

Températures atteintes par la charpente de Notre-Dame de Paris lors de l'incendie du 15 avril 2019 déterminées par la paléothermométrie Raman

Comptes Rendus Géoscience 352 (2020) 7 – 18

Damien Deldicque ; Jean – Noël Rouzaud

(traduction post-éditée par N. Bacaër, suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



Résumé

Lorsque la cathédrale Notre-Dame de Paris a brûlé, la charpente en chêne a été presque entièrement détruite. Les températures atteintes ont été déterminées par une méthode originale de paléothermométrie Raman appliquée aux charbons collectés après l'incendie. Les spectres Raman des charbons évoluent de manière monotone et irréversible avec la température de carbonisation et peuvent donc être utilisés comme «thermocouples fossiles». Une courbe d'étalonnage a été construite à partir de la carbonisation entre 500 et 1300°C des morceaux de chêne non brûlés de la cathédrale. Ainsi, la température maximale de formation de charbon de bois pendant l'incendie de la cathédrale peut être déterminée. L'analyse Raman des charbons prélevés in situ sert à construire la première cartographie des températures de carbonisation. Les températures atteignent des valeurs supérieures à 1200°C dans le croisement. Ces données expérimentales servent de base à une discussion sur les conséquences de l'incendie concernant la dissémination possible du plomb et les altérations thermiques du calcaire.

1. Introduction

La cathédrale Notre-Dame de Paris est l'un des chefs-d'œuvre architecturaux du Moyen Âge. Si la charpente en chêne date principalement de la fin du XIIe siècle, une flèche néo-gothique a été construite en 1859. Lors du tragique incendie du 15 avril 2019, cette flèche s'est effondrée et la charpente a été presque entièrement incendiée. Trois grands trous ont été formés dans la voûte (figure 1). Cependant, la plus grande partie de la structure calcaire et, en particulier, les deux clochers ont été sauvés, in extremis.

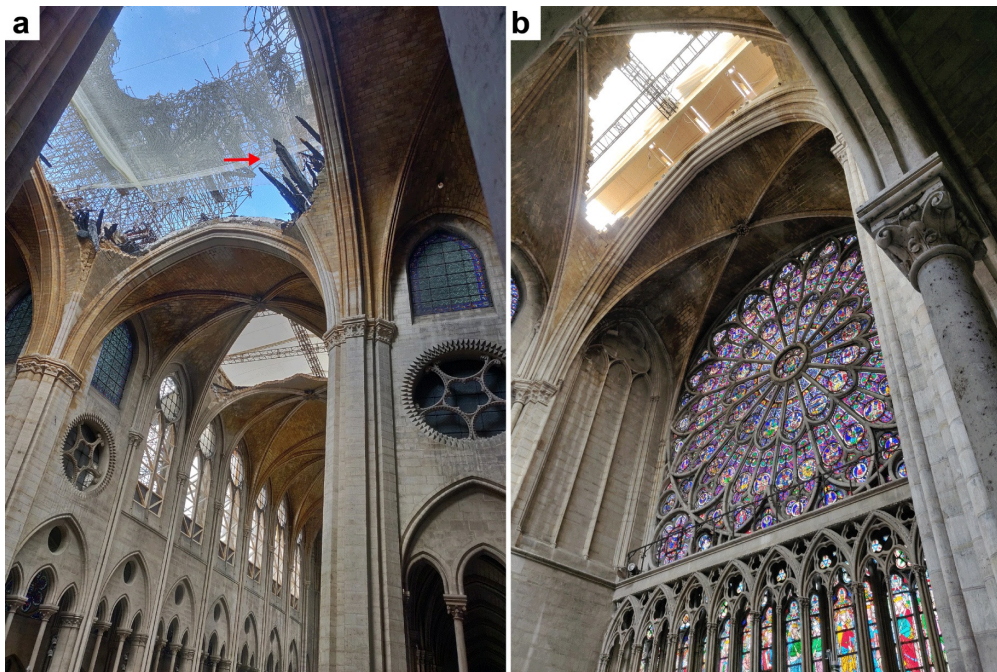


Figure 1. (a) Ouvertures dans la voûte situées dans la nef et dans le croisement, montrant des poutres en chêne carbonisé (flèche rouge) et l'échafaudage en acier (installé autour de la flèche avant l'incendie) déformés par les températures élevées. (b) Ouverture dans le transept nord (photos de Damien Deldicque et Jean-Noël Rouzaud).

À ce jour, l'enquête n'a pas encore été en mesure de déterminer avec certitude l'origine de l'incendie. Néanmoins, l'histoire de cet événement tragique a été tracée avec précision. Une rétrospective peut être trouvée dans Gallet [2019]. Cependant, un paramètre essentiel - la température de l'incendie - n'a pas pu être déterminé car aucune mesure (avec thermocouples ou pyrométrie) n'a été effectuée pendant l'incendie. Températures extrêmement élevées (jusqu'à 2000–2500 °C) ont parfois été mentionnées au moment de la catastrophe ou pendant les jours qui ont suivi, sans aucune base scientifique. Les estimations des températures qui régnaient dans différentes parties du bâtiment étaient des questions essentielles non seulement pour l'enquête judiciaire mais aussi pour la gestion du projet de reconstruction de Notre-Dame. Les incertitudes portaient sur la question de savoir si le plomb des toits aurait pu se vaporiser, polluant ainsi le bâtiment et le quartier. De plus, même après l'extinction de l'incendie, la structure sauvée paraissait extrêmement fragile et un effondrement complet, en particulier de la voûte, pouvait être à craindre. Dans les roches calcaires soumises à des températures élevées, les propriétés physiques et mécaniques sont modifiées. La décarbonatation du calcaire (CaCO_3) dans la chaux (CaO) est supposée s'accompagner d'une perte de résistance mécanique. L'altération thermique des propriétés du calcaire a fait l'objet de plusieurs études ces dernières années [Gonzalez-Gomez et al. 2015 , Idris et al. 2018 , Ozguven et Ozelik 2014 , Vigroux et al. 2019]. L'une des études les plus complètes et les plus innovantes est celle de la rubéfaction et du ramollissement consécutif des parois calcaires des grottes sous l'effet des incendies. Ces phénomènes ont été évalués quantitativement dans la grotte paléolithique Chauvet et dans la grotte «analogue» de Lugasson [Ferrier et al. 2014 , Mindeguia et al. 2013] pour vérifier si un tel adoucissement aurait pu faciliter l'exécution d'œuvres pariétales (peintures et gravures).

Évidemment, la détermination de la température d'un feu expérimental est facile lorsqu'elle est basée sur des thermocouples placés dans ou à proximité de la source d'incendie. L'enjeu est de réaliser de telles mesures de température sans thermocouples et sur les sites d'incendies éteints. Ceci est désormais possible grâce au développement d'une méthode de «paléothermométrie Raman» appliquée aux charbons restant après l'extinction du feu [Deldicque et al. 2016]. Le principe de la méthode peut être brièvement résumé comme suit. Pendant la carbonisation, entre 400 °C et 1300 °C, les molécules organiques des précurseurs (bois, os, etc.) deviennent aromatiques et la taille des couches polyaromatiques résultantes augmente significativement avec la température, jusqu'à quelques nanomètres, et est irréversible, c'est-à-dire que cela dépend de la température maximale atteinte. La forme des spectres Raman des charbons, et surtout l'intensité de leurs deux bandes principales (D et G), est extrêmement sensible à la croissance de la couche polyaromatique [Ferrari et Robertson 2000] et donc à la gamme de carbonisation [Bény et Rouzaud 1985 , Bernard et coll. 2010 , Deldicque et al. 2016 , Ishimaru et al. 2007]. L'augmentation de la température entraîne une

croissance de la bande D d'environ 1350 cm^{-1} . Le rapport de hauteur (H_D/H_G) de la bande D à la bande G (à 1581 cm^{-1}) augmente de manière monotone et irréversible avec des températures de traitement thermique (HTT) allant jusqu'à 1300°C [Deldicque et al. 2016, Rouzaud et al. 2015]. Les courbes de référence ont été construites à partir de bois de pin chauffé à différentes températures de 500°C à 1200°C . La détermination du rapport H_D/H_G sur un échantillon de charbon de bois permet ainsi de déterminer la température de sa formation avec une précision de $\pm 20^\circ \text{C}$. A noter que la croissance des couches polyaromatiques est un phénomène irréversible, donc ce rapport Raman ne diminue pas, même lors du refroidissement et enregistre ainsi la température maximale. Le rapport H_D/H_G est donc un paléothermomètre. Elle a été validée sur des incendies expérimentaux équipés de thermocouples, dont les données étaient en excellent accord avec celles obtenues par paléothermométrie Raman sur des charbons collectés sur les sites d'incendie après extinction [Rouzaud et al. 2015]. Cette méthode de paléothermométrie Raman est expliquée en détail dans Deldicque et al. [2016].

