASTIAN, E., (1996), Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation, *The Science of the Total Environment*, vol. 187, p. 79-91.

ROLLAND, O., (2012), *28, Chartres, cathédrale Notre-Dame, portail nord - Essais de déjaunissement de la statuaire nettoyée au laser* (Dossier documentaire descriptif des ouvrages exécutés), Chartres, 52 p.

ROSSMAN, G., (1976), Spectroscopic and magnetic studies of ferric iron hydroxy sulfates: the series Fe(OH)SO4.nH2O and the jarosites, *American Mineralogist*, vol. 61, p. 398-404.

ROZENBERG, G. K., DUBROVINSKY, L. S., PASTERNAK, M. P., NAAMAN, O., LE BIHAN, T. & AHUJA, R., (2002), High-pressure structural studies of hematite Fe2O3, *Physical Review B*, vol. 65, n°6.

RUFFOLO, S. A., COMITE, V., LA RUSSA, M. F., BELFIORE, C. M., BARCA, D., BONAZZA, A., ... SABBIONI, C., (2015), An analysis of the black crusts from the Seville Cathedral: A challenge to deepen the understanding of the relationships among microstructure, microchemical features and pollution sources, *Science of the Total Environment*, vol. 502, p. 157-166.

SABBIONI, C., (1995), Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers, *The Science of the Total Environment*, vol. 167, p. 49-55.

SABBIONI, C., GHEDINI, N. & BONAZZA, A., (2003), Organic anions in damage layers on monuments and buildings, *Atmospheric Environment*, vol. 37, n°9-10, p. 1261-1269.

SABBIONI, C. & ZAPPIA, G., (1992), Atmospheric-derived element tracers on damaged stone, *Science of The Total Environment*, vol. 126, n°1-2, p. 35-48.

SADEZKY, A., MUCKENHUBER, H., GROTHE, H., NIESSNER, R. & PÖSCHL, U., (2005), Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon*, vol. 43, n°8, p. 1731-1742.

SAIZ-JIMENEZ, C., (2004), *Air pollution and cultural heritage: proceedings*, Taylor&Francis, London.

SALIMBENI, R., VERGES-BELMIN, V., ANDREONI, A. & CASTILLEJO, M., (2003), The European community research concerning laser techniques in conservation, In : *ITECOM Proceedings*, Athens.

SALMON, L. G., (2004), Asinou church, Cyprus World Heritage Site aerosol pollutant study, In : *Air pollution and cultural heritage : proceedings of the international workshop*, C. Saiz-Jimenez, Seville, p. 63-70.

SANZ, M., OUJJA, M., REBOLLAR, E., MARCO, J. F., DE LA FIGUERA, J., MONTI, M., ... CASTILLEJO, M., (2013), Stoichiometric magnetite grown by infrared nanosecond pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, vol. 282, p. 642-651.

SAVITZKY, A. & GOLAY, M. J. E., (1964), Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures., *Analytical Chemistry*, vol. 36, n°8, p. 1627-1639.

SCHEINOST, A. C., CHAVERNAS, A., BARRON, V. & TORRENT, J., (1998), Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils, *Clays and Clay Minerals*, vol. 46, n°5, p. 528-536.

SCHEINOST, A. C. & SCHWERTMANN, U., (1997), VIS-NIR reflectance spectra of goethite (FeOOH) as a function of particle size, unit-cell size, and cation substitutions, *Lunar and Planetary Science XXVIII*.

SCHIAVON, N., (1992), Decay mechanisms of oolititic limestones in an urban environment : King's college chapel, Cambridge and St luke's church, London, In : *Stone cleaning and the nature, soiling and decay mechanisms of stone : proceedings*, Robin G.M. Webster, Edinburgh, p. 258-267.

SCHIEBENER, P., STRAUB, J., LEVELT SENGERS, J. M. H. & GALLAGHER, J. S., (1990), Refractive index of water and steam as function of wavelength, temperature and density, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 19, n°3, p. 677-717.

SHAUO, C.-N., CHAO, C.-G., WU, T. M. & SHY, H.-J., (2007), Magnetic and Optical Properties of Isolated Magnetite Nanocrystals, *Materials Transactions*, vol. 48, n°5, p. 1143-1148.

SHERMAN, D. M. & WAITE, T. D., (1985), Electronic spectra of Fe3+ oxides and oxide hydroxides in the near IR to the near UV, *American Mineralogist*, vol. 70, p. 1262-1269.

SIANO, S., (2008), Chapter 2.1. : Principles of laser cleaning in conservation, In : *Handbook of the use of lasers in conservation and conservation science*, COST office, Brussels.

SIANO, S., AGRESTI, J., CACCIARI, I., CIOFINI, D., MASCALCHI, M., OSTICIOLI, I. & MENCAGLIA, A. A., (2012), Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd:YAG lasers, *Applied Physics A*, vol. 106, n°2, p. 419-446.

SIANO, S., FABIANI, F., PINI, R., SALIMBENI, R., GIAMELLO, M. & SABATINI, G., (2000), Determination of damage thresholds to prevent side effects in laser cleaning of pliocene sandstone of Siena, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1, p. 47-53.

SIANO, S., GIAMELLO, M., BARTOLI, L., MENCAGLIA, A., PARFENOV, V. & SALIMBENI, R., (2008), Laser cleaning of stone by different laser pulse duration and wavelength, *Laser Physics*, vol. 18, n°1, p. 27-36.

SIANO, S., MARGHERI, F., PINI, R., MAZZINGHI, P. & SALIMBENI, R., (1997), Cleaning processes of encrusted marbles by Nd:YAG lasers operating in free-running and Q-switching regimes, *Applied Optics*, vol. 36, n°27, p. 7073-7079.

SIANO, S. & SALIMBENI, R., (2010), Advances in Laser Cleaning of Artwork and Objects of Historical Interest: The Optimized Pulse Duration Approach, *Accounts of Chemical Research*, vol. 43, n°6, p. 739-750.

