

CHAPITRE III

ALTERATION DES VERRES

ANCIENS

III.1 FRAGMENTS DE VITRAIL DE LA SAINTE CHAPELLE

Plusieurs fragments de vitrail de la Sainte Chapelle ont été étudiés (Cf. II.2.4 et Tab. II.3). Ces fragments ont été prélevés sur la verrière G, orientée au sud-est, « Vie de Saint Jean Baptiste - Daniel » (Aubert *et al.* 1956) en cours de restauration (Fig. III.1).

Le fragment G-91-1 a été prélevé sur le panneau 91 de la verrière G, « Piété de Daniel dans le palais du roi ». C'est un fragment de verre vert clair rectangulaire (4x2,7x0,2) recouvert d'une croûte noire sur ses faces intérieure et extérieure. Ce fragment a été étudié plus précisément au cours de mon DEA (Munier 1996).

Le prélèvement G-34-1 provient du panneau 34, « Saint Jean rend témoignage du Christ ». La croûte superficielle étudiée a été prélevée au scalpel sur la surface externe d'un verre vert.

Les fragments G-17 proviennent du panneau 17, « Festin d'Hérode et danse de Salomé » (Fig. III.2). L'ensemble de ces fragments (sauf le fragment G-17-5) semble ancien (C. Lautier, com. pers.).

Le fragment G-17-1 est un petit fragment rouge rectangulaire (3,3x2,2x0,35 cm) prélevé sur le pourtour du panneau. On observe la trace d'un trait de grisaille sur la face intérieure. La face extérieure est recouverte en partie d'une croûte grisâtre. La surface visible semble très altérée.

Le fragment G-17-2 est un verre pourpre clair trapézoïdal (6,5x3,5x3,5x0,3 cm). Des traits de grisaille sont visibles sur la face intérieure. On observe la présence de croûtes superficielles sur la face extérieure près des bords. La surface visible semble peu altérée dans l'ensemble sauf sur le bord d'un des côtés où l'on observe une rayure profonde.

Le verre G-17-3 est un fragment bleu marine triangulaire (12,2x9,8x8,2x0,45 cm). Ce fragment ne présente pas de trace de grisaille. On observe la présence de croûtes superficielles sur la face extérieure près des bords. La surface visible semble peu altérée.

Le fragment G-17-5 est un morceau triangulaire (2,2x1,9x1,4x0,2 cm) d'une pièce du filet de scellement (extrême bord du panneau). C'est un verre rouge plaqué moderne (19^{ème} siècle). Il est presque totalement recouvert d'une croûte superficielle. La surface visible semble peu altérée.

Lors de l'étude de ces fragments par MO et MEAB, l'accent a été mis sur l'observation, d'une part, de l'altération de la matrice vitreuse et, d'autre part, des croûtes superficielles et de leur contenu.

III.2 FORMES D'ALTERATION OBSERVEES EN MICROSCOPIE OPTIQUE

Les verres ne présentent pas tous les mêmes formes d'altération.

Ils sont recouverts à des degrés divers par une croûte superficielle (pratiquement totalement pour les verres G-91-1 et G-17-5 ou de façon très partielle, près des bords, pour les verres G-17-2 et G-17-3 (Fig. III.3-III.3-bis)) de couleur brun-jaune en général (Cf. Ph. III.1-III.2) (on observe une croûte blanche à la base du verre G-17-3 (Ph. III.11)).

La surface non recouverte par une croûte peut présenter un aspect uni probablement semblable à la surface originelle du verre (verre G-17-5, Ph. III.3).

On peut également rencontrer sur cette surface non recouverte et peu altérée (semble-t-il) la présence ponctuelle de quelques cratères (verres G-17-2, Ph. III.4). Ces derniers peuvent se situer le long d'une rayure ancienne (verres G-17-2 et G-17-3, Ph. III.5-III.6) ou bien de façon aléatoire sur la surface.

Pour le verre G-17-1, la surface non recouverte présente un aspect extrêmement altéré avec la présence de très nombreux cratères, de fractures... (Ph. III.7-III.8).

Les cratères observés peuvent avoir plusieurs aspects y compris sur un même verre. Certains cratères sont bouchés par un opercule clair compact (verre G-17-1, Ph. III.9). Certains cratères ne sont pas bouchés mais ils sont remplis d'une substance poudreuse de couleur jaune clair (verre G-17-1, Ph. III.9). Certains sont vides mais entourés d'un anneau clair (verres G-17-2, G-17-3, Ph. III.10). Parmi ce type, certains cratères ont un cœur noir (verre G-17-2, Ph. III.10). D'autres cratères sont vides (verres G-17-1, G-17-2, G-17-3, Ph. III.4). Lorsque ces cratères se situent près des plombs, ils donnent un aspect rongé et noir à la surface du verre (verres G-17-1 et G-17-3, Ph. III.11). Certains cratères peuvent être entourés de cristallisations transparentes (verres G-17-2 et G-17-3, Ph. III.10, Ph. III.12).

Les verres sont dans l'ensemble (sauf le verre G-17-1) peu altérés sur leur face extérieure qui a seule été étudiée ici. Les altérations qu'ils présentent sont essentiellement des croûtes superficielles et divers types de cratères.

III.3 ETUDE DE L'ALTERATION DE LA STRUCTURE VITREUSE PAR MEAB

L'altération de la structure des verres a été étudiée soit à partir de l'observation directe de la surface soit à partir de fragments de la surface prélevés au scalpel (verres du panneau G-17).

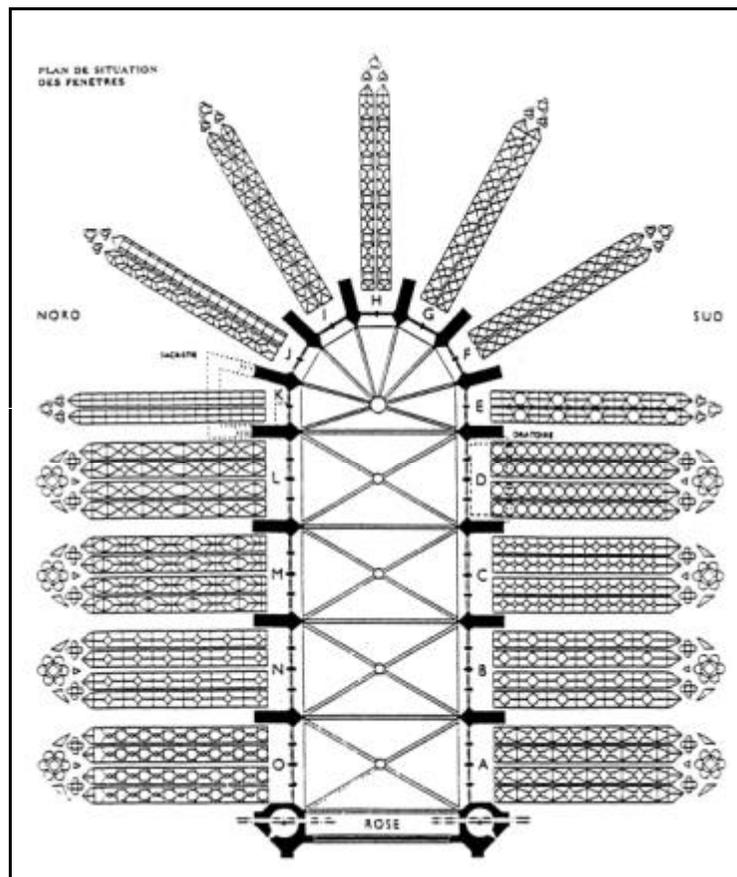


Fig. III.1 : Schéma général de la Sainte Chapelle de Paris



Fig. III.2 : Panneau G-17 vue de l'intérieur



Fig. III.3 : Panneau G-58 vue de l'intérieur



Fig. III.3-bis : Panneau G-58 vue de l'extérieur

Du fait de la nature précieuse de ces fragments (verres G-17-1, G-17-2 et G-17-3), il ne nous a pas été possible de les sectionner.