La microspectrométrie Raman est aujourd'hui un outil extrêmement utile en archéométrie [Deldicque et al. 2016, Jaubert et al. 2016, Medina-Alcaide et al. 2019, Rouzaud et al. 2015]. En particulier, la paléothermométrie Raman a été appliquée avec succès à des traces d'incendies paléolithiques de la grotte de Tautavel datant de plus de 550 000 ans (Deldicque et al. Soumis) et de la grotte Chauvet datant de 36 000 ans [Deldicque et al. 2016, Rouzaud et al. 2015]. En plus de l'archéométrie, la paléothermométrie Raman est également utilisée avec succès en géosciences expérimentales, par exemple pour déterminer les températures atteintes sur les surfaces de failles sismiques recréées dans des presses uniaxiales pour simuler des tremblements de terre en laboratoire [Aubry et al. 2018].

L'objectif de cette étude est de montrer que la paléothermométrie Raman est probablement la seule méthode à ce jour, capable de donner des valeurs des températures auxquelles la charpente et les voûtes de Notre-Dame ont été soumises après l'extinction complète de l'incendie. Tout d'abord, nous présentons les précautions expérimentales prises pour assurer la fiabilité de nos mesures, y compris la réalisation d'une courbe d'étalonnage construite à partir d'échantillons de charbon de bois de chêne Notre-Dame. Nous donnons les températures maximales obtenues sur le premier prélèvement d'une cinquantaine de charbons récoltés in situ quelques jours seulement après l'incendie de Notre-Dame. Une cartographie initiale permet de préciser les zones du choeur, a priori, le plus thermiquement modifié. Sur la base de ces données expérimentales originales, nous proposons quelques indications préliminaires de la diffusion du plomb lors de l'incendie, ainsi que de la possibilité d'évaluer plus précisément les températures subies par la structure calcaire du monument, et d'éventuelles altérations mécaniques.

2. Montage expérimental

2.1. Bilan de la méthode de paléothermométrie Raman

Deldicque et coll. [2016] ont montré que le processus de carbonisation est principalement régi par la température de traitement la plus élevée (HTT). Cependant, le processus de carbonisation dépend également de la cinétique. Plus le temps d'exposition à la température la plus élevée est long, plus le degré de carbonisation est élevé. Le temps à HTT a une influence faible mais notable sur les spectres Raman et le rapport Raman H_D/H_G . Plus le HTT est élevé, plus cet effet cinétique est faible. Par exemple, il faut 6 h à HTT pour qu'un charbon de pin ou de peuplier atteigne sa nanostructure stable (c'est-à-dire le rapport Raman maximal H_D/H_G) pour des températures allant de 500°C à 900°C , alors que cela ne prend qu'une heure à des températures plus élevées.

Dans le cas de bûches brûlant au feu ouvert, la réaction de combustion progresse de l'extérieur vers le cœur. Les flammes ont un double effet: (i) elles brûlent la surface du bois, qui est la combustion dans l'air; (ii) ils chauffent la pièce de bois avec un gradient thermique, où la température maximale se situe juste derrière le front de flamme. Lorsque cette partie la plus extérieure brûle et en raison de la réactivité extrêmement élevée du bois avec l'air, les atomes d'oxygène de l'air sont immédiatement combinés avec les sites actifs pour former du CO_2 et du H_2O et certains hydrocarbures. De ce fait, l'oxygène ne peut pas pénétrer à l'intérieur de la bûche pyrolysée par le front de chaleur derrière la flamme, c'est-à-dire dans une atmosphère sans oxygène. En fait, tout se passe comme si le traitement thermique de cette pièce imbrûlée était réalisé dans une

atmosphère inerte. Les charbons restants, collectés après l'extinction de l'incendie, ont donc été pyrolysés en l'absence d'air. Ceci justifie l'utilisation de la pyrolyse en laboratoire sous atmosphère d'argon pour simuler la formation de ces charbons. Une coupe transversale d'un morceau de bois partiellement brûlé de Notre-Dame est illustrée à la figure 2. Les charbons préservés de la combustion sont situés dans la partie la plus externe de la pièce.

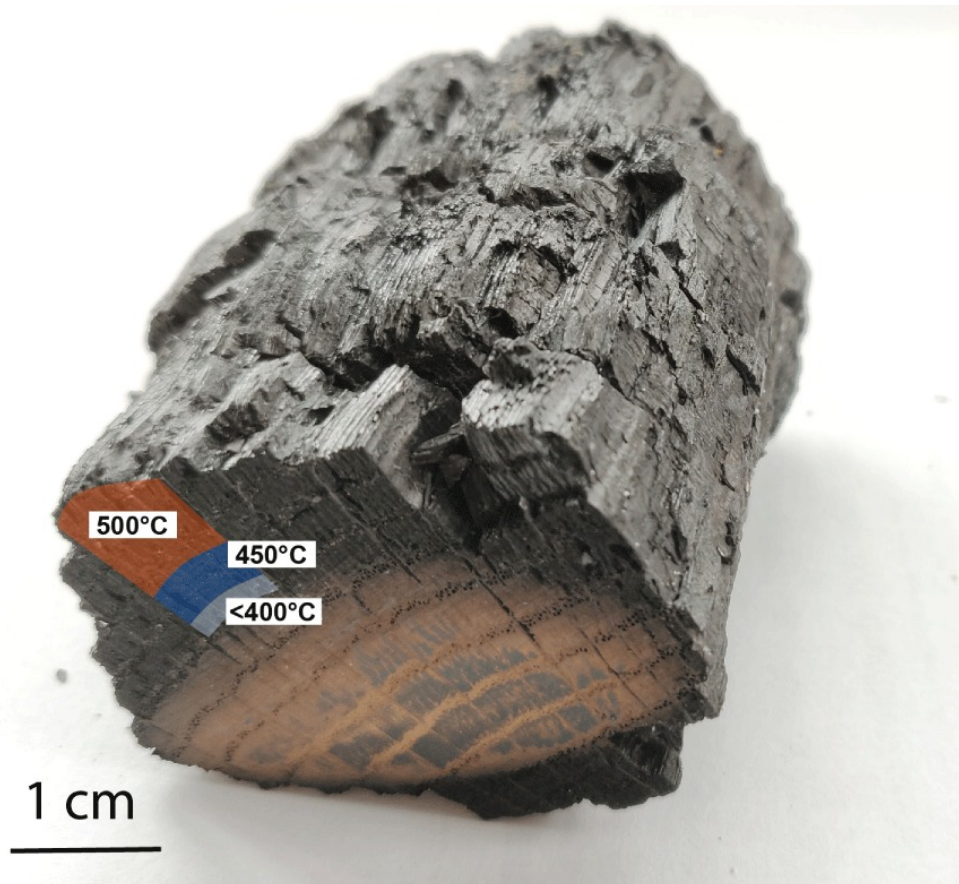


Figure 2. Coupe transversale d'un morceau de bois partiellement brûlé. Une couronne carbonisée entoure le noyau intact. Les températures indiquées ont été déterminées par paléothermométrie Raman (voir section 2.2).

Par conséquent, les températures maximales se trouveront sur la surface extérieure, c'est-à-dire juste derrière le front de flamme. Cette surface est fréquemment mise en évidence par des traces de cendres blanches (généralement des silicates et des carbonates issus de la combustion du bois). En cas d'incendie, déterminer la durée pendant laquelle le bois a été soumis à la température maximale n'est pas une tâche facile. Parce que le front de flamme avance rapidement, il est peu probable que le charbon de bois formé juste derrière lui soit chauffé à HTT pendant une longue période de temps. Pour cette raison, un plateau d'une heure à HTT a été choisi en premier. Cependant, pour simuler d'éventuelles expositions à des températures plus longues, des carbonisations par étapes de 6 heures ont également été réalisées.