SILFVAST, W. T., (2004), *Laser Fundamentals*, Cambridge University Press, Cambridge.

SKOULIKIDIS, T. & PAPAKONSTANTINOU, P., (1981), The mechanism of sulfation by atmospheric SO2 of limestones and marbles of the ancient monuments and statues. I. Observation in situ and measurements in the laboratory, *British Corrosion Journal*, vol. 16, p. 63-69.

SOKOL, E. ., KALUGIN, V. ., NIGMATULINA, E. ., VOLKOVA, N. ., FRENKEL, A. . & MAKSIMOVA, N. ., (2002), Ferrospheres from fly ashes of Chelyabinsk coals: chemical composition, morphology and formation conditions, *Fuel*, vol. 81, n°7, p. 867-876.

SÝKOROVA, I., HAVELCOVA, M., ZEMAN, A. & TREJTNAROVA, H., (2011), Carbon air pollution reflected in deposits on chosen building materials of Prague Castle, *Science of The Total Environment*, vol. 409, n°21, p. 4606-4611.

SZCZEPANOWSKA, H. M. & MOOMAW, W. R., (1994), Laser Stain Removal of Fungus-Induced Stains from Paper, *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 33, n°1, p. 25-32.

TABASSO, L., (1988), Traitement de conservation de la pierre, In : L. LAZZARINI et R. PIEPER (éd.), *La dégradation et la conservation de la pierre*, UNESCO, Venise, p. 211-224.

TAFTØ, J. & ZHU, J., (1982), Electron energy loss near edge structure (ELNES), a potential technique in the studies of local atomic arrangements, *Ultramicroscopy*, vol. 9, n°4, p. 349-354.

TANG, J., MYERS, M., BOSNICK, K. A. & BRUS, L. E., (2003), Magnetite Fe3O4 Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n°30, p. 7501-7506.

TEO, B. K., (1986), *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, Heidelberg.

TONIOLO, L., ZERBI, C. M. & BUGINI, R., (2009), Black layers on historical architecture, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 16, n°2, p. 218-226.

TÖRÖK, Á., LICHA, T., SIMON, K. & SIEGESMUND, S., (2011), Urban and rural limestone weathering; the contribution of dust to black crust formation, *Environmental Earth Sciences*, vol. 63, n°4, p. 675-693.

TORRENT, J. & BARRON, V., (2008), Chapter 13 : Diffuse Reflectance Spectroscopy, In : *Methods of Soil Analysis Part 5 - Mineralogical Methods,* Soil Science Society of America, vol. 5.

TRIAUD, A., (2006), Database of optical constants for cosmic dust - iron oxides.

UROSEVIC, M., YEBRA-RODRIGUEZ, A., SEBASTIAN, E. & CARDELL, C., (2012), Black soiling of an architectural limestone during two-year term exposure to urban air in the city of Granada (Spain), *The Science of the Total Environment*, vol. 414, p. 564-575.

VAN AKEN, P. A. & LIEBSCHER, B., (2002), Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals: new evaluation schemes of Fe L 23 electron energy-loss near-edge spectra, *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 29, n°3, p. 188-200.

VENAILLE, O., (1997), *Etude du traitement de matériaux de construction par ablation Laser. Caractérisation et interprétation de l'interaction laser-matériau* (CIFRE), Université d'Orléans.

VERGES-BELMIN, V., (1991), *Rapport n°107D - Basilique Saint-Denis, Façade Nord, portail, nettoyage des voussures* (n° 107D), SAINT-DENIS - 93, Seine-Saint-Denis (Ile de France).

VERGES-BELMIN, V., (1994), Pseudomorphism of gypsum after calcite, a new textural feature accounting for the marble sulphation mechanism, *Atmospheric Environment*, vol. 28, n°2, p. 295-304.

VERGES-BELMIN, V., (1995), Nettoyage des pierres des monuments français par laser. Comparaison avec d'autres méthodes, microsablage et compresse chimique, In : *Proceeding of the 1995 LCP Congress*, Renato Pancella (éd.), Montreux, p. 481-490.

VERGES-BELMIN, V., (1996), Towards a definition of common evaluation criteria for the cleaning of porous building materials: a review, *Science and Technology for Cultural Heritage*, vol. 5, n°1, p. 69-83.

VERGES-BELMIN, V., (2001), Chapitre 8: Altération des pierres mises en oeuvre, In : B. A. SCHREFLER et P. DELAGE (éd.), *Géomécanique environnementale, risques naturels et patrimoine*, Hermès Science Publications, Paris.

VERGES-BELMIN, V. & BROMBLET, P., (2000), Le nettoyage de la pierre, In : *Monumental*, Editions du patrimoine, Paris.

VERGES-BELMIN, V., DE OLIVEIRA, C. & ROLLAND, O., (2014a), Investigations on yellowing as an effect of laser cleaning at Chartres Cathedral, France, In : *ICOM-CC 17th Triennial Conference Preprints*, J. Bridgland (éd.), Melbourne.

VERGES-BELMIN, V., DE OLIVEIRA, C., TRICHEREAU, B., DETALLE, V., ROLLAND, O., LAFAIT, J. & ANDRAUD, C., (2014b), Poultice unyellowing of laser cleaned surfaces at Chartres cathedral (France); présenté à 9th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin (MONUBASIN9), Ankara, Turkey.

VERGES-BELMIN, V. & DIGNARD, C., (2003), Laser yellowing: myth or reality?, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, p. 238-244.

VERGES-BELMIN, V. & GODET, M., (2017), *Basilique Saint-Denis, Façade Nord, portail, constat d'état et dépoussiérage* (n° FD16-33), SAINT-DENIS - 93, Seine-Saint-Denis (Ile de France).

VERGES-BELMIN, V., GUIAVARC'H, M. & DE OLIVEIRA, C., (2012), *CHARTRES - 28, Eure-et-Loir (Centre) - Cathédrale Notre-Dame - Transept, bras nord : portails - Etude de l'épiderme des sculptures et évaluation de compresses de déjaunissement* (LRMH n° 236F), LRMH, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques.