III.3.1 Indices concernant la composition chimique des verres anciens

La composition chimique du verre G-91-1 a été obtenue par analyses par ME effectuées sur la tranche sectionnée du verre. C'est un verre calco-sodique (Cf. Tab. III.1)

Du fait de sa petite taille, le verre G-17-1 a été entièrement métallisé et étudié directement au MEAB. Des cassures en surface permettent d'atteindre une composition assez proche de la composition initiale supposée du verre. Ce verre est un verre calco-potassique (Cf. Tab. III.1).

Sur les fragments prélevés sur les verres G-17-2 et G-17-3, des esquilles de verre ont permis d'estimer la composition de ces verres (par MEAB). Ce sont des verres calco-potassiques (Cf. Tab. III.1).

Le verre G-17-5 a été étudié directement par le MEAB du fait également de sa petite taille. C'est un verre calco-sodique contenant également du chrome et du plomb. Puisque les analyses ont été effectuées en surface et non au cœur du verre, cette composition chimique se rapporte à la fine couche de verre rouge superficielle.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	Cr ₂ O ₃	PbO
91-1*	12,06	0,20	2,65	69,91	0,14	0,29	-	1,54	12,62	-	-	0,09	-	-	-
17-1	0,2	3,7	2,3	48,2	4,8	0,4	0,3	19,7	18,6	-	1,4	0,6	-	-	-
17-2	0,8	3,3	2,0	63,8	4,9	1,7	0,9	11,1	9,2	0,4	0,9	0,7	0,3	-	-
17-3	1,6	5,1	2,3	55,5	5,7	0,8	0,5	12,2	13,7	0,4	0,9	1,3	tr.	-	-
17-5	7,7	0,5	1,1	64,7	-	-	-	0,1	16,3	-	0,3	0,5	0,5	1,5	8,2

Tab. III.1 : Composition chimique moyenne indicative des verres anciens étudiés (en % de poids d'oxydes)
(analyses par MEAB sauf * par ME)

Ces compositions confirment le fait que les verres G-91-1 et G-17-5 sont des verres calco-sodiques modernes (19^{ème} siècle).

III.3.2 Formes d'altération de la matrice vitreuse

L'aspect de la matrice vitreuse n'a été étudié que pour les verres du panneau 17, et on s'est intéressé plus précisément aux trois verres calco-potassiques G-17-1, G-17-2 et G-17-3.

On observe, grâce à la microscopie électronique, de nombreuses modifications de la surface originelle des verres considérés. En effet, un verre fraîchement réalisé présente au MEAB une surface complètement lisse. Or, ici, les surfaces observées présentent un aspect granuleux ou « rongé », de nombreuses fractures, une cassure conchoïdale, des cratères.

III.3.2.1 Aspect granuleux

Les surfaces observées ont totalement perdu leur aspect lisse originel. La surface du verre, lorsqu'elle est visible, est très bouleversée. Sur certains endroits où l'on retrouve des zones planes semblant correspondre à l'emplacement de la surface réelle du verre, on observe une structure fortement granuleuse de cette surface (Cf. Ph. III.13-III.15)

III.3.2.2 Fractures et cassure conchoïdale

Cette surface altérée est traversée de nombreuses fractures (Cf. Ph. III.16). Il est à noter que cette évolution concerne également des anciennes altérations mécaniques (cassure conchoïdale sur le verre G-17-1, Ph. III.17).

III.3.2.3 Cratères

La présence de fractures facilite la perte de petits fragments de verre (Ph. III.18). On observe également la présence de petites cavités de forme irrégulière (Ph. III.19). Certaines cavités ont une forme circulaire. Ces « cratères » peuvent être ou non fermés par un opercule de gypse (Ph. III.20-III.22).

Lorsque l'on prélève un fragment de verre contenant un cratère et que l'on observe la face inférieure de l'échantillon, on voit très nettement que le réseau de fractures sous le cratère s'étend de façon hémisphérique à partir du centre du cratère (Ph. III.23-III.24). Le réseau de fractures s'étend également en surface du verre de façon concentrique autour du centre du cratère, ce qui forme une « couronne » (Ph. III.23).

Lorsque l'on observe des cratères situés sous des croûtes superficielles gypseuses en surface du verre G-17-1 (Cf. III.4.2) en section polie, on remarque que les fractures s'étendent très profondément dans le verre (sur plusieurs centaines de microns) et forment tout autour du cratère un fin réseau polygonal ne présentant pas de direction particulière (parallèle ou perpendiculaire à la surface). Le verre autour du cratère peut être extrêmement lixivié, sans que cela soit systématique. Il n'est pas possible d'imputer ce phénomène à la présence de ces croûtes superficielles puisque l'on n'a pas étudié de cratère en section polie non situé sous une croûte.

Parfois, le cratère se poursuit plus profondément en une large fissure contenant principalement des cristaux de sulfate de calcium (gypse ou anhydrite) (mais aussi, parfois, des cristaux de carbonate de calcium (calcite)) (Ph. III.49-III.52).

III.3.3 Modification de la composition chimique des verres

Les observations directes de la surface ne permettent pas de connaître la composition du cœur (et donc originelle) des verres. Lorsque, par endroit, on a accès à une composition plus proche de celle du cœur du verre, on peut suivre l'enrichissement ou l'appauvrissement en certains éléments constitutifs du verre.

D'une façon générale, la zone du verre proche de la surface est très appauvrie en potassium. Le calcium peut être appauvri ou enrichi selon les endroits. On observe parfois un enrichissement en fer (verre G-17-2). Le manganèse est généralement appauvri en surface (verre G-17-1 et G-17-2). Les teneurs relatives en phosphore varient peu.

On observe un fort enrichissement de la surface du verre et des endroits fracturés par un élément totalement étranger à la composition initiale du verre : le plomb.

Cet enrichissement se situe au niveau de la surface granuleuse ou bien au sein de la matrice siliceuse.