2.2. Construction de courbes d'étalonnage pour la paléothermométrie Raman dédiée aux charbons de chêne Notre-Dame

Initialement, la méthode de paléothermométrie Raman a été développée pour les résineux tels que le pin et le peuplier. Deldicque et coll. [2016] ont montré que l'effet de la nature de ces deux essences de bois était négligeable. Pin et charbons peuplier formés à une température donnée les deux produits très similaires spectres de Raman et par conséquent le même H_D/H_G . Cependant, comme la charpente de Notre-Dame est en chêne et considérant qu'il s'agit d'un bois dur, une courbe d'étalonnage a été construite en fabriquant de nouveaux charbons de laboratoire à partir de chêne. Un morceau de bois de chêne a été prélevé sur une poutre non brûlée de Notre-Dame. Ainsi, une série de charbon de bois de chêne a été fabriquée à l'aide d'un four tubulaire à atmosphère contrôlée, tous les 100 ° C, à partir de 500 ° C à 1300 ° C avec un flux d'argon pour les protéger de l'oxydation. Deux temps de séjour à la température la plus élevée ont été choisis: 1 h et 6 h.

2.3. Échantillonnage de charbon de bois dans la cathédrale Notre-Dame de Paris

À la suite de l'incendie, la flèche, le passage à niveau, le toit du transept nord et une partie de la nef se sont effondrés, faisant apparaître trois grandes ouvertures dans la voûte (le plus grand trou est illustré à la figure 1 a). En dessous de ces effondrements, une accumulation de poutres brûlées et de gravats s'est formée (figure 3). Des charbons de taille centimétrique ont été prélevés en mai et juin 2019 sous chaque structure d'intérêt (transept, nef et traversée; figure 4).

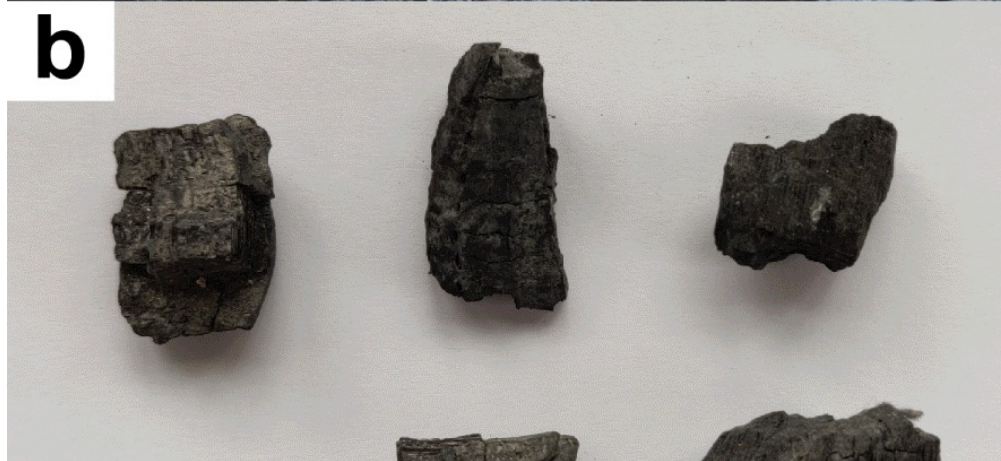




Figure 3. (a) Poutres carbonisées sous l'ouverture de la nef (photo de Damien Deldicque et Jean-Noël Rouzaud). (b) Charbons échantillonnés.

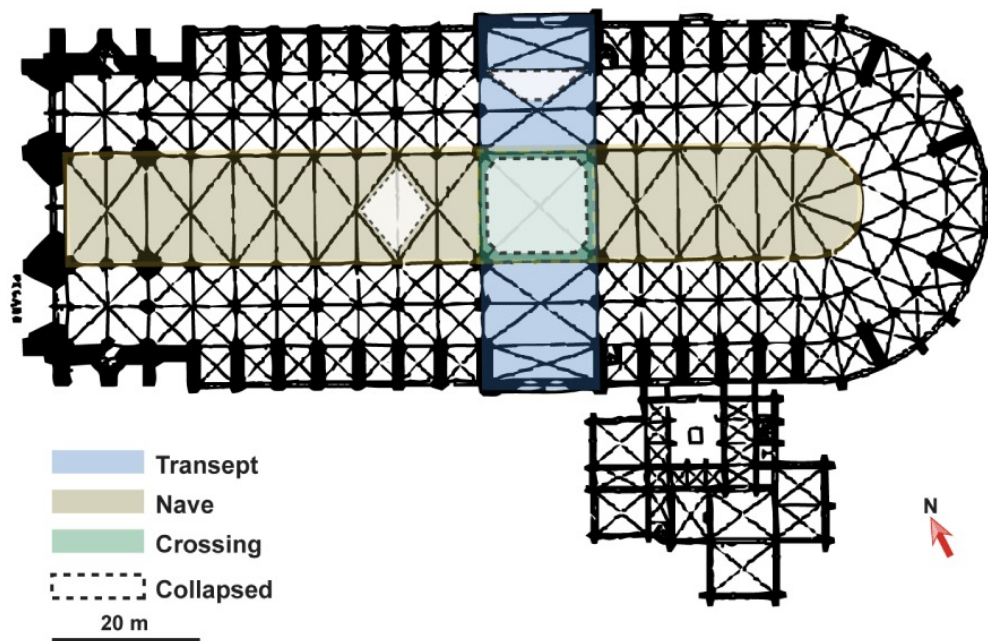


Figure 4. Plan de Notre-Dame de Paris.

2.4. Mesures Raman sur charbon de bois

Les charbons ont été analysés par un microspectromètre Renishaw InVia Raman équipé d'un laser à diode Fandango de 50 mW. Sa longueur d'onde est de 514 nm. Le temps d'acquisition était de 180 s et la puissance a été maintenue à 1% de la puissance nominale pour éviter toute altération de l'échantillon due au laser. Tous les spectres ont été acquis entre 600 et 2000 cm^{-1} pour se concentrer sur la diffusion Raman de premier ordre du matériau carbonisé [Bernard et al. 2010]. Chaque spectre a été corrigé en arrière-plan pour éliminer le signal de fluorescence. Une ligne de base linéaire a été tracée entre 600 et 2000 cm^{-1} . Dans Deldicque et al. [2016], il a été montré que la valeur du rapport d'intensité I_D/I_G de la bande D (à environ 1350 cm^{-1}) à la bande G (à environ 1581 cm^{-1}) dépend de la méthode de déconvolution et ne permet pas un suivi linéaire du processus de carbonisation. C'est pourquoi la mesure de la hauteur de bande, indépendante de tout mode de déconvolution, a été choisie. Le rapport H_D/H_G , c'est-à-dire le rapport de hauteur de la bande D à la bande G-Raman, a été calculé. Les hauteurs des bandes D et G ont été mesurées, sans ajustement, à partir de leurs maxima de pic mesurés orthogonalement à la ligne de base. Ainsi, le rapport H_D/H_G obtenu augmente continuellement sur tout le champ de carbonisation (500–1200 °C). Pour tracer les courbes d'étalonnage, 10 spectres ont été enregistrés pour un échantillon donné et une température donnée. Une valeur moyenne arithmétique du rapport H_D/H_G a été calculée. La dispersion des rapports H_D/H_G pour un HTT expérimental donné se traduit par une dispersion des températures sur la courbe d'étalonnage. Les dispersions de température sont déterminées à partir des valeurs minimale et maximale des rapports de hauteur pour chaque point d'étalonnage.

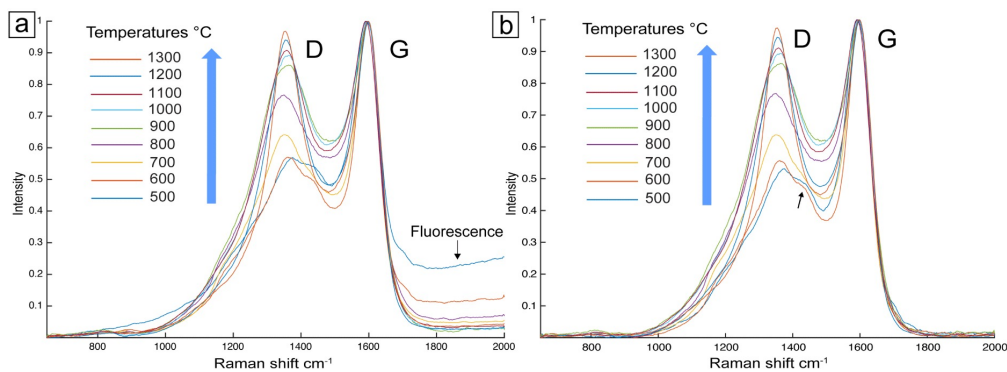


Figure 5. Spectres Raman de charbons expérimentaux obtenus à partir de bois de chêne chauffé dans une atmosphère d'argon de 500 à 1300 ° C; temps de séjour: 1 h. La hauteur de la bande D augmente avec la température de carbonisation. (a) Spectres bruts normalisés par l'intensité de la bande G; à noter, pour les spectres obtenus pour les températures les plus basses (<800 ° C), la présence d'une faible fluorescence (responsable d'une légère inclinaison de la ligne de base) et d'un petit épaulement à droite de la bande D (flèche sur la figure 5 b); (b) spectres corrigés de fond, normalisés par l'intensité de la bande G.