VERGES-BELMIN, V., GUIAVARC'H, M., JOURD'HEUIL, I., ROLLAND, O. & ZANINI, A., (2015), Nd:YAG low Q-switched versus short free-running laser cleaning trials at Chartres cathedral, France, In : *Lacona X: Papers from the tenth conference on Lasers in the conservation of artworks*, Abdelrazek Elnaggar, Austin Nevin, Marta Castillejo, Matija Strlic (éd.), Sharjah, vol. 60, p. S12-S18.

VERGES-BELMIN, V., HERITAGE, A. & BOURGES, A., (2011), Powdered Cellulose Poultices in Stone and Wall Painting Conservation - Myths and Realities, *Studies in Conservation*, vol. 56, n°4, p. 281-297.

VERGES-BELMIN, V., LABOURE, M. & ROLLAND, O., (2006), Essais de déjaunissement de surfaces nettoyées au laser à la Basilique Saint-Denis, In : *Actes des Journées d'étude de la SFIIC*, SFIIC, Paris, p. 292-301.

VERGES-BELMIN, V., PICHOT, C. & ORIAL, G., (1993), Elimination de croûtes noires sur marbre et craie: à quel niveau arrêter le nettoyage ?, In : *Conservation of Stone and Other Materials*, RILEM, Paris, vol. 2, p. 534-541.

VERHOEF, L. G. W., (1988a), Chapter 2 : Changes in the appearance of the skin of the facade, In : *Soiling and cleaning of building facades: report of Technical Committee 62 SCF, RILEM*, Chapman and Hall, London ; New York, p. 18-64.

VERHOEF, L. G. W., (1988b), Chapter 3 : Airborne particulate matter and its measurement relevant to the soiling of facades, In : *Soiling and cleaning of building facades: report of Technical Committee 62 SCF, RILEM*, Chapman and Hall, London ; New York, p. 65-110.

VERHOEF, L. G. W., (1988c), *Soiling and cleaning of building facades: report of Technical Committee 62 SCF, RILEM*, Chapman and Hall, London ; New York, 187 p.

WANG, X. S., (2014), Mineralogical and chemical composition of magnetic fly ash fraction, *Environmental Earth Sciences*, vol. 71, n°4, p. 1673-1681.

WATT, J. & HAMILTON, R., (2003), Chapter 10 : The soiling of buildings by air pollution, In : P. BRIMBLECOMBE (éd.), *The effects of air pollution on the built environment*, Imperial College Press ; Distributed by World Scientific Pub. Co, London, vol. 2, p. 289-334.

WEEKS, C., (1998), The « Portail de la Mere Dieu » of Amiens Cathedral: Its Polychromy and Conservation, *Studies in Conservation*, vol. 43, n°2, p. 101.

WILKE, M., FARGES, F., PETIT, P.-E., BROWN, G. E. & MARTIN, F., (2001), Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study, *American Mineralogist*, vol. 86, n°5-6, p. 714-730.

WILLIAMS, D. B. & CARTER, C. B., (2009), *Transmission Electron Microscopy*, Springer US, Boston, MA.

XU, F., TANG, J. & GAO, S., (2010), Characterization and origin of weathering crusts on Kylin carved-stone, Kylin countryside, Nanjing – A case study, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 11, n°2, p. 228-232.

XUE, Q. & LU, S., (2008), Microstructure of ferrospheres in fly ashes: SEM, EDX and ESEM analysis, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, vol. 9, n°11, p. 1595-1600.

YANG, J., ZHAO, Y., ZYRYANOV, V., ZHANG, J. & ZHENG, C., (2014), Physical–chemical characteristics and elements enrichment of magnetospheres from coal fly ashes, *Fuel*, vol. 135, p. 15-26.

ZAFIROPULOS, V., BALAS, C., MANOUSAKI, A., MARAKIS, Y., MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., MELESANAKI, K., … DOGARIU, A., (2003), Yellow effect and discoloration of pigments: experimental and theoretical studies, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, p. 249s-256s.

ZAFIROPULOS, V., POULI, P., KYLIKOGLOU, V., MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., LUK'YANCHUK, B. S. & DOGARIU, A., (2005), Synchronous Use of IR and UV Laser Pulses in the Removal of Encrustation: Mechanistic Aspects, Discoloration Phenomena and Benefits, In : K. DICKMANN, C. FOTAKIS et J. F. ASMUS (éd.), *Lasers in the Conservation of Artworks*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, vol. 100, p. 311-318.

ZAPPIA, G., SABBIONI, C. & GOBBI, G., (1993), Non-carbonate carbon content on black and white areas of damaged stone monuments, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 27, n°7, p. 1117-1121.