La couche granuleuse riche en plomb est très fine. Elle a une couleur grise lorsqu'on l'observe en électrons secondaires au MEAB (alors que le verre est plutôt noir). Cette couche est souvent discontinue en surface des verres (Ph. III.25-III.26). Outre le plomb, elle est également riche en silicium (teneurs qui peuvent être dues à cette couche même ou bien au verre sous-jacent). Cette couche contient également du calcium et du phosphore principalement. Il est difficile de savoir si cette couche est un dépôt superficiel très fin ou bien si elle résulte d'une réaction de la surface du verre avec les plombs de scellement des pièces du panneau.

Le plomb peut migrer également à l'intérieur même de la couche altérée du verre (Ph. III.27-III.28, Ph III.31-III.32). La pénétration peut être profonde à partir du moment où l'on constate la présence de microfractures. C'est ainsi que l'on observe des traces de plomb sur la face inférieure du contour d'un cratère (Ph. III.29) et l'on peut observer également cette migration sur une coupe en section polie d'un fragment de la surface d'un verre (Ph. III.30).

III.4 ETUDE DES CROÛTES SUPERFICIELLES PAR MEAB

On observe trois types principaux de croûtes superficielles en surface des verres : la première contenant du soufre et du plomb, la seconde formée de carbonate de calcium probablement (sur le verre G-17-3) et la dernière contenant sans doute du sulfate de calcium.

On va d'abord s'intéresser aux croûtes plombifères et aux croûtes calciques puis aux croûtes sulfatées.

III.4.1 Les croûtes plombifères et calciques

Les croûtes riches en Pb, où qu'elles soient situées, présentent le même aspect très granuleux (Ph. III.35). Leurs images en électrons secondaires sont claires.

Elles peuvent recouvrir la surface plane du verre ou l'intérieur de cratères (Ph. III-31-III.34). Le spectre moyen obtenu par la sonde du MEAB ne présente qu'un seul pic très intense centré sur la raie $M\alpha_1$ du plomb (2,346 keV) et la raie $K\alpha_1$ du soufre (2,308 keV). L'analyse en dispersion d'énergie ne permet pas de différencier sur ce pic le soufre du plomb (la présence du plomb est confirmée par la présence de raies L complémentaires). Les cristaux observés peuvent être ainsi constitués de plomb métallique seul (peu probable), d'oxydes de plomb, de sulfure de plomb (galène PbS), de carbonates de plomb (cérussite $PbCO_3$, hydrocérussite $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2...$), de sulfates de plomb (anglésite $PbSO_4$). Des traces d'anglésite ont été détectées sur un vitrail couvert d'une grisaille de la cathédrale de Tours (Perez y Jorba *et al.* 1993) mais aucune autre mention de ce type de composé plombifère n'a été relevée. Les composés les plus probables sont la cérussite (produit de décomposition du plomb métallique, de couleur blanche à grise), la galène (de couleur grise) et l'anglésite (de couleur blanche), minéraux communs (le second provenant de la décomposition du premier (Gaines *et al.* 1997)). Seule une analyse par diffraction des rayons X pourrait permettre de trancher.

On remarque que l'étude des cristallisations recouvrant l'intérieur des cratères à cœur noir et à cœur blanc ne permet pas de savoir d'où provient cette différence de coloration. Les spectres des cristaux des croûtes superficielles sont identiques et ne présentent que le pic indiqué ci-dessus.

Ce plomb provient probablement des plombs de scellement sertissant les fragments de verre.

A la base du fragment G-17-3, on observe (par MO) la présence d'une croûte superficielle blanche. Lors de l'étude de fragments de cette croûte par MEAB, on observe de très fortes teneurs en calcium. La surface de certains fragments est constituée de cristaux cubiques dont le spectre indique la présence de fortes teneurs en calcium, avec des teneurs notables en silicium et en plomb et des traces de phosphore (Ph. III.36). Les candidats possibles pouvant expliquer ces spectres sont

ici aussi assez nombreux. Il est pourtant fortement probable que ces cristaux soient principalement formés par de la calcite (CaCO_3), fréquemment observée sur les vitraux.

Parfois ces couches se superposent. En effet, sur les verres G-17-2 et G-17-3 la présence d'une fine couche calcitique est directement en contact avec la surface du verre, cette couche étant recouverte à son tour par une épaisse couche gypseuse (Cf. III.4.2). On peut observer également une couche intermédiaire riche en plomb (verre G-17-2). Parfois (verre G-17-1), on n'observe que la couche plombifère, directement en contact avec le verre, recouverte d'une croûte gypseuse. Il est à noter que sur le verre G-91-1, on a observé également la superposition de croûtes calcitiques et gypseuses, sans ordre particulier (Munier 1996).

III.4.2 Les croûtes sulfatées

La croûte la plus répandue sur les échantillons étudiés est une croûte riche en calcium et en soufre.

III.4.2.1 Localisation

On observe cette croûte soit sur la totalité de l'échantillon (verres G-91-1, G-17-1, G-17-5) soit uniquement près des bords (verres G-17-2 et G-17-3) protégée en partie par les plombs de scellement (Fig. III.3-III.3bis).

On peut également l'observer à l'intérieur de fractures se développant à la base de cratères (Ph. III.49-III.52).

III.4.2.2 Minéralogie

Un fragment de croûte située sur le verre G-91-1 a été analysé par DRX (Munier 1996). Les résultats indiquent que la croûte est formée d'une matrice gypseuse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec des traces de calcite (CaCO_3), de quartz (SiO_2) et de weddelite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ce qui a été très fréquemment observé auparavant (Cf. I.5).

III.4.2.3 Morphologie

Vues de dessus à l'aide d'une loupe binoculaire, ces croûtes ont une couleur variant du jaune au marron (Cf. Ph. III.1-III.3). L'observation en section polie montre qu'elles sont plutôt blanches (en lumière réfléchie) ou transparentes (en lumière transmise). Elles contiennent de très nombreuses particules nettement visibles du fait de leurs couleurs variées (noire, rouge, orangée...) (Ph. III.53-III.54).

L'observation par MEAB permet d'étudier la morphologie précise des cristaux de gypse formant ces croûtes et leur développement. Cette morphologie est différente selon que l'on observe le dessus ou la base des croûtes.

L'observation directe de la surface du verre G-17-1 permet de suivre le développement des croûtes gypseuses. On observe l'apparition sur la surface du verre (lisse ou fracturée) de petits cristaux de gypse plus ou moins aciculaires et lamellaires (Ph. III.37-III.38). Ces cristaux peuvent également se développer au creux de cratères (Ph. III.39). D'une façon générale, les cristaux croissent perpendiculairement à la surface du verre (Ph. III.40).

Puis ces cristaux se rassemblent jusqu'à former un fin tapis de cristaux enchevêtrés. A la surface de ce tapis, les cristaux peuvent former des structures en forme de « champignon » (Ph. III.41). L'ensemble de la croûte garde une structure générale très lacunaire (Ph. III.46).

Lorsque l'on observe la face inférieure des croûtes gypseuses (c'est-à-dire la face en contact avec la surface du verre), il apparaît d'autres morphologies.

On trouve des cristaux de forme aciculaire et de tailles variées (Ph. III.42-III.43). On observe aussi des cristaux de forme lamellaire (Ph. III.43).

Souvent, les cristaux ont tendance à coalescer et à former une structure compacte (Ph. III.44-III.45).