Entre 15 et 20 charbons ont été mesurés pour chaque zone échantillonnée de la cathédrale (la nef, la traversée et le transept nord). Comme expliqué précédemment, les spectres Raman ont d'abord été enregistrés sur les parties les plus externes des charbons, qui ont potentiellement enregistré les températures les plus élevées. Ces pièces sont facilement identifiables car elles contiennent des microfragments de cendres provenant de la combustion du bois. Deuxièmement, des coupes transversales ont été effectuées sur les charbons avec le rapport H_D/H_G le plus élevé et 30 spectres supplémentaires ont été enregistrés sur chacune de ces surfaces. La valeur moyenne obtenue donne alors le rapport le plus élevé par zone, et un écart type a été calculé. Ces dernières valeurs correspondent aux températures les plus élevées auxquelles les différentes parties de la cathédrale ont été soumises.

3. Résultats

3.1. Courbes d'étalonnage pour les mesures de paléotempérature

Les spectres des charbons expérimentaux pour les différentes températures de carbonisation, de 500 ° C à 1300 ° C, et 1 h de temps de séjour sont présentés sur la figure 5 a. Tout d'abord, la fluorescence, bien présente à des températures inférieures à 800 ° C, affecte la mesure de H_D/H_G . Pour traiter correctement les spectres, sa contribution a été simplement éliminée des spectres en utilisant des lignes de base horizontales (Figure 5 b). Tous les spectres montrent les deux bandes Raman D et G caractéristiques de tous les matériaux à base de carbone [Bernard et al. 2010 , Deldicque et al. 2016 , Ferrari et Robertson 2000 , Bény et Rouzaud 1985]. Comme prévu, la hauteur de la bande D augmente avec la température de carbonisation. Dans les spectres correspondant aux charbons obtenus à des températures inférieures à 700 ° C, un épaulement apparaît à environ 1480 cm^{-1} (flèche sur la figure 5 b). Un tel épaulement, systématiquement détecté dans les schistes bitumineux et gaziers, est attribué aux hydrocarbures piégés dans la nanostructure de charbon de bois [Romero-Sarmiento et al. 2014]. Dans le charbon de bois, cela pourrait correspondre aux hydrocarbures lourds formés lors de la pyrolyse du bois [Deldicque et al. 2016].

Une courbe de référence a été construite en traçant les températures de carbonisation en fonction du rapport H_D/H_G pour chaque temps de séjour. La courbe d'étalonnage obtenue pour un temps de séjour de 1 h est représentée sur la figure 6 . Comme prévu, le rapport H_D/H_G augmente de façon monotone avec la température, confirmant qu'il s'agit d'un paramètre pertinent pour mesurer sans ambiguïté le processus de carbonisation. Pour revenir à la température à laquelle un carbone a été soumis, il suffit de tracer la mesure du rapport H_D/H_G sur la courbe d'étalonnage.

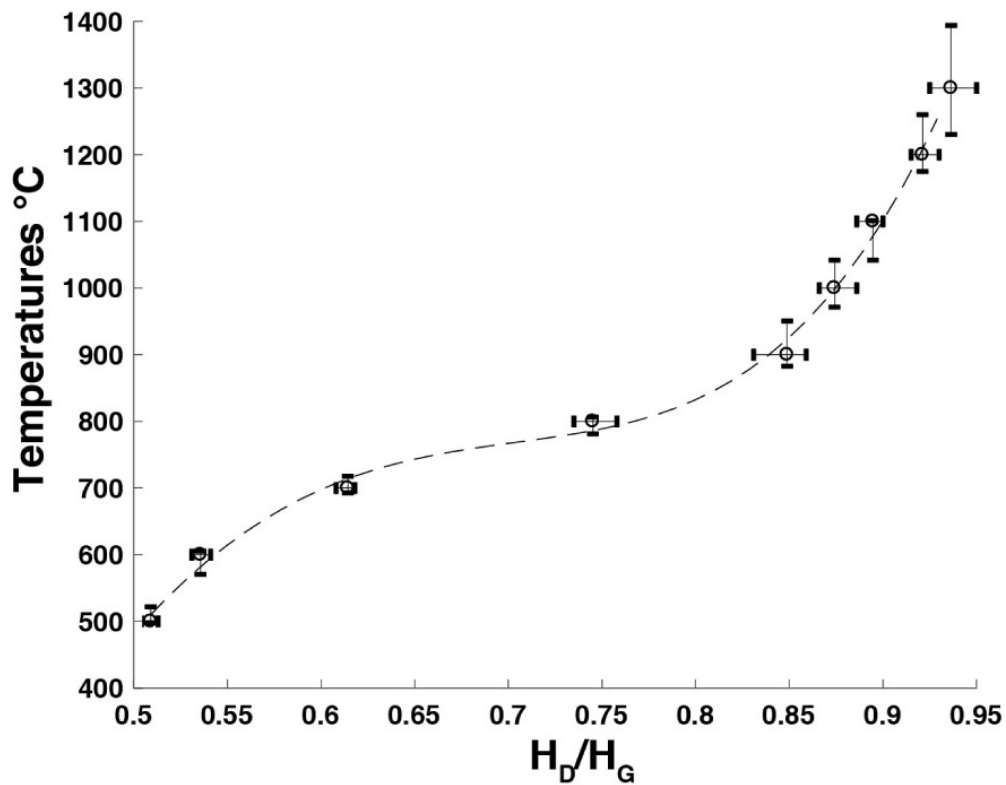


Figure 6. Courbe d'étalonnage des charbons expérimentaux obtenus à partir de bois de chêne chauffé sous atmosphère d'argon entre 500 et 1300 ° C; temps de séjour à HTT: 1 h.

Comme déjà observé pour d'autres précurseurs du bois comme le pin et le peuplier [Deldicque et al. 2016], le temps de séjour n'a qu'un faible effet dans la plage de température de 500 à 800 ° C. Comme on le voit sur la figure 7 , les courbes des temps de séjour de 1 h et 6 h se superposent au dessus de $H_D/H_G > 0,8$, c'est-à-dire pour des températures supérieures à 800 ° C, et l'effet du temps de séjour à HTT devient négligeable.

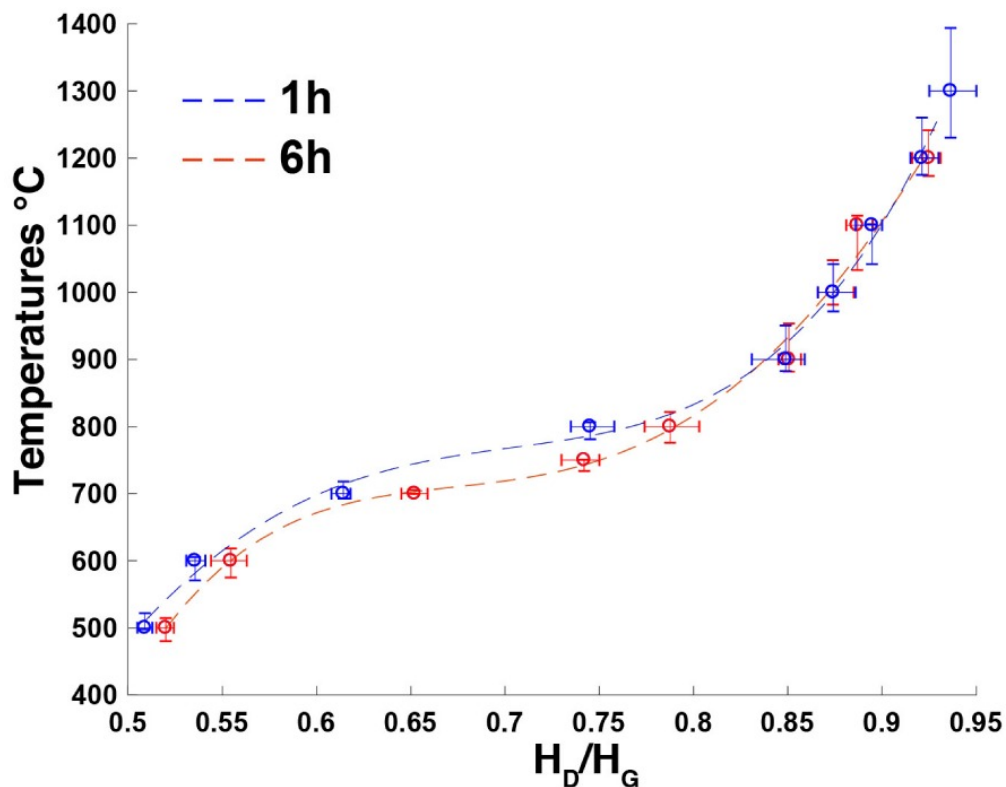


Figure 7. Courbes d'étalonnage des charbons expérimentaux obtenus à partir de bois de chêne chauffé sous atmosphère d'argon entre 500 et 1300 ° C; temps de séjour à HTT: 1 h (tracé bleu) et 6 h (tracé rouge).