Liste des figures

Figure 1 : Schéma de formation d'une croûte noire ; a. pierre calcaire abritée de la pluie ; b. sulfatation et dépôt de particules conduisant à c. formation et croissance d'une couche de gypse épigénique surmontée d'une croûte noire gypseuse. 24
Figure 2 : Exemple de différentes croûtes noires ; gauche : stratification d'une croûte noire en cinq couches sur pierre calcaire à Budapest (source : Török *et al.*, 2011) ; droite : croûte noire sur marbre de Carrare de S. Maria del Fiore à Florence (source : Bonazza *et al.*, 2005). 25
Figure 3 : Couche d'oxalate de calcium sur marbre de l'église San Frediano à Pise (source : Rampazzi, 2004). 27
Figure 4 : Schéma d'une croûte noire sur pierre calcaire. 28
Figure 5 : Basilique Saint-Denis, façade occidentale; à gauche : encrassée en 1917 @BNF; à droite : après restauration en 2016 @CMN. 29
Figure 6 : Les différents processus d'interaction laser-matière. 34
Figure 7 : Schéma d'une machine laser. 36
Figure 8 : Restes de croûte noire décolorée après nettoyage laser sur le portail Saint Jean de la cathédrale de Rouen (source : Orial & Vergès-Belmin, 1995). 41
Figure 9 : Schéma des différentes étapes du nettoyage laser d'une pierre encrassée ; a. absorption du faisceau laser et augmentation de la température dans la croûte noire ; b. vaporisation sélective des particules les plus absorbantes et apparition de fortes contraintes thermomécaniques dans le matériau ; c. explosion thermique rapide et expulsion de matière vaporisée (atomes, molécules) et de particules solides ; légende : parallélépipèdes gris = cristaux de gypse ; cercles et formes arrondies = particules atmosphériques ; rectangle rouge en pointillé = zone d'échauffement thermique. 42
Figure 10 : Bas-relief en marbre de Carrare ayant séjourné un siècle dans la cour de l'école de Beaux-Arts à Paris (photographie) : bandes de nettoyage laser (étoile) et micro-abrasion (losange) sur fond non nettoyé de croûte noire et aspect des trois zones en lame mince taillée perpendiculairement à la surface (source : Vergès-Belmin & Dignard, 2003). 45
Figure 11 : Contrastes de couleur dus à l'emploi de différentes techniques de nettoyage ; gauche : portail de la Mère-Dieu, cathédrale d'Amiens en 2017 ©LRMH ; droite : portail du transept nord, cathédrale de Chartres en 2012 ©Rolland. 46
Figure 12 : Zone nettoyée au laser de l'église Saint-Michel de Bordeaux ; la patine et les fragiles écailles visibles sur l'épiderme de la pierre ont pu être préservées grâce à un nettoyage laser minutieux (source : Bromblet *et al.*, 2003). 47
Figure 13 : Élimination de la salissure et préservation d'un ancien traitement par nettoyage laser (lame mince pétrographique) (source : Orial, 1995). 48
Figure 14 : Résidus observés à la surface jaune après irradiation d'un mélange ternaire gypse-hématite-graphite appliquée sur marbre de Carrare (image MEB) (source : Klein *et al.*, 2001). 49
Figure 15 : Résidus observés sur la surface jaune après irradiation d'une croûte noire modèle à base d'hématite 1%$_m$ appliquée sur un substrat de plâtre (image MEB) (source : De Oliveira *et al.*, 2016a). 50
Figure 16 : Nuanciers « hématite » et « carbone » ; les valeurs à gauche correspondent aux différentes fluences utilisées ; les colonnes verticales correspondent à différentes concentrations massiques d'hématite ou de noir de fumée indiquées sur la ligne blanche horizontale au milieu ; les couleurs de références avant irradiation sont visibles à droite de chaque fenêtre irradiée (source : De Oliveira *et al.*, 2016a). 50
Figure 17 : Tests de différentes compresses à Chartres, avant et après application ; (source : Rolland, 2012). 52
Figure 18 : Application de compresses de gel d'agar pour réduire la coloration jaune à la cathédrale de Chartres (source: De Oliveira, 2014a). 53
Figure 19 : Croûte noire modèle à base de noir de fumée sur plâtre; à gauche : non irradié, à droite : irradié au laser à 1064 nm, au milieu : irradié à 1064 nm puis exposé à la lumière UV ; (source : De Oliveira *et al.*, 2015). 54
Figure 20 : Nettoyage comparatif d'une balustrade encrassée avec différents temps d'impulsions et différentes fluences ; les chiffres indiquent la fluence utilisée ; dry = nettoyage à sec (source : Siano *et al.*, 2012). 55
Figure 21 : Nettoyage séquentiel IR puis UV (à gauche) et synchrone (à droite) de plâtre encrassé (source : Pouli *et al.*, 2016). 56
Figure 22 : Méthodologie générale de l'étude. 63