On observe que, parfois, des cristaux de gypse se développent à partir de ce fond compact de gypse (cristaux « en pointe ») ce qui entraîne un décollement de la croûte de la surface du verre (Ph. III.45-III.46). On observe nettement sur la section polie d'une croûte prélevée sur le verre G-17-5 (Ph. III.46) que la croûte s'est développée à la surface du verre (côté plan) puis que des petits cristaux se sont développés entre le dessous de la croûte et la surface du verre. D'ailleurs cette croûte s'est détachée très facilement du verre.

Les formes spécifiques d'équilibre des cristaux dépendent essentiellement de la structure du réseau cristallin. En revanche, la forme des agrégats dépend avant tout de facteurs externes tels que la sursaturation, la composition, les impuretés et les mouvements de la solution nourrissant le cristal en croissance (Arnold 1995). La forme des amas donne ainsi directement des indications sur les disponibilités en solution. Plus les cristaux sont fins et fibreux, plus les apports en solution nécessaires à leur croissance ont été faibles.

Lorsque l'on examine les croûtes gypseuses en surface des verres anciens, on remarque différentes formes de cristaux de gypse. La structure aciculaire ou lamellaire des premiers cristaux indique une source abondante de solution formatrice. Puis on observe une modification dans le temps de la forme des cristaux. Le réseau se densifie à la base des croûtes. Là encore, il ne semble pas y avoir défaut de solution génératrice. La formation des petits cristaux « en pointe » peut, peut-être, s'effectuer dans des conditions moins propices. Les cristaux croissent à partir de la structure

gypseuse fournissant la solution génératrice et repoussent petit à petit la surface du verre (Arnold 1995) jusqu'à entraîner le décollement de la croûte gypseuse.

Ces observations semblent montrer que les croûtes gypseuses ne sont pas des structures figées mais qu'au contraire elles évoluent sans cesse et sont le lieu de nombreux remaniements. Ces modifications dépendent, en partie tout au moins, des apports humides environnementaux.

III.4.2.4 Autres cristaux

L'observation de la face inférieure de certaines croûtes gypseuses met en évidence la présence de petits cristaux riches en plomb et en chlore (Ph. III.47-III.48).

L'analyse chimique de ces cristaux par EDX indique un rapport Cl/PbO proche de 0,3 ce qui peut correspondre à des cristaux de PbCl_2 (cotunnite). Ces cristaux sont légèrement solubles dans l'eau (Gaines *et al.* 1997). Ils peuvent se former par attaque des plombs de scellement lors du nettoyage des verres par HCl au cours d'anciennes restaurations.

III.5 ETUDE DES PARTICULES EXOGENES CONTENUES DANS LES CROUTES SUPERFICIELLES SULFATEES

L'observation directe des croûtes (non incluses) par MO et par MEAB a permis de mettre en évidence différents types de particules insérées dans le ciment gypseux.

Une simple étude comparative a été menée sur des sections polies de croûtes observées à la fois en MO (en lumière réfléchie) et au MEAB, car il est très difficile de faire une étude statistique des particules lorsqu'elles sont incluses dans les croûtes puisque l'observation par MEAB ne permet pas toujours de les différencier du ciment. Cette démarche permet parfois d'associer à une composition une couleur.

Enfin, une étude des particules insolubles a été faite après dissolution du squelette gypseux dans l'acide chlorhydrique (Munier 1996).

III.5.1 Les particules colorées

Les principales couleurs rencontrées sont le noir et le blanc. On peut rencontrer également des particules rouges, roses, jaune ou grises (Ph. III.53-III.54).

Les particules *noires* sont essentiellement représentées par des particules carbonées (débris organiques, fragments de pneus, restes imbrûlés...). On a observé également une particule d'apatite, une particule riche en fer et magnésium et un fragment de plagioclase.

Les particules *blanches* sont essentiellement des particules riches en plomb (associé avec du soufre ou du chlore). Quelques particules riches en silicium (de nature indéterminée) ou riches en fer sont également blanches.

Les autres particules colorées sont :

- deux particules *rouges*, l'une riche en fer et l'autre riche en silicium (mais contenant des traces de fer).
- une particule de sulfate de baryum et une particule carbonée *rose*.
- une particule *jaune* riche en fer et en silicium.
- une particule *grise* riche en Si, Al et K.
- une particule *bleue* indéterminée riche en S et Si (avec des teneurs minoritaires de Na, Al et Ca et des traces de K, probablement de la lazurite $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{S}$).

Inversement, on observe que les particules carbonées sont essentiellement noires, que les cristaux riches en plomb sont toujours blancs. Les particules riches en fer présentent quant à elles des couleurs variées.

La simple observation des couleurs en MO ne permet pas de déterminer de façon certaine la nature des particules observées. Elle permet dans certains cas de restreindre les possibilités d'attribution. Elle peut parfois donner des indications supplémentaires, sur l'état d'oxydation du fer par exemple.

III.5.2 Etude des particules incluses dans les croûtes sulfatées

L'étude globale de l'ensemble des particules de taille supérieure au micron observées dans les croûtes sulfatées permet de recenser les principaux types de particules rencontrées (composition chimique, morphologie, minéralogie lorsque cela est possible, granulométrie...).

L'étude statistique n'est pas possible du fait même du type d'observation (où les particules sont parfois peu différenciables du fond gypseux).

Puisque les particules analysées sont incluses dans le ciment gypseux, il est très fréquent d'observer, superposé au spectre de la particule, le spectre du gypse. De même, souvent, on observe des traces de plomb.

On n'a retenu que les particules dont l'origine exogène est certaine et on n'a pas considéré les différents ciments (calcitique, gypseux ou plombifère).

On retrouve les grandes familles développées au chapitre IV (Cf. Tab. III.2) à l'exception de la famille des particules marines constituée de sels réactifs : particules d'origine terrigène/anthropique, particules carbonées d'origine anthropique, particules non carbonées d'origine anthropique,

particules d'origine biologique (pour plus de détails relatifs à cette classification se reporter au paragraphe IV.4).

Du fait de la variété des particules rencontrées, le nombre de sous-catégories a été souvent simplifié. En effet, les particules observées ont été incluses dans les croûtes sulfatées au cours de décennies d'exposition ce qui complique grandement le tri. D'autre part, l'observation directe dans les croûtes entraîne de nombreuses difficultés d'interprétation.

On a regroupé toutes les particules terrigènes/anthropiques (qu'elles soient ou non porteuses de soufre).

On a regroupé les particules calciques. On observe la présence de particules riches en calcium avec des traces de divers éléments (Al, Si...). Ces particules sont des particules de *calcite* (CaCO_3) avec des impuretés. Certaines particules contiennent des quantités importantes de magnésium, ce sont des particules de *dolomite* ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). On a regroupé ici les particules riches en phosphore et en calcium : *apatite*.

Dans la catégorie des particules siliceuses (avec des teneurs en Al_2O_3 inférieures à 5 % en poids d'oxydes), les particules hypersiliceuses sont bien représentées (*silice*). Une sous-catégorie regroupe les particules riches en Si et en Mg, probablement des particules de *forstérite* ($\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$).