La dispersion des valeurs H_D/H_G et donc des températures correspondantes est de l'ordre de ± 15 ° C jusqu'à 800 ° C. Elle augmente alors: ± 30 ° C à 1100 ° C pour atteindre ± 40 à 1200 ° C et ± 80 à 1300 ° C, où la

penne de la courbe d'étalonnage augmente.

3.2. Charbons de bois de la cathédrale Notre-Dame - paléotempératures et cartographie préliminaire

Les températures mesurées avec le paléothermomètre Raman appliqué sur les charbons Notre-Dame sont comprises entre 500 ° C et 1300 ° C. Toutes les températures ont été déterminées en traçant le rapport H_D/H_G sur la courbe d'étalonnage 1 h. Les données de tous les échantillons sont présentées à la figure 8 .

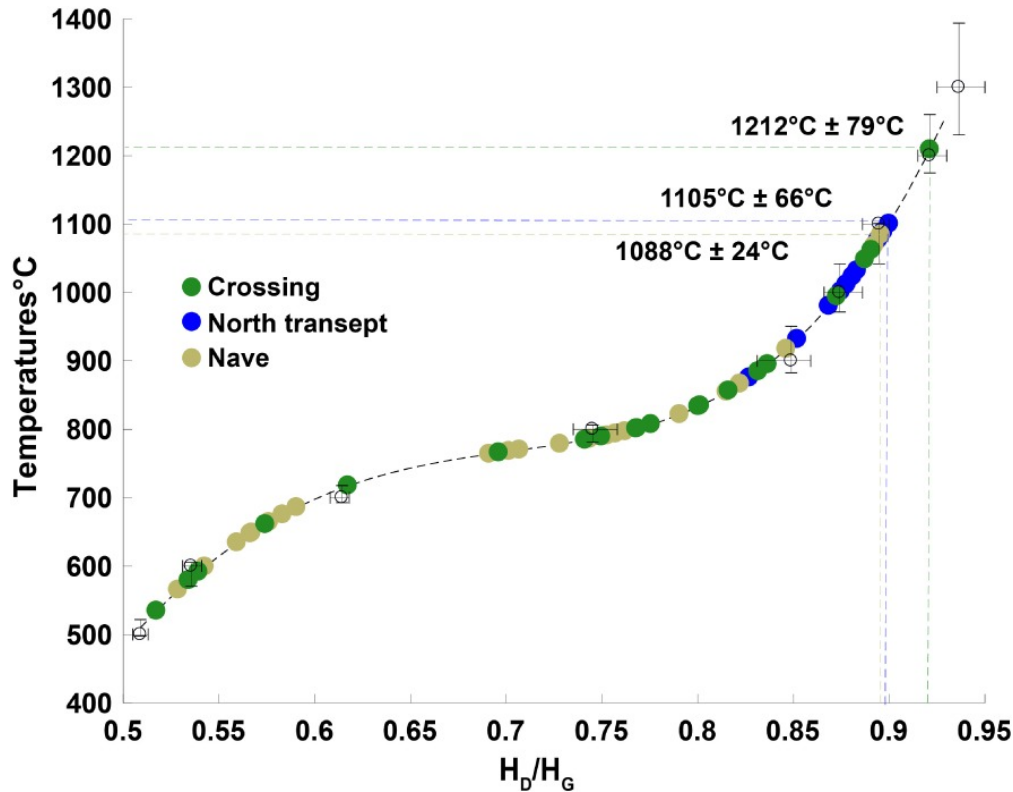
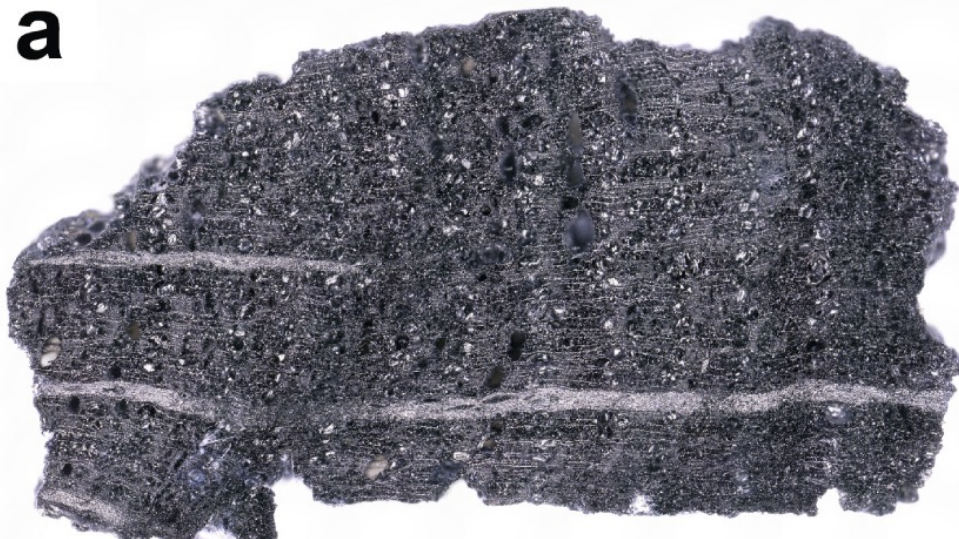


Figure 8. Récupération des paléotempératures des rapports H_D/H_G dans le croisement (points verts), le transept nord (points bleus) et la nef (points kaki).

La température maximale la plus élevée (1212 ± 79 ° C) de cette série d'échantillons de la cathédrale Notre-Dame a été détectée dans la traversée. Dans la nef et dans le transept nord, les températures maximales les plus élevées sont respectivement de 1088 ± 24 ° C et 1105 ° C ± 66 ° C. Des coupes transversales des charbons les plus chauds donnant les températures les plus élevées pour chaque zone de la cathédrale sont illustrées à la figure 9 . Un total de 30 spectres a été généré couvrant toute la surface de ces sections. Les écarts-types sont en bon accord avec la dispersion des courbes d'étalonnage, ce qui rend ces charbons paléothermomètres pertinents.