Figure 23 : Ensemble des techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des échantillons. 64
Figure 24 : Méthodologie spécifique à l'étude de la croûte noire naturelle. 65
Figure 25 : Schéma d'une éprouvette de croûte noire synthétique. 65
Figure 26 : Protocole de réalisation d'une éprouvette de croûte modèle épaisse à base d'hématite (30%$_m$). 67
Figure 27 : Courbe de calibration de la fluence en fonction de la distance de travail (1064 nm). 69
Figure 28 : Protocole d'irradiation – exemple d'une croûte modèle épaisse ; gauche : schéma du protocole expérimental ; milieu : schéma après irradiation sans ablation à faible fluence (décoloration) ; droite : schéma après irradiation avec ablation. 70
Figure 29 : Schéma du grattage de poudre au scalpel. 71
Figure 30 : Collecte des particules ablatées lors de l'irradiation laser. 71
Figure 31 : Protocole d'irradiation de la croûte noire naturelle de la basilique Saint-Denis mise sous différentes formes. 71
Figure 32 : Espace colorimétrique CIE LabCh (adapté de la source : http://blog.xrite.com). 72
Figure 33 : Principaux types de comportement magnétique (traduit de Mathew & Juang, 2007). 79
Figure 34 : Comportement superparamagnétique de nanoparticules de maghémite (source : Berger *et al.*, 2001). 80
Figure 35 : Spectre XAS typique au seuil K du fer (croûte modèle non irradiée). 81
Figure 36 : Synchrotron SOLEIL – photographie vue aérienne (source : https://www.synchrotron-soleil.fr). 83
Figure 37 : Analyse XAS sur DiffAbs ; l'échantillon est entouré d'un cercle ; la distance entre la source X et l'échantillon est de quelques dizaines de centimètres. 83
Figure 38 : Extraction du pré-seuil avec une spline cubique (spectre $FeCl_2$ de référence). 84
Figure 39 : Diagramme de Wilke (2001) repris par Cochain (2009). 85
Figure 40 : Extraction du signal EXAFS X(E) par soustraction du fond atomique. 85
Figure 41 : Signal EXAFS $k^2X(k)$. 86
Figure 42 : X(R) : transformée de Fourier du signal $k^2X(k)$ avec $2<k<9$ (partie réelle, partie imaginaire et amplitude complexe). 86
Figure 43 : Dégradation d'une particule de gypse due au faisceau électronique du MEB-FEG (images SE) ; gauche : création d'une fissure dès quelques secondes ; droite : ouverture de la fissure dès une dizaine de secondes. 89
Figure 44 : Processus d'interaction électron-matière pour un objet mince (10-100 nm). 89
Figure 45 : Différents modes d'imagerie au MET ; gauche : STEM champ clair ; droite : STEM champ sombre annulaire à grand angle (HAADF). 91
Figure 46 : Exemple de cliché de diffraction par sélection d'aire (SAED) ; gauche : zone sélectionnée par le diaphragme (image TEM-BF) ; droite : cliché de diffraction correspondant. 91
Figure 47 : Différents types de clichés de diffraction électronique. 92
Figure 48 : Exemple de spectre EELS (adapté de Williams & Carter, 2009). 93
Figure 49 : Spectres ELNES d'oxyhydroxydes de fer de référence ; gauche : seuil L du fer ; droite : seuil K de l'oxygène (source : Chen *et al.*, 2009). 94
Figure 50 : Insertion d'une lame FIB dans le microscope Titan. 94
Figure 51 : Préparation FIB; gauche : microscope Hélios NanoLab650 (source : http://labsoft.pl); milieu : usinage par projection d'ions Ga (image MEB-BSE); droite : affinage de la tranche de matière (image MEB-BSE). 95
Figure 52 : Différents types de dégradations dues au faisceau électronique au MET. 96
Figure 53 : Méthodologie spécifique à l'étude de cas sur le portail des Valois. 97
Figure 54 : Mesure de la réflexion avec un spectromètre portable. 98
Figure 55 : Mesures de la composition chimique des surfaces avec un appareil de fluorescence portable. 98
Figure 56 : Atténuation de l'effet jaune par exposition à la lumière UV (313 nm). 99
Figure 57 : Courbe de calibration de la fluence en fonction de la distance de travail (355 nm). 100
Figure 58 : Irradiation directe UV d'une éprouvette de croûte modèle (vue de dessus) ; les chiffres représentent les fluences utilisées. 101
Figure 59 : Irradiation séquentielle IR puis UV d'une éprouvette de croûte modèle (vue de dessus); les chiffres représentent les fluences utilisées. 101
Figure 60 : Croûtes modèles avant et après irradiation laser (photographies vues de dessus). 106
Figure 61 : Représentation des coordonnées chromatiques en coordonnées polaires (croûte modèle) ; les deux points encadrés d'un rectangle (1%) ou d'un ovale (30%) correspondent respectivement aux éprouvettes fine et épaisse. 107

Figure 62 : Représentation de la clarté L* en fonction de la saturation C* (croûte modèle) ; les deux points encadrés d'un rectangle (1%) ou d'un ovale (30%) correspondent respectivement aux éprouvettes fine et épaisse. 107
Figure 63 : Spectre de réflexion diffuse de la croûte fine à 30% d'hématite dans la région visible. 108
Figure 64 : Spectre d'absorption de la croûte fine à 30 % avant irradiation. 109
Figure 65 : Spectre d'absorption de la croûte fine à 30% après irradiation. 109
Figure 66 : Spectres de réflexion diffuse de la croûte fine à 30%m d'hématite dans le proche infra-rouge (1000-2500 nm). 110
Figure 67 : Spectres RPE de la croûte modèle à 30% (température ambiante) ; le spectre de la croûte avant traitement laser a juste été acquis entre 100 et 4000 G pour vérifier l'absence de résonance RPE. 112
Figure 68 : Evolution en température du spectre RPE de la croûte modèle décolorée. 112
Figure 69 : Evolution en température du spectre RPE de la croûte modèle irradiée. 113
Figure 70 : Croûte modèle épaisse avant (a.) et après décoloration (b.) et après irradiation (c.) (images MO). 115
Figure 71 : Particules ablatées lors de l'irradiation laser de croûte modèle épaisse à 30% (image MO). 116
Figure 72 : Fragment de croûte fine à 30% irradiée sur la moitié droite ; a. image MO ; b. vue en coupe de la zone non irradiée (image MEB-BSE); c. zone non irradiée (image MEB-BSE); d. zone irradiée (image MEB-BSE), les flèches indiquent les points blancs ; e. et f. spectres EDX acquis sur les points indiqués sur c. et d. par une croix rouge. 117
Figure 73 : Amas de particules d'hématite sur des cristaux de gypse avant irradiation (image MEB-SE) ; noter la surface lisse des cristaux de gypse. 118
Figure 74 : Microparticule à la surface des cristaux de gypse – croûte modèle après irradiation (image MEB-SE). 118
Figure 75 : Nanostructures à la surface des cristaux de gypse après irradiation (images MEB-SE) ; légende : flèches blanches = nanoparticules ; flèches jaunes = nanostructures irrégulières. 119
Figure 76 : Analyse MEB-EDX de nanostructures ; à gauche : image MEB-SE avec localisation des pointés ; à droite : spectres EDX correspondants, le Pt provient de la métallisation ; 119
Figure 77 : Distribution de taille des nanoparticules sphériques observées sur les particules ablatées lors de l'irradiation laser de la croûte modèle épaisse à 30%. 120
Figure 78 : Spectre Raman d'un amas de particules rouges. 120
Figure 79 : Spectre Raman des microparticules noires sphériques. 120
Figure 80 : Spectres Raman de la surface irradiée et des particules ablatées. 121
Figure 81 : Spectres XANES normalisés obtenus sur la croûte fine à 1% d'hématite, avant et après irradiation laser 122
Figure 82 : Pré-seuils extraits des spectres XANES normalisés de la croûte fine à 30%. 122
Figure 83 : Positionnement des points expérimentaux des croûtes modèles dans le diagramme de Wilke *et al.* (2001) repris par Cochain (2009) 122
Figure 84 : Spectres EXAFS de la croûte modèle fine à 1% avant et après irradiation. 123
Figure 85 : Spectres de pseudo distribution radiale EXAFS FT($k^3\chi(k)$) de la croûte modèle fine à 1% avant et après irradiation (non corrigé de la phase). 124
Figure 86 : Spectres de pseudo distribution radiale et distances Fe-Fe dans l'hématite et la goethite (Manceau & Drits, 1993). 124
Figure 87 : Comparaison des spectres EXAFS expérimental et calculé de la croûte irradiée ; a. spectre EXAFS $k^3\chi(k)$; b. transformée de Fourier correspondante FT($k^3\chi(k)$). 125
Figure 88 : Nanostructures observées provenant des particules ablatées – croûte modèle avec a., b., c. = nanostructures à la surface de particules de gypse ; d., e., f. = nanostructures isolées (images TEM-BF) ; Légende : flèche blanche = nano-sphères; flèche noire = nanostructures irrégulières. 127
Figure 89 : Observation des découpes FIB (images STEM-HAADF) ; a. surface irradiée ; b. particule ablatée ; à droite de chaque image se trouve un dessin explicatif. 128
Figure 90 : Analyses MET-EDX de nanostructures isolées – croûte modèle ; à gauche : image STEM-BF, les lignes claires correspondent au film troué de carbone ; à droite : spectres EDX, le cuivre provient de la grille de cuivre qui supporte l'échantillon. 128
Figure 91 : Petite nano-sphère et nano-résidus; a. spectre-image (0,5 Å/pixel) ; b. superposition des cartes ; c. cartes d'intensité de seuil extraites du spectre-image ; la couche inter-faciale est indiquée par une flèche blanche. 129
Figure 92 : Clichés de diffraction électronique obtenus sur les nanostructures – croûte modèle ; a. nano-sphère (image TEM-BF) ; b. nanostructures sur bâtonnet de gypse (image TEM-BF); c. et d. clichés de