Dans la catégorie des particules silicoalumineuses, on a réparti les particules entre 7 grandes catégories caractéristiques.

La première catégorie regroupe des particules riches en Si et Al sans que les teneurs en aluminium soient très importantes. Ce sont des particules de *silice* avec de teneurs non négligeables d'aluminium. On observe ensuite des représentants de 5 grandes classes minéralogiques : les *kaolinites* ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), les *plagioclases* (de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ à $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), le groupe *illites-muscovites-orthoses* (illite : $\text{K}_x\text{Al}_2\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, muscovite : $\text{KA}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ et orthose : KAlSi_3O_8), le groupe des *biotites* ($\text{K}(\text{Fe},\text{Mg})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) et le groupe des *amphiboles-pyroxènes* (amphiboles : de $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{SiO})_2(\text{OH})_2$ à $\text{Ca}_2\text{Fe}_5(\text{SiO})_2(\text{OH})_2$, pyroxènes : de $(\text{Si}_2\text{O}_6)\text{CaMg}$ à $(\text{Si}_2\text{O}_6)\text{CaFe}$).

On a regroupé en une dernière catégorie les particules terrigènes/anthropiques dont la minéralogie reste indéterminée (particules riches en calcium, en silicium ou aluminosilicatées avec des teneurs importantes d'autres éléments). Cette catégorie est très importante (parfois plus de la moitié des particules terrigènes/anthropiques analysées en font partie).

La famille des espèces carbonées anthropiques est faiblement représentée du fait d'une part de la difficulté de l'observation au sein des croûtes et d'autre part de la réactivité de certains types de particules (comme les vésicules, Cf. IV.4). On a ainsi regroupé en une seule catégorie toutes les particules carbonées non biogéniques qui ne sont pas des cendres volantes carbonées.

Compositions élémentaires	Verres					Interprétations possibles
	91-1	17-1	17-2	17-3	17-5	
Particules terrigènes/anthropiques :						
Particules calciques						
Ca divers	3	4	6	1	18	Calcite (?) + traces impuretés
Ca Mg divers	-	2	1	1	1	Dolomite (?) + impuretés
Ca P divers	-	-	-	1	1	Apatite (?) + impuretés
Particules siliceuses						
Si divers	4	18	14	3	33	Silice + traces impuretés
Si Mg (Ca) divers	-	-	1	-	1	Forstérite (?) + impuretés
Particules silicoalumineuses						
Si Al divers	1	1	-	-	1	Silice + impuretés
Si Al divers	-	-	1	-	2	Kaolinite (?) + impuretés
Si Al Na (Ca) divers	-	3	1	1	6	Plagioclases (?) + impuretés
Si Al K divers	1	3	4	1	6	Illite - Muscovite - Orthose (?) + impuretés
Si Al K Mg Fe divers	2	1	-	-	-	Biotites (?) + impuretés
Si Al Ca Mg Fe divers	1	-	2	-	-	Amphiboles - Pyroxènes (?) + impuretés
Mélanges						
Divers	5	34	41	18	50	Mélanges
Total	17	66	71	26	119	
Particules carbonées d'origine anthropique :						
Particules diverses						
C divers	-	6	6	-	4	Divers
Cendres volantes						
Cendres volantes poreuses	5	2	-	-	-	
Cendres volantes spongieuses	11	1	1	1	-	
Total	16	9	7	1	4	
Particules non carbonées d'origine anthropique :						
Particules hyper-ferrifères						
Fe divers	-	1	2	1	-	Débris métalliques
Fe divers	-	4	6	2	8	Débris métalliques
Particules hyper-plombifères						
Pb divers	-	9	19	7	1	Débris métalliques, sels plombifères
Particules riches en baryum						
Ba S divers	3	2	1	2	11	Baryte
Cendres volantes						
Cendres volantes lisses silicoalumineuses	114	15	14	6	17	
Cendres volantes lisses non silicoalumineuses	16	5	2	6	5	
Cendres volantes granuleuses	4	4	3	1	2	
Particules diverses						
Divers	3	2	-	1	3	Débris métalliques
Total	140	42	47	26	47	
Particules d'origine biologique :						
C divers	-	5	8	1	-	Organismes, Pollens,...
Total	-	5	8	1	-	

Compositions élémentaires	Verres					Interprétations possibles
	91-1	17-1	17-2	17-3	17-5	
Mélanges :						
Divers	2	-	2	-	2	Mélanges
Total	2	-	2	-	2	
TOTAL	175	122	135	54	172	

Tab. III.2 : Classement des particules situées en surface ou incluses au sein de croûtes superficielles, analysées par MEAB, en fonction de leur composition chimique élémentaire. Nombre et minéralogie possible de ces particules (éléments **majeurs**, mineurs et *traces*, () : éléments occasionnels)

La seconde sous-catégorie des particules carbonées anthropiques regroupe les cendres volantes poreuses et spongieuses qui sont essentiellement carbonées. Elles proviennent de la combustion du fuel lourd.

Les particules non carbonées d'origine anthropiques se répartissent selon 5 catégories.

En ce qui concerne les particules hyper-ferrifères, la classification est simple puisque l'on ne différencie que les particules essentiellement ferrifères des particules ferrifères contenant d'autres éléments en quantités non négligeables.

On distingue ensuite deux catégories assez originales, l'une regroupant les particules contenant de fortes teneurs en plomb et l'autre celles contenant de fortes teneurs en baryum. Les particules plombifères sont soit des particules métalliques soit des cristaux de différents sels ($PbCl_2$, sulfates de plomb...). Les particules riches en baryum sont constituées essentiellement de sulfate de baryum (baryte : $BaSO_4$).

La catégorie des cendres volantes est bien représentée (surtout pour le verre G-91-1 pour lequel une étude spécifique des cendres volantes a été menée). On observe les 2 sous-catégories classiques : lisses et granuleuses. Les sphérules lisses sont principalement silicoalumineuses et proviennent de la combustion du charbon ou, dans une moindre mesure, du fuel léger. On observe également des particules hyper-ferrifères dans ces cendres volantes lisses (catégorie des cendres volantes lisses non silicoalumineuses). Les particules rugueuses sont principalement soit silicoalumineuses, soit hyper-ferrifères.

On observe de nombreuses particules métalliques de compositions diverses (riches en Al, Sr, Sn, Ti ou Cr).

Le nombre des particules métalliques analysées est important parce qu'il est assez facile de les mettre en évidence par l'observation au MEAB en électrons rétrodiffusés (qui permet de faire ressortir les corps à forte densité).

La catégorie des particules d'origine biologique regroupe essentiellement des micro-organismes indéterminés et des pollens.

Lorsque l'on regarde la granulométrie des particules (Cf. Fig. III.4), on constate que les diamètres s'échelonnent entre 1 et 60 μm . Certaines particules ont donc des tailles assez importantes. Cette répartition n'est pas classique du fait de la méthode d'étude.

Il est à noter que seules les particules dont l'origine atmosphérique est certaine ont été retenues dans le Tab. III.2. On rencontre d'autres particules dans les croûtes sulfatées et en particulier, lorsque le verre sous-jacent est fortement altéré, des fragments lixiviiés du verre lui-même.