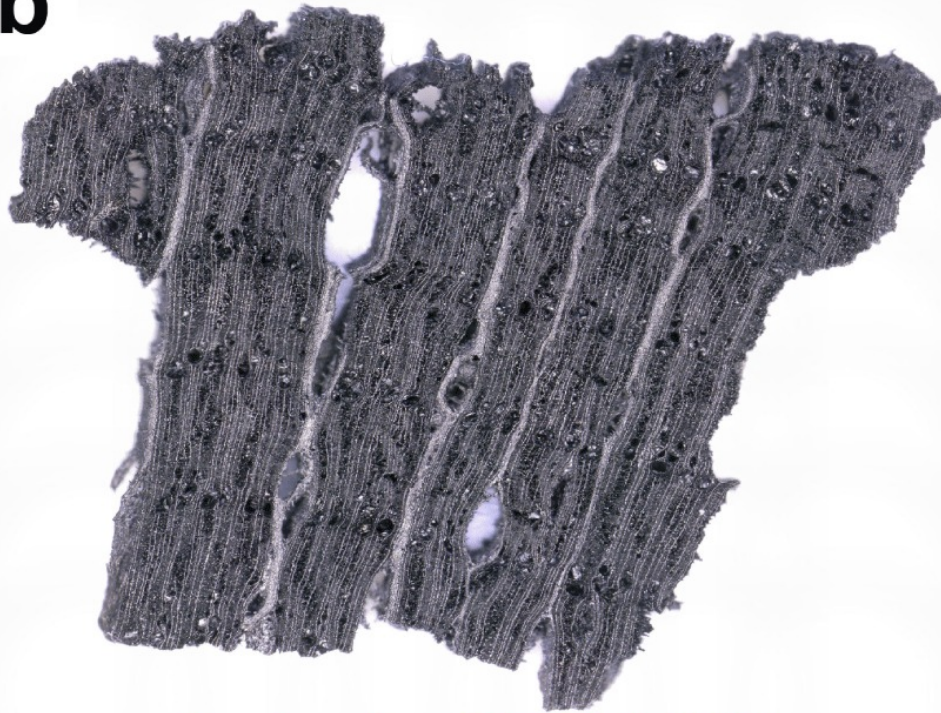
a



$$T_{\text{MAX}}(\text{CROSSING}) = 1212^{\circ}\text{C} \pm 79^{\circ}\text{C}$$

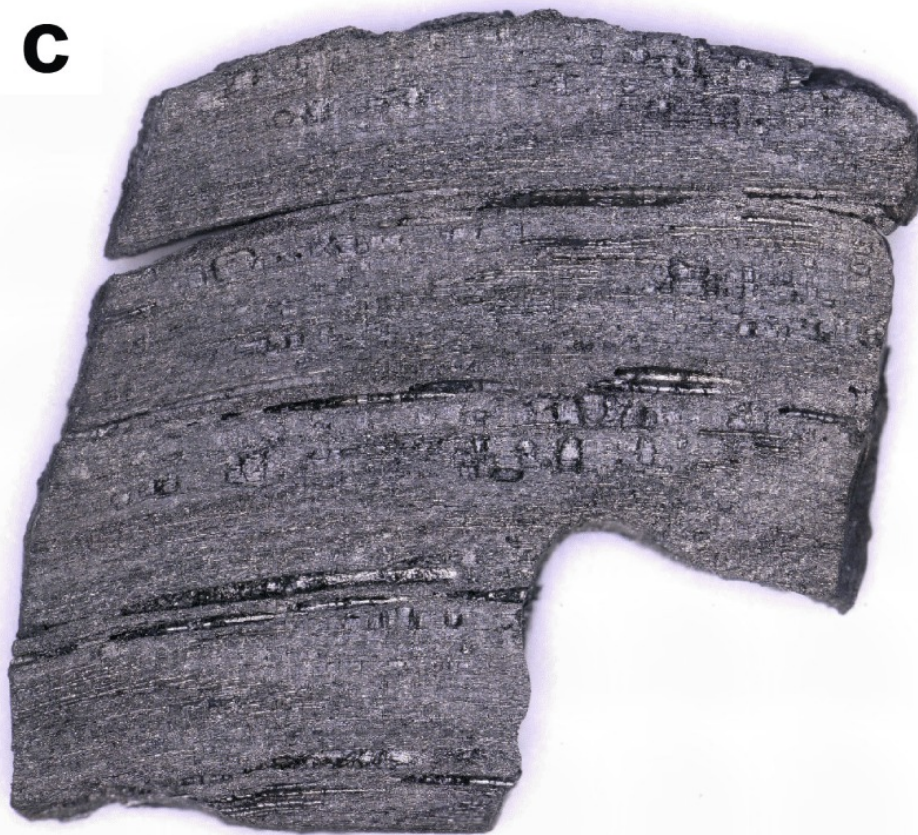
0.5 cm

b



$$T_{\text{MAX}}(\text{NAVE}) = 1088^{\circ}\text{C} \pm 24^{\circ}\text{C}$$

c



$$T_{\text{MAX}}(\text{NORTH TRANSEPT}) = 1105^{\circ}\text{C} \pm 66^{\circ}\text{C}$$

Figure 9. Coupes transversales des charbons les plus chauds du croisement (a), de la nef (b) et du transept nord (c) avec paléotempératures correspondantes. Les températures ont été déterminées avec 30 spectres Raman enregistrés sur chaque section.

Ces mesures permettent de réaliser une première cartographie des températures auxquelles les différentes parties de la cathédrale ont été soumises par l'incendie (figure 10).

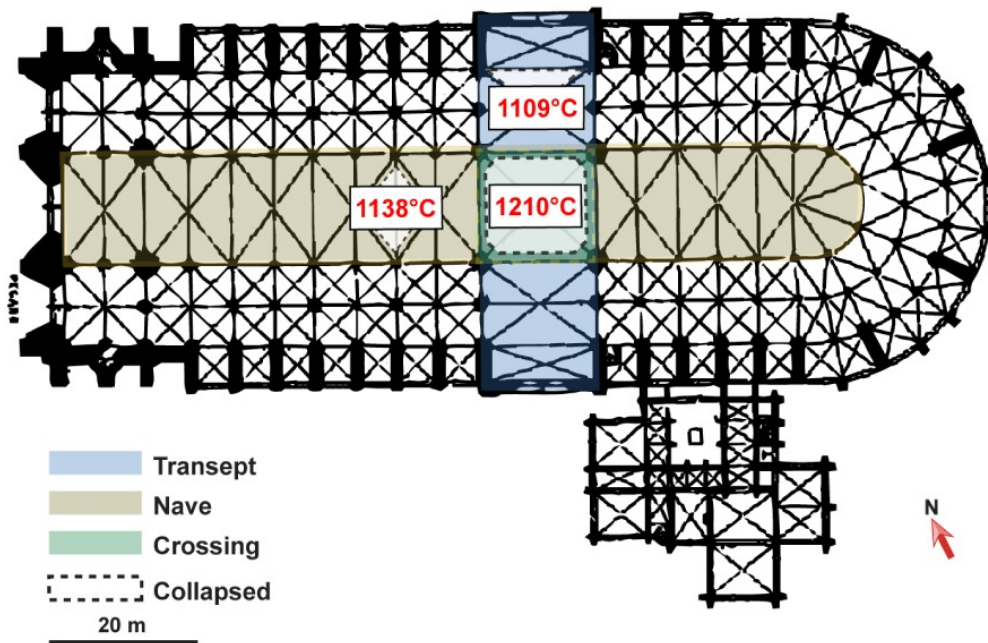


Figure 10. Cartographie initiale de la température de la cathédrale Notre-Dame de Paris. Températures les plus élevées (en rouge) atteintes dans la nef, le transept nord et la traversée.

4. Discussion

L'objectif de ce travail est de montrer les températures auxquelles la charpente en chêne de la cathédrale a été soumise et, si possible, de trouver les endroits où les températures étaient les plus élevées. À notre connaissance, aucune mesure n'a été effectuée lors de l'incendie. Seules quelques estimations journalistiques supérieures à 2000°C ont été publiées sans aucune base scientifique, comme le rapporte Gallet [2019]. Pour atteindre l'objectif d'estimation de la température, la méthode de paléothermométrie Raman a été testée [Deldicque et al. 2016].

Cette méthode originale est la seule, à notre connaissance, qui puisse donner des températures après extinction du feu (c'est-à-dire des paléotempératures) comprises entre 500 et 1300°C . En effet, ce paléothermomètre avait déjà été appliqué avec succès aux charbons expérimentaux à base de pin , similaires à ceux trouvés dans les feux de pins du Paléolithique [Deldicque et al. 2016 , Rouzaud et al. 2015].

Ce travail pionnier montre que la température maximale est le paramètre le plus important dans l'évolution des spectres Raman lors du traitement thermique. La nature de l'essence de bois et le temps de séjour à HTT se sont avérés être des paramètres secondaires. Cependant, dans le présent travail, le paléothermomètre Raman a été recalibré avec du bois de chêne, et deux temps de séjour différents, 1 h et 6 h, ont été testés pour être applicables aux charbons de Notre-Dame. De nouvelles courbes d'étalonnage ont été générées à partir d'un morceau de chêne non brûlé de la cathédrale elle-même.

L'effet des temps de séjour devient négligeable pour des températures supérieures à 800°C (figure 7). Cependant, la dispersion des mesures augmente avec la température: $\pm 15^{\circ}\text{C}$ à 800°C , $\pm 40^{\circ}\text{C}$ à 1200°C et $\pm 80^{\circ}\text{C}$ à 1300°C .