diffraction correspondant à la zone cerclée en pointillé blanc ; e. distances interréticulaires d_{hkl} extraites des clichés. 130
Figure 93 : Mise en évidence de nanocristallites à la surface d'une plaquette de gypse par imagerie champ sombre ; à gauche : image TEM-BF ; à droite : image TEM-DF ; légende : cercle pointillé = zone du cliché de diffraction ; cercle plein = faisceau diffracté sélectionné pour faire l'image en champ sombre. 131
Figure 94 : Signatures spectrales EELS de la particule arrondie et des nano-résidus ; à gauche : spectre-image (1 nm/pixel) ; à droite : spectres EELS extraits des zones indiquées ; le carbone provient de la couche de carbone utilisée pour métalliser l'échantillon lors de la découpe FIB. 131
Figure 95 : Schéma de différentes zones analysées autour de la petite nano-sphère ; les rectangles blancs représentent la localisation des analyses EELS 132
Figure 96 : Seuils EELS obtenus sur différentes zones autour de la petite nano-sphère. 132
Figure 97 : Spectres ELNES au seuil L du fer obtenus sur différentes nanostructures ; a. et b. localisation des analyses (images STEM-HAADF) ; c. spectres ELNES ; la flèche indique le maximum local du seuil L_2. 133
Figure 98 : Spectres ELNES au seuil L du fer de divers composés de référence ; a. greigite (Calvert *et al.*, 2005); b. ferrihydrite 6-raies (Calvert *et al.*, 2005) ; c. magnétite et magnétite oxydée (Almeida *et al.*, 2014); d. brownmillerite (Gloter *et al.*, 2000). 134
Figure 99 : Spectre-ligne ELNES au seuil L du fer de nano-résidus ; a. localisation de la ligne (image STEM-HAADF) ; b. spectres ELNES acquis tous les 20 nm. 134
Figure 100 : Spectres ELNES au seuil K de l'oxygène obtenus sur différentes nanostructures ; a. et b., localisation des analyses (images STEM-HAADF) ; c. spectres ELNES. 135
Figure 101 : Spectres ELNES au seuil K de l'oxygène correspondant au spectre-ligne de la Figure 99 ; les flèches noires indiquent les variations de forme. 136
Figure 102 : Modélisation du coefficient de réflexion R_{12} de nanoparticules de magnétite (50 nm) dispersées sur un substrat blanc ; a. schéma du système modélisé ; b. $R_{12}(\lambda)$ avec coordonnées chromatiques et couleur RGB correspondantes. 137
Figure 103 : Croûte noires reconstituées avant et après irradiation laser ; gauche : croûte fine ; droite : croûte épaisse (photographies vues de dessus) 138
Figure 104 : Représentation des coordonnées chromatiques en coordonnées polaires (croûte reconstituée). 139
Figure 105 : Représentation de la clarté L* en fonction de la saturation C* (croûte reconstituée). 140
Figure 106 : Spectres de réflexion des croûtes reconstituées dans la région visible. 140
Figure 107 : Spectre d'absorption et dérivée seconde de la croûte reconstituée ; a. avant irradiation ; b. après irradiation. 141
Figure 108 : Spectres RPE à température ambiante (TA) et 10 K ; a. avant irradiation ; b. après irradiation. 143
Figure 109 : Coupe transversale de la croûte noire naturelle provenant de la basilique Saint-Denis (image MO) 144
Figure 110 : Fraction aimantée de la croûte noire naturelle provenant de la basilique Saint-Denis (image MO) 145
Figure 111 : Pastille de croûte noire provenant de la basilique Saint-Denis irradiée au laser sur la moitié gauche (image MO). 145
Figure 112 : Croûte reconstituée épaisse a. avant irradiation ; b. après irradiation sans ablation (décoloration), c. après irradiation avec ablation (images MO). 146
Figure 113 : Particules ablatées lors de l'irradiation laser d'une croûte épaisse ; pointillés blancs = agglomérats de cristaux de gypse ; flèche blanche = microparticules noires ou colorées (image MO) 147
Figure 114 : Fragment de croûte noire naturelle (image MEB-SE) ; cercle plein = particule lisse ; cercle pointillé = particule poreuse. 147
Figure 115 : Cartographie EDX de la coupe transversale ; a. image MEB-BSE ; b. superposition des cartes ; en dessous : cartes chimiques élémentaires. 148
Figure 116 : Fraction magnétique de la poudre de croûte noire naturelle (image MEB-BSE). 149
Figure 117 : Analyses EDX de particules sphériques magnétiques : image MEB-BSE avec localisation des pointés et spectres EDX correspondants. 150
Figure 118 : Distribution de taille des particules sphériques observées dans la croûte noire naturelle et de la fraction magnétique. 150
Figure 119 : Plaquette de gypse synthétique provenant de la croûte reconstituée épaisse (image MEB-SE) ; noter l'aspect lisse des surfaces. 151
Figure 120 : Amas de particules ablatées – croûte reconstituée (images MEB-SE) ; légende : flèche blanche : nano-sphère; flèche jaune : résidus nanométriques. 152