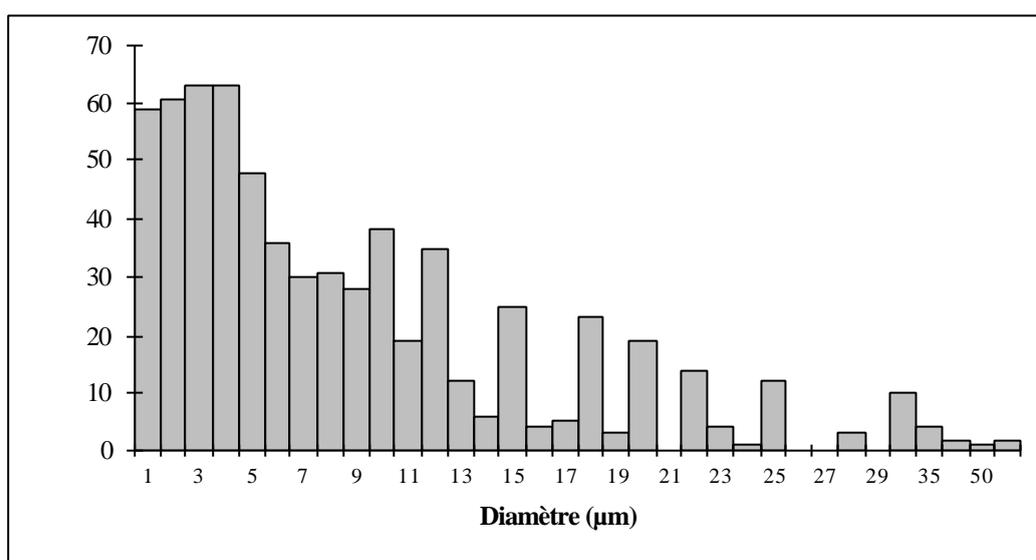


Fig. III.4 : Répartition granulométrique (en μm) de l'ensemble des particules observées directement dans les croûtes sulfatées situées sur les verres G-17-1, G-17-2, G-17-3, G-17-5 et G-91-1

III.5.3 Etude statistique des particules insolubles incluses dans les croûtes sulfatées

Dans le cadre du stage de DEA, une étude statistique des particules insolubles contenues dans une croûte située sur les verres G-91-1 et G-34-1 a été menée (Munier 1996). Le classement des particules est rappelé ci-dessous (Tab. III.3).

Du fait de l'attaque acide, toutes les particules solubles ont disparu. On n'observe donc pas de particules d'origine marine ni des sels de plomb.

Les particules terrigènes/anthropiques sont les mieux représentées. Le seul représentant de la catégorie des particules calciques est une particule de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ce qui est étonnant du fait de la solubilité de ce sel. Les particules hyper-siliceuses sont ici aussi très nombreuses.

Compositions élémentaires	Verres		Interprétations possibles
Verres (nombre de particules analysées)	G-91-1 (80)	G-34-1 (103)	
Particules terrigènes/anthropiques :			
Particules calciques			
S Ca Al Si	1	-	Gypse - Anhydrite + traces impuretés
Particules siliceuses			
Si (Na Mg Al S K)	27	38	Silice + traces impuretés
Si Mg Al K Ca Ti Fe	-	1	Forstérite (?) + traces impuretés
Particules silicoalumineuses			
Si Al Na Mg K Ca (S Cl Ti Fe)	7	8	Silice + impuretés
Si Al Mg K Ti Fe	1	-	Kaolinite (?) + impuretés
Si Al Na Ca S	3	1	Plagioclases (?) + impuretés
Si Al K (Na Mg S K Ti Fe)	8	12	Illite - Muscovite - Orthose (?) + impuretés
Si Al Ca (Fe) K S	2	2	Amphiboles - Pyroxènes (?) + impuretés
Si Al K Fe Mg	1	2	Biotites (?) + impuretés
Mélanges			
Divers	11	7	Mélanges
Total	61 (76 %)	71 (69 %)	
Particules carbonées d'origine anthropique :			
Particules diverses			
C (Al Si S Cl K Ca Fe)	4	9	Divers
Cendres volantes			
Cendres volantes poreuses	3	2	
Cendres volantes spongieuses	1	-	
Total	8 (10%)	11 (11%)	
Particules non carbonées d'origine anthropique :			
Particules hyper-ferrifères			
Fe Si Al	-	1	Débris métalliques
Particules riches en baryum			
Ba S Si (Na Al K)	-	2	Baryte + impuretés
Cendres volantes			
Cendres volantes lisses silicoalumineuses	4	16	
Cendres volantes granuleuses	3	1	
Particules diverses			
Divers	2	1	Divers
Total	9 (11 %)	21 (20 %)	
Mélanges :			
Divers	2	-	Mélanges
Total	2 (3%)	-	

Tab. III.3 : Classement des particules extraites par attaque acide des croûtes superficielles, analysées par MEAB, en fonction de leur composition chimique élémentaire. Nombre, abondance relative et minéralogie possible de ces particules (éléments **majeurs**, mineurs et *traces*, () : éléments occasionnels)

Les principales sous-catégories des particules silicoalumineuses sont représentées, leur différenciation est plus aisée du fait de l'absence du ciment gypseux.

Les particules d'origine anthropique ne sont pas très nombreuses. On retrouve des particules carbonées. Les particules hyper-ferrifères sont très minoritaires. On retrouve des particules de baryte. Les particules anthropiques sont essentiellement représentées par les cendres volantes, de différentes morphologies.

Près de 70% des particules sont constituées par des particules terrigènes/anthropiques. La proportion des cendres volantes est importante mais la part des particules carbonées n'est pas négligeable.

Une remarque peut être faite quant à la granulométrie des particules. En effet, lorsque l'on considère la répartition granulométrique des particules étudiées après attaque acide, on ne constate pas une répartition classique où les fines particules (entre 1 et 5 μm) devraient dominer (Cf. Fig. III.5). Les particules de diamètre important sont nombreuses (jusqu'à 45 μm pour le verre G-91-1 et 70 μm pour le verre G-34-1).

Il est à noter que le MEAB utilisé pour cette étude des particules, insolubles dans l'acide, n'est pas le même que celui utilisé pour l'observation directe, ce qui peut entraîner une sous-estimation des particules fines. Cette répartition peut être due à une mauvaise homogénéisation de la solution acide avant pipetage et dépôt sur filtre, malgré la centrifugation. Cela peut être également dû à une agglomération des particules entre elles si l'attaque acide n'est pas suffisante et si elles restent soudées par des restes du ciment gypseux.

III.5.4 Conclusion

Dans les paragraphes précédents, on a étudié les différents types de particules contenues dans les croûtes sulfatées situées en surface de verres de vitrail de la Sainte Chapelle de Paris.

Les différentes approches permettent de mettre en évidence différentes caractéristiques de ces particules.

Tout d'abord, un grand nombre de celles-ci sont colorées. Il est assez rare de pouvoir corréler couleur et composition chimique, mais lorsque c'est possible cela permet d'apporter quelques précisions supplémentaires dans leur caractérisation.