Les températures maximales obtenues sur les charbons Notre-Dame avec cette méthode de paléothermométrie varient entre 500 et 1300°C . Ces valeurs sont en bon accord avec les températures mesurées in situ à l' aide de thermocouples placés dans des feux de forêt d'eucalyptus [Mueller et al. 2018 , Wotton et coll. 2012] où les températures ne dépassaient pas 1100°C , bien que ces espèces soient hautement inflammables. Les résultats concordent également bien avec les modèles expérimentaux [Ferrier et al. 2014 , 2015 , 2017 , Lacanette et al. 2017 , Salmon et al. 2018 , 2020]. Les résultats invalident donc les températures supérieures à 2000°C , évoquées dans certaines déclarations journalistiques hâtives. Cependant, ces températures élevées sont compatibles avec le ramollissement et la déformation observés

dans l'échafaudage en acier installé autour de la flèche avant l'incendie (figure 11). En effet, la température de déformation de l'acier est comprise entre 1050 ° C et 1300 ° C [Angelescu et al. 2018].



Figure 11. Échafaudages en acier (entourant la flèche avant l'incendie) déformés par les températures élevées (photo de Damien Deldicque et Jean-Noël Rouzaud).

En ce qui concerne la cartographie des températures, cependant, une incertitude est due au fait que les charbons sont collectés dans les effondrements sous les structures d'intérêt et non échantillonnés directement dans ou sur les structures elles-mêmes. De plus, il ne peut être totalement exclu que lors de l'opération de lutte contre l'incendie, des effondrements et des jets d'eau aient pu transférer du charbon d'une zone à une autre. Bien qu'une cartographie précise et sans erreur des températures soit probablement illusoire, cette étude présente un grand avantage: les températures maximales atteintes lors de l'incendie de la cathédrale peuvent être déterminées avec une bonne précision. Ces résultats ont probablement des conséquences pour la sécurisation des zones sinistrées et pour l'évaluation des différentes méthodes de reconstruction.

Premièrement, les températures les plus élevées constatées, à savoir 1212 ± 79 ° C, renseignent sur l'état physique du plomb du toit et sa possible diffusion à l'intérieur et à l'extérieur de la cathédrale. Ces températures ont permis au plomb d'atteindre son point de fusion (330 ° C) comme en témoignent les nombreux flux resolidifiés de plomb liquide visibles sur les murs de la cathédrale après l'incendie. Cependant, les températures mesurées les plus élevées sont nettement inférieures à la température d'évaporation du plomb (1740 ° C). La pollution au plomb trouvée dans le quartier Notre-Dame ne peut donc pas être due à l'évaporation du plomb sensu stricto . Cependant, une migration aérienne de nanoparticules de plomb («aérosols») peut également être envisagée. Des nanoparticules métalliques telles que des oxydes de plomb pourraient s'être formées lors de l'incendie. De plus, il n'est pas exclu que le plomb puisse également provenir de la corrosion et du lessivage du plomb dans les toits des cathédrales avant l'incendie. Il aurait alors pu migrer sous forme de carbonates, hydroxydes, etc. Enfin, les sources de plomb extérieures à la cathédrale (plomberie, peinture, etc.) ne peuvent pas non plus être totalement exclues. Des études systématiques (minéralogiques, isotopiques, etc.) menées par des équipes spécialisées sont donc nécessaires pour caractériser les traces de plomb retrouvées dans le quartier et ainsi faire la lumière sur leur origine.

Une deuxième question peut être discutée sur la base de ces résultats de paléothermométrie Raman. Les températures élevées ont un effet sur les propriétés physiques et mécaniques des roches [Vigroux et al. 2019]. Sous l'effet des contraintes thermiques, des microfissures se forment à l'intérieur de la roche, contribuant à une augmentation de la porosité, une réduction de la densité et par conséquent une perte de résistance. Cela se produit à partir de 300 ° C et devient critique à 600 ° C pour le calcaire [Gonz'alez-G'omez et al. 2015 , Idris et al. 2018 , Ozguven et Ozcelik 2014 , Vigroux et al. 2019]. Ces températures ont été largement atteintes dans l'incendie de Notre-Dame car il semble avoir fréquemment dépassé 1000 °C, au moins dans les

zones étudiées. De plus, ces températures élevées dépassent les 900 ° C nécessaires pour décarbonater le calcaire (CaCO₃) pour produire de la chaux (CaO) [Vigroux et al. 2019]. La chaux est un produit fragile, éventuellement poudreux, qui comporte un risque important de fissures et de décohésions entre le calcaire sain et le calcaire calciné. En raison de ces altérations, la capacité du calcaire à absorber l'eau augmente, en particulier après une exposition à des températures supérieures à 600 ° C [Ozguven et Ozcelik 2014]. Ceci doit être sérieusement pris en compte d'autant plus que ces calcaires chauffés ont été abondamment arrosés lors de l'extinction du feu. De telles altérations thermiques, même superficielles, auraient pu jouer un rôle important dans la résistance mécanique de la charpente calcaire de la cathédrale. Ils auraient même pu contribuer aux effondrements de la voûte lors de l'incendie. En particulier, l'effondrement de la flèche pourrait avoir été causé non seulement par l'effet du feu sur la flèche elle-même, mais également par la perte de résistance du calcaire en dessous.

Ces altérations thermiques et aqueuses éventuelles présentent des dangers potentiels d'effondrements ultérieurs après l'extinction d'incendies, en particulier dans les zones soumises aux températures les plus élevées. Une cartographie des températures plus complète par paléothermométrie Raman devrait guider les spécialistes des altérations thermiques du calcaire et les chefs de projet pour mieux contraindre ces changements de phase pour prévoir les conséquences sur l'intégrité du bâtiment endommagé. Les charbons situés à l'intérieur ou à proximité immédiate de la pierre sont de véritables «thermocouples fossiles». Les échantillonner serait certainement utile pour mesurer les températures auxquelles les blocs de calcaire ont été soumis localement lors de l'incendie.

5. Conclusion

Pour la première fois, les mesures de paléothermométrie Raman fournissent des estimations des températures réelles enregistrées lors d'incendies par les charbons de la charpente Notre-Dame.

Le grand avantage de cette méthode est qu'elle fournit des données pertinentes sur un incendie complètement éteint. Les charbons peuvent être considérés comme de véritables «thermocouples fossiles». La méthode de paléothermométrie Raman est donc un nouvel outil utile dédié à l'archéométrie.

Les températures maximales de l'incendie de la cathédrale Notre-Dame ont été mesurées à différents endroits stratégiques du monument (transept, traversée et nef). Les températures les plus élevées (jusqu'à 1212 ± 79 ° C) ont été observées au passage à niveau, tandis que des températures supérieures à 900 ° C étaient fréquentes dans de nombreuses autres parties pendant l'incendie. Ces températures ne peuvent pas soutenir l'hypothèse sensationnaliste de vaporisation du plomb de toiture. Cependant, ils s'accordent bien avec, au moins, une calcination superficielle des blocs de calcaire de la structure cathédrale, responsable de probables altérations de résistance mécanique.

Cette étude a permis de fournir la première répartition des températures maximales atteintes en différents endroits de Notre-Dame. Il a présenté des données expérimentales solides, qui devraient permettre de mieux contraindre les changements de phase, notamment en ce qui concerne le plomb et le calcaire. Ils pourraient servir de guide aux spécialistes des altérations thermiques du calcaire et, plus généralement, aider le directeur du projet de reconstruction de la cathédrale Notre-Dame.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier très chaleureusement la direction des travaux de la cathédrale Notre-Dame. Sans leur aide, cette étude n'aurait pas été possible. Pascal Prunet, architecte en chef des monuments historiques, a fait confiance aux auteurs pour tester l'applicabilité de la méthode de paléothermométrie Raman. Par conséquent, il les a autorisés à prélever des échantillons de charbon de bois du feu dans la charpente en chêne. Pour cet échantillonnage, les conseils de Véronique Verges-Belmin (en charge du Pôle Pierre, Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, France) et de Catherine Lavier (Direction Générale des Patrimoines, Ministère de la Culture et de la Communication) ont été précieux en optimisant l'échantillonnage pour obtenir les échantillons les plus pertinents.

Enfin, des remerciements particuliers vont aux pompiers de Paris pour avoir sauvé le plus efficacement possible le chef-d'œuvre et le patrimoine de l'humanité qu'est la cathédrale Notre-Dame de Paris.