Figure 121 : Analyse EDX des particules ablatées ; gauche = image MEB-BSE avec localisation du pointé ; droite = spectre EDX correspondant. Note : le platine (Pt) et le palladium (Pd) proviennent de la métallisation, le carbone (C) peut provenir d'une contamination ou du scotch carbone sous-jacent. 152
Figure 122 : Fraction aimantée de la croûte noire naturelle après irradiation (image MEB-SE). 153
Figure 123 : Analyse EDX de la fraction magnétique irradiée; gauche = image MEB-BSE avec localisation du pointé ; droite = spectre EDX correspondant. Note : le platine (Pt) provient de la métallisation, le carbone (C) peut provenir d'une contamination ou du scotch carbone sous-jacent. 153
Figure 124 : Spectres Raman de a. microparticules provenant de la croûte noire naturelle avec grain rouge = mélange hématite-magnétite, grain orange := maghémite, grain noir n°1 = composés carbonés, grain noir n°2 = mélange magnétite-composés carbonés; b. magnétite (source : Pinch W., RRUFF) ; c. hématite Aldrich, d. maghémie Aesar ; e. suies générées à partir de la combustion de propane en laboratoire (LISA) avec un moteur miniCAST séries 6200. 154
Figure 125 : Spectres XANES normalisés obtenus sur la coupe transversale de croûte noire naturelle avant et après irradiation laser. 155
Figure 126 : Positionnement des points expérimentaux de la croûte noire naturelle dans le diagramme de Wilke *et al.* (2001) repris par Cochain (2009). 155
Figure 127 : Nanostructures observées provenant des particules ablatées – croûte reconstituée avec a., b., c. = nanostructures à la surface de particules de gypse ; d., e., f. = nanostructures isolées (images TEM-BF) ; Légende : flèche blanche = nano-sphère; flèche noire = nano-résidus. 157
Figure 128 : Analyses EDX de nanostructures – croûte reconstituée ; a. nano-sphère (image TEM-BF) ; b. nano-résidus sur baguette de gypse (image TEM-BF) ; c. et d. spectres EDX correspondants. 157
Figure 129 : Etude de l'interface entre une particule de gypse et une nano-sphère ; a. image STEM-BF avec localisation du spectre-ligne EDX (flèche blanche) ; b. profils de concentration correspondants. 158
Figure 130 : Cartographie EDX de nanostructures à la surface d'une baguette de gypse ; a. image STEM-HAADF; b. cartes élémentaires ; légende : flèche pleine = nano-résidus, flèche pointillé = nano-sphère, encadré tireté = zone d'analyse EDX. 158
Figure 131 : Clichés de diffraction électronique obtenus sur les nanostructures – croûte reconstituée ; a. nano-sphère (image TEM-BF) ; b. nano-résidus sur particule de gypse (image TEM-BF) ; c. et d. clichés de diffraction obtenus sur la zone cerclée en pointillés ; e. distances interréticulaires d_{hkl} extraites des clichés. 159
Figure 132 : Portail des Valois en 2015 © Bouchardon. 161
Figure 133 : Façade occidentale en 1917 ©BNF. 161
Figure 134 : Portail des Valois vers 1899-1900 ©Martin Sabon Felix. 161
Figure 135 : Essais de nettoyage laser par Jean Delivré (1993) ©LRMH. 163
Figure 136 : Portail des Valois après restauration par Groux (1998) ©LRMH ; noter les contrastes de couleur entre les parties hautes et basses du portail (photos argentiques). 163
Figure 137 : Schéma récapitulatif des différents nettoyages effectués sur le portail des Valois. 164
Figure 138 : Coordonnées colorimétriques obtenues sur différentes zones du portail des Valois. 165
Figure 139 : Spectres de réflexion dans le visible de a. différentes zones ocre jaune; b. différentes zones beige clair ; c. et d. dérivée secondes calculées respectivement à partir des spectres a. et b.; légende : voir la nomenclature du rapport LRMH ; note : les oscillations observées entre 535 et 600 nm sont un artefact dû à un défaut électronique du spectromètre. 165
Figure 140 : Spectres de réflexion dans le proche infra-rouge de zones ocre jaune localisées à différents endroits du portail. 166
Figure 141 : Spectres de réflexion dans le proche infra-rouge de zones beige clair de différentes sculptures de voussures. 166
Figure 142 : Spectres de fluorescence X typique obtenu sur le portail des Valois ; les raies non indexées correspondent à des raies L d'éléments indiqués ou de métaux lourds provenant de l'appareil. 166
Figure 143 : Spectres de fluorescence X de zones *beige clair* montrant du plomb et du zinc. 167
Figure 144 : Prélèvements vus de dessus provenant de a. zone non nettoyée ; b. zone ocre jaune nettoyée au laser ; c. zone beige clair nettoyée par nébulisation ; d., e., f. = vues en coupe de a., b., c. (images MO). 168
Figure 145 : Cartes chimiques élémentaires obtenues sur les coupes transversales de prélèvements. 169
Figure 146 : Eprouvettes artificiellement salies par de la croûte noire ou des cendres, irradiées au laser puis exposées à un rayonnement UV (313 nm). 173
Figure 147 : Evolution des coordonnées chromatiques pour les éprouvettes à base de cendres et croûte noire durant l'exposition UV ; a. clarté L* ; b. représentation en coordonnées polaires. 174