L'étude globale de l'ensemble des particules observées directement incluses dans la croûte (soit directement en surface des croûtes, soit en section polie) permet de dresser un inventaire des principaux types de particules (déterminés en fonction de leur composition, ou de leur minéralogie supposée...) contenues dans les croûtes.

Ces croûtes se sont formées (au minimum) depuis 1936, date du dernier nettoyage des verrières.

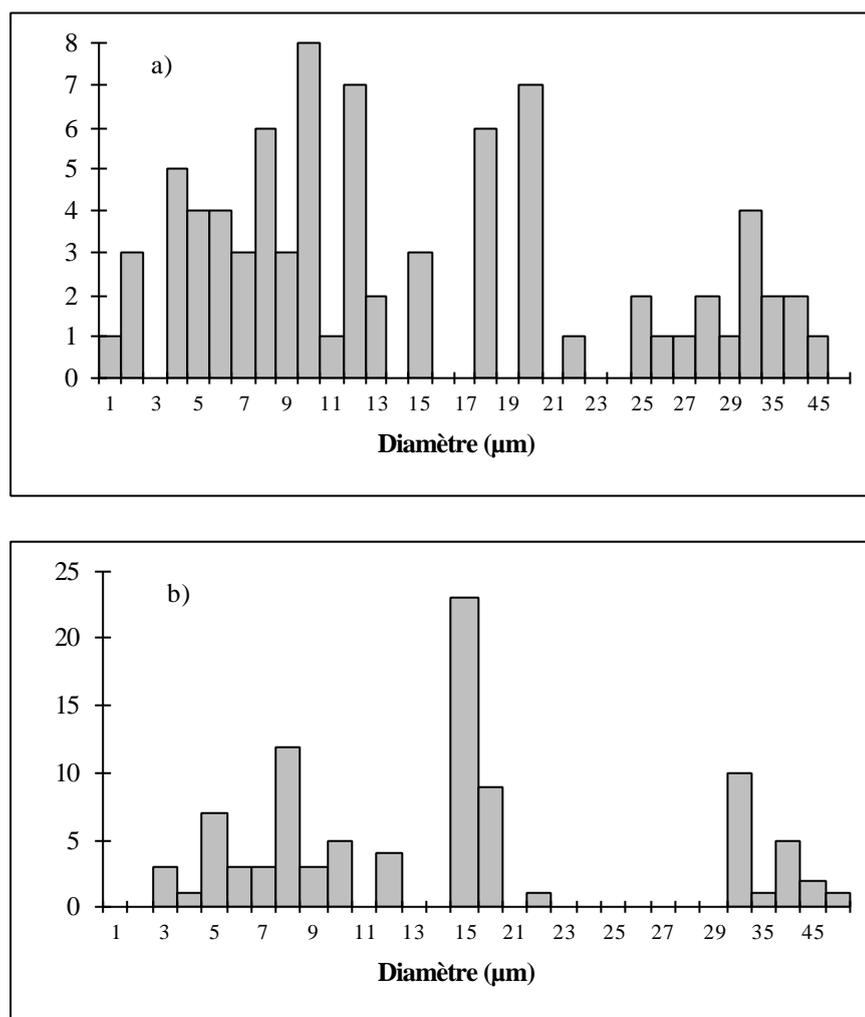


Fig. III.5 : Répartition granulométrique (en µm) de l'ensemble des particules observées après attaque acide de croûtes sulfatées situées sur les verres G-91-1 (diagramme a) et G-34-1 (diagramme b)

On constate de légères différences entre les cinq verres étudiés, surtout entre les verres du panneau 17 et celui du panneau 91. D'une façon générale, les croûtes du verre 91 contiennent peu de particules calciques, carbonées, ferrifères ou plombifères. Ces différences peuvent être dues au procédé d'observation non systématique. Cela peut être dû également à la différence de position du panneau dans la verrière ou à la position du fragment dans le panneau (le fragment G-91-1 est situé à l'extrême bord du panneau), mais ce facteur semble moins probable du fait du dépôt aléatoire des particules sur les panneaux.

Lorsque l'on compare les grandes catégories recensées selon ce premier procédé avec celles obtenues lors du classement des particules étudiées après une attaque acide du ciment gypseux, on observe globalement peu de différences.

Tout d'abord, il est clair que les espèces solubles ont disparu après l'attaque acide.

Les particules silicoalumineuses et hyper-siliceuses sont très représentées dans l'étude effectuée après attaque acide et leur classification est plus détaillée. La part des particules hyper-siliceuses est toujours importante. L'ensemble des catégories des particules anthropiques est représenté (particules carbonées, hyper-ferrifères, riches en baryum et cendres volantes).

L'observation directe permet donc simplement de se faire une idée assez précise de la nature des particules incluses dans une croûte donnée, ce qui pourrait être une méthode de caractérisation des croûtes superficielles par leur contenu particulaire.

L'étude statistique permet, elle, de connaître les proportions des différents types de particules insolubles, ce qui peut être très important si l'on observe la présence de particules actives dans le développement des croûtes superficielles.

III.6 CONCLUSION

L'ensemble de l'étude menée sur les vitraux de la Sainte Chapelle de Paris permet d'avoir une vision d'ensemble des diverses formes d'altération rencontrées.

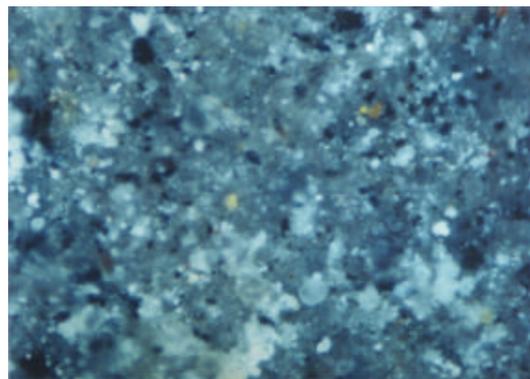
On observe une modification de la composition chimique en surface du verre. On note également la présence de nombreuses autres formes d'altération de la structure vitreuse (cratères, fractures, migration de plomb à l'intérieur de la structure vitreuse...). On observe aussi la présence de croûtes superficielles constituées d'un ciment généralement gypseux. Ce ciment peut être fortement plombifère ou calcique. Ce ciment contient de nombreuses particules de compositions et d'origines diverses.

Il est difficile de percevoir nettement les facteurs influençant la formation des diverses altérations des verres. Il est clair que la composition chimique initiale joue un rôle très important dans l'altérabilité des verres. La présence des différentes croûtes en surface des verres (ainsi que celle de nombreuses particules exogènes) et du plomb dans la matrice vitreuse permet de mettre en évidence l'impact non négligeable que peut avoir l'environnement dans lequel baignent les verres.