Références

- [Angelescu et al., 2018] M. L. Angelescu; V. D. Cojocaru; N. Serban; E. M. Cojocaru Evaluation of optimal forging temperature range for an industrial UNS S32750 SDSS alloy using SEM-EBSD analysis, *Metals*, Volume 8 (2018) no. 7, 496 pages
- [Aubry et al., 2018] J. Aubry; F. X. Passelègue; D. Deldicque; F. Girault; S. Marty; A. Lahfid; H. S. Bhat; J. Escartin; A. Schubnel Frictional heating processes and energy budget during laboratory earthquakes, *Geophys. Res. Lett.*, Volume 45 (2018) no. 22, pp. 12274-12282
- [Bernard et al., 2010] S. Bernard; O. Beyssac; K. Benzerara; N. Findling; G. E. Brown Jr XANES, Raman and XRD signatures of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high temperature pyrolysis, *Carbon*, Volume 48 (2010), pp. 2506-2516
- [Bény and Rouzaud, 1985] C. Bény; J. N. Rouzaud Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectroscopy, *Scanning Electron Microscopy*, SEM Inc, AMF O'Hare, Chicago, 1985, pp. 119-132
- [Deldicque et al., 2016] D. Deldicque; J. N. Rouzaud; B. Velde A Raman–HRTEM study of the carbonization of wood: a new Raman-based paleothermometer dedicated to archaeometry, *Carbon*, Volume 102 (2016), pp. 319-329
- [Ferrari and Robertson, 2000] A. C. Ferrari; J. Robertson Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B*, Volume 61 (2000), pp. 14095-14107
- [Ferrier et al., 2014] C. Ferrier; E. Debard; B. Kervazo; A. Brodard; P. Guibert; D. Baffier; V. Feruglio; B. Gély; J. M. Geneste; F. Maksud Les parois chauffées de la grotte Chauvet-Pont d'Arc (Ardèche): caractérisation et chronologie, *Paleo*, Volume 25 (2014), pp. 59-78
- [Ferrier et al., 2015] C. Ferrier; D. Lacanette; J. C. Leblanc; J. C. Mindeguia; D. Baffier; C. Bourdier; A. Brodard; N. Cantin; E. Debard; V. Feruglio; P. Guibert; S. Konik; D. Lafon; Y. Lefrais; P. Malaurent; A. Queffelec; J. N. Rouzaud; B. Spiteri; I. Théry-Parisot Function of the fires of the cave Chauvet-Pont d'Arc: contributions of the experiment and the digital simulation. IFRAO, XIX International Rock Art Conference “Symbols in the Landscape: Rock Art and its Context”, Session 6 “Around art: the internal archaeological context of decorated cave”, Cáceres, ARKEOS, Volume 37 (2015), p. 152-153
- [Ferrier et al., 2017] C. Ferrier; G. Auguin; A. Aujoux; A. Bellivier; C. Bourdier; A. Brodard; E. Debard; L. Decoster; D. Deldicque; V. Dréan; V. Feruglio; P. Guibert; B. Kervazo; D. Lacanette; J. C. Leblanc; J.-C. Mindéguia; N. Fourrier; A. Queffelec; J. N. Rouzaud; F. Salmon; M. Suzanne; I. Théry-Parisot; A. Traoré; T. Truong Les feux de la grotte Chauvet-Pont d'Arc : approches expérimentales, *Ardèche Archéologie*, Volume 34 (2017), pp. 3-12
- [Gallet, 2019] Y. Gallet Après l'incendie. Notre-Dame de Paris : bilan, réflexions, perspectives, *Bull. Monumental Tome*, Volume 177-3 (2019), pp. 211-218
- [González-Gómez et al., 2015] W. S. González-Gómez; P. Quintana; A. May-Pat; F. Avilés; J. May-Crespo; J. J. Alvarado-Gil Thermal effects on the physical properties of limestones from the Yucatan Peninsula, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, Volume 75 (2015), pp. 182-189
- [Idris, 2018] M. A. Idris Effects of elevated temperature on physical and mechanical properties of carbonate rocks in South-Southern Nigeria, *Min. Miner. Depos.*, Volume 12 (2018) no. 4, pp. 20-27
- [Ishimaru et al., 2007] K. Ishimaru; T. Hata; P. Bronsveld; D. Meier; Y. Imamura Spectroscopic analysis of carbonization behavior of wood, cellulose and lignin, *J. Mater. Sci.*, Volume 42 (2007), pp. 122-129
- [Jaubert et al., 2016] J. Jaubert; S. Verheyden; D. Genty; M. Soulier; H. Cheng; D. Blamart; C. Burlet; H. Camus; S. Delaby; D. R. Deldicque; R. L. Edwards; C. Ferrier; F. Lacrampe-Cuyaubère; F. Lévêque; F. Maksud; P. Mora; X. Muth; R. Régnier; J. N. Rouzaud; F. Santos Early Neanderthal constructions deep in Bruniquel Cave in southwestern France, *Nature*, Volume 534 (2016), pp. 111-114
- [Lacanette et al., 2017] D. Lacanette; J. C. Mindeguia; A. Brodard; C. Ferrier; P. Guibert; J. C. Leblanc; P. Malaurent; C. Sirieix Simulation of an experimental fire in an underground limestone quarry for the study of Paleolithic fires, *Int. J. Therm. Sci.*, Volume 120 (2017), pp. 1-18
- [Medina-Alcaide et al., 2019] A. Medina-Alcaide; L. Cabalín; J. Laserna; R. L. Sanchidrián; A. J. Torres; I. Intxaurre; S. Cosano; A. Romero Multianalytical and multiproxy approach to the characterization of a Paleolithic lamp. An example in Nerja cave (Southern Iberian Peninsula), *J. Archaeol. Sci. Rep.*, Volume 28 (2019), 102021 pages
- [Mindeguia et al., 2013] J. C. Mindeguia; C. Sirieix; A. Brodard; P. Guibert; C. Ferrier; M. Philippe; D. Lacanette Simulation de l'impact thermomécanique d'un feu expérimental en carrière calcaire.

Implications pour l'étude des feux paléolithiques de la grotte Chauvet-Pont-d'Arc (Ardèche), Congrès français de mécanique, AFM, Maison de la Mécanique, 2013

- [Mueller et al., 2018] E. V. Mueller; N. Skowronski; J. C. Thomas; K. Clark; M. R. Gallagher; R. Hadden; W. Mell; A. Simeoni Local measurements of wildland fire dynamics in a field-scale experiment, *Combust. Flame*, Volume 194 (2018), pp. 452-463
- [Ozguven and Ozcelik, 2014] A. Ozguven; Y. Ozcelik Effects of high temperature on physico-mechanical properties of Turkish natural building stones, *Eng. Geol.*, Volume 183 (2014), pp. 127-136
- [Romero-Sarmiento et al., 2014] M. F. Romero-Sarmiento; J. N. Rouzaud; S. Bernard; D. Deldicque; M. Thomas; R. Littke Evolution of Barnett Shale organic carbon structure and nanostructure with increasing maturation, *Org. Geochem.*, Volume 71 (2014), pp. 7-16
- [Rouzaud et al., 2015] J. N. Rouzaud; D. Deldicque; E. Charon; J. Pageot Carbons at the heart of questions on energy and environment: a nanostructural approach, *C. R. Geosci.*, Volume 347 (2015) no. 3, pp. 124-133
- [Salmon et al., 2018] F. Salmon; D. Lacanette; J. C. Mindeguia; C. Sirieix; C. Ferrier; J. C. Leblanc FireFOAM simulation of a localised fire in a gallery, *J. Phys. Conf. Ser.*, Volume 1107 (2018), 042017 pages
- [Salmon et al., 2020] F. Salmon; D. Lacanette; J. C. Mindeguia; C. Sirieix; A. Bellivier; J. C. Leblanc; C. Ferrier Development of a fluid–structure coupling validated with a confined fire: application to painted caves, *Fire Technol.*, Volume 56 (2020), pp. 1197-1227
- [Vigroux et al., 2019] M. Vigroux; J. Eslami; A. L. Beaucour; A. Bourgès; A. Noumowé; F. Pontoise Experimental investigation on physico-mechanical properties of natural building stones exposed to high temperature, *Measurements*, Volume 50 (2019) no. 70, 90 pages
- [Wotton et al., 2012] B. M. Wotton; J. S. Gould; W. L. McCaw; N. P. Cheney; S. W. Taylor Flame temperature and residence time of fires in dry eucalypt forest, *Int. J. Wildland Fire*, Volume 21 (2012), pp. 270-281