Figure 148 : Evolution des coordonnées chromatiques de l'éprouvette à base d'hématite durant l'exposition UV. 174
Figure 149 : Spectres de réflexion de l'éprouvette à base d'hématite irradiée avant et après exposition au rayonnement UV. 174
Figure 150 : Irradiations directes au laser A. infra-rouge (1064 nm) ; B. ultra-violet (355 nm) des échantillons 1. croûte modèle à 1% d'hématite ; 2. croûte modèle à 30% d'hématite ; 3. croûte reconstituée ; échelle : chaque carré irradié fait 1 cm de côté. 175
Figure 151 : Irradiation directe UV de croûte épaisse a. à 30% d'hématite ; b. reconstituée ; c. et d. morphologie des zones encadrées de pointillés sur a. et b. (images MO). 176
Figure 152 : Irradiation séquentielle IR puis UV de croûtes a. modèle à 1% d'hématite ; b. modèle à 30% d'hématite ; 3. reconstituée ; échelle = chaque petit carré irradié fait 1 cm de côté. 177
Figure 153 : Schéma-bilan des principaux types de microparticules observés dans la croûte noire provenant de la basilique Saint-Denis. 183
Figure 154 : Schéma-bilan sur les résidus d'irradiation des croûtes noires synthétiques. 188
Figure 155 : Hypothèse mécanistique expliquant l'origine de la couleur des zones a. ocre jaune nettoyées au laser et b. beige clair nettoyées par d'autres techniques. 190
Figure 156 : Impact du rayonnement UV émis par des lampes fluorescentes sur la coloration jaune de a. une croûte modèle à base d'hématite et b. une croûte reconstituée à partir de croûte noire naturelle (schéma des éprouvettes vues de haut). 192
Figure 157 : Résumé des variations chromatiques liées au jaunissement laser ; a. jaunissement laser d'une croûte modèle à base d'hématite ; b. jaunissement laser d'une croûte reconstituée à partir de croûte naturelle ; c. comparaison des zones ocre jaune nettoyées au laser et des zones beige clair nettoyées par d'autres techniques du portail des Valois ; d. atténuation de la coloration jaune d'éprouvettes de croûtes noires synthétiques par exposition à de la lumière UV. 194

Liste des tableaux

Tableau 1 : Particules de combustion observées dans les croûtes noires ; sources des photos de haut en bas : (Ausset *et al.*, 1998, 1999; Urosevic *et al.*, 2012; Sabbioni, 1995; Urosevic *et al.*, 2012)). 26
Tableau 2 : Liste non exhaustive des lasers de nettoyage disponibles en France en 2017 ; LRMH= Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques ; C2RMF = Centre de Recherche et Restauration des Musées de France. 34
Tableau 3 : Paramètres laser usuels. 37
Tableau 4 : Coordonnée chromatique b^* et jaunissement induit par nettoyage laser ; les valeurs de b* obtenues après nettoyage laser sont indiquées en gras ; Sources : 1. (Batishche *et al.*, 2005) 2. (Pouli *et al.*, 2008) ; 3. (Vergès-Belmin, 1995) ; 4. (Bromblet & Guillon, 2013) ; 5. (Vergès-Belmin *et al.*, 2014a). 44
Tableau 5 : Matériel utilisé pour la confection des croûtes noires synthétiques ; la croûte noire naturelle a été prélevée en 2001 en partie haute de la Basilique. 66
Tableau 6 : Différents modes de préparation de la croûte noire naturelle. 68
Tableau 7 : Seuils de décoloration et d'ablation des croûtes synthétiques à 1064 nm ; N.D. = non déterminé. 69
Tableau 8 : Paramètres d'irradiation utilisés à 1064 nm pour les croûtes synthétiques. 70
Tableau 9 : Coordonnées colorimétriques du système CIELabCh. 72
Tableau 10 : Oxydes de fer de référence. 97
Tableau 11 : Matériel utilisé pour confectionner les éprouvettes spécifiques aux essais d'atténuation UV. 99
Tableau 12 : Paramètres d'irradiation utilisés pour les essais d'irradiation UV. 100
Tableau 13 : Coordonnées colorimétriques des croûtes modèles; pour la croûte épaisse à 1% d'hématite, les valeurs après irradiation sont celles de la croûte décolorée. 106
Tableau 14 : Bandes d'absorption observées dans la région du proche-infrarouge et comparaison avec des références de la littérature. 110
Tableau 15 : Composition chimique quantitative de la croûte modèle à 30% avant et après irradiation laser ; la composition chimique avant irradiation est estimée par calcul. 111
Tableau 16 : Position des structures fines des spectres XANES de la croûte fine à 1% d'hématite. 121
Tableau 17 : Paramètres obtenus par simulation EXAFS à partir de goethite ; ΔE_0 (eV)=-1,44 ; χ^2=132,8 ; R_{factor}= 0,009. 125
Tableau 18 : Coordonnées colorimétriques des croûtes reconstituées. 139
Tableau 19 : Composition chimique quantitative de la croûte noire naturelle et de la croûte reconstituée. 142
Tableau 20 : Position des structures fines des spectres XANES de la coupe transverse avant et après irradiation. 154
Tableau 21 : Composition chimique élémentaire obtenue à partir des spectres EDX de la Figure 128. 158
Tableau 22 : Seuils d'ablation et fenêtre de nettoyage pour l'irradiation directe UV à 1 Hz. 176
Tableau 23 : Fenêtres de « déjaunissement » des croûtes noires modèle et reconstituée. 177