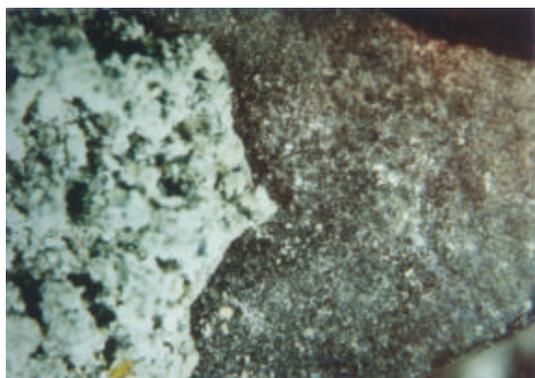
L'objet de la suite de l'étude va être de préciser l'importance de l'impact de l'environnement atmosphérique dans le processus d'altération des verres de verrières.



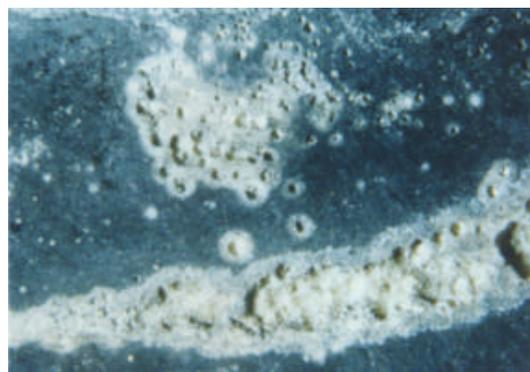
Ph. III.1 : Croûte superficielle située sur la face extérieure du verre G-17-3.
(Macrophotographie, M. Dargault - LRMF - x20)



Ph. III.2 : Détails d'une croûte superficielle située sur la face extérieure du verre G-17-3.
(MO - x80)



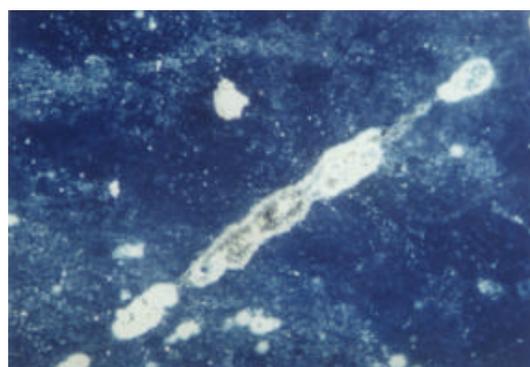
Ph. III.3 : Croûte superficielle et surface extérieure du verre G-17-5.
(Loupe binoculaire - x25)



Ph. III.4 : Cratères divers situés sur la face extérieure du verre G-17-2.
(Loupe binoculaire - x16)



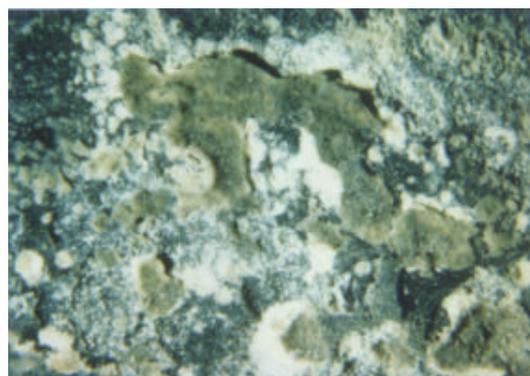
Ph. III.5 : Chapelet de cratères situés autour d'une rayure ancienne sur la face extérieure du verre G-17-2.
(Loupe binoculaire - x40)



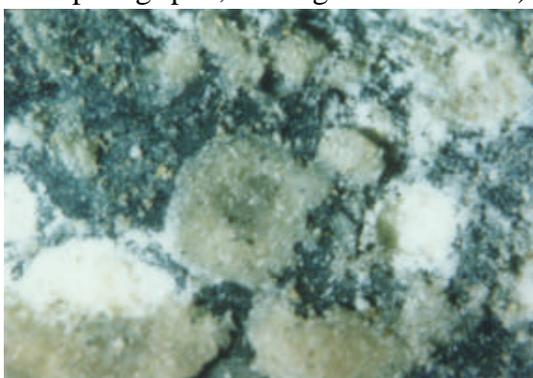
Ph. III.6 : Cratères situés autour d'une rayure ancienne sur la face extérieure du verre G-17-3.
(Loupe binoculaire - x8)



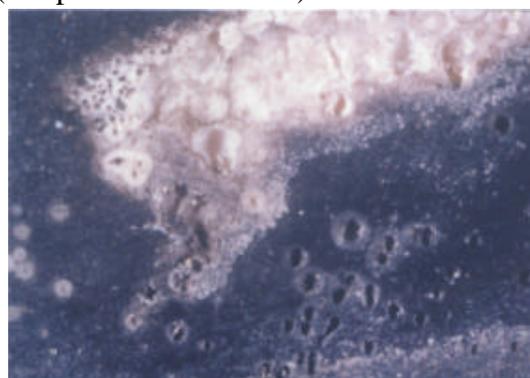
Ph. III.7 : Surface extérieure très altérée du verre G-17-1 (croûtes superficielles, cratères...) (lumière transmise).
(Macrophotographie, M. Dargault - LRMF - x1)



Ph. III.8 : Détails des formes d'altération situées sur la face extérieure du verre G-17-1.
(Loupe binoculaire - x8)



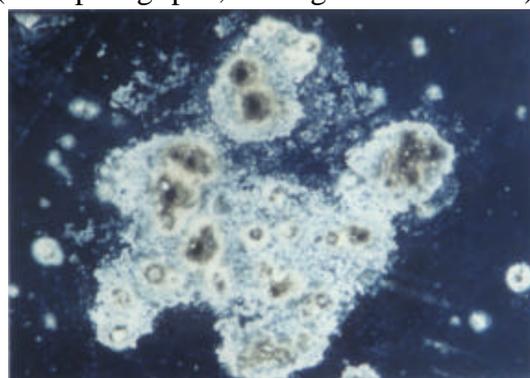
Ph. III.9 : Cratères, obturés ou remplis d'une substance poudreuse, situés sur la face extérieure du verre G-17-1.
(Loupe binoculaire - x40)



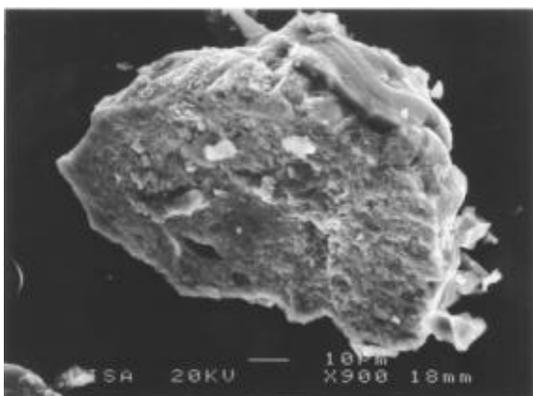
Ph. III.10 : Ensemble varié de cratères (vides, entourés d'un anneau clair, au cœur noir...) et de cristallisations transparentes situés sur la face extérieure du verre G-17-2.
(Macrophotographie, M. Dargault - LRMF - x20)



Ph. III.11 : Cratères noirs situés sous les plombs de scellement et croûte superficielle blanche situés sur la face extérieure du verre G-17-3.
(Loupe binoculaire - x16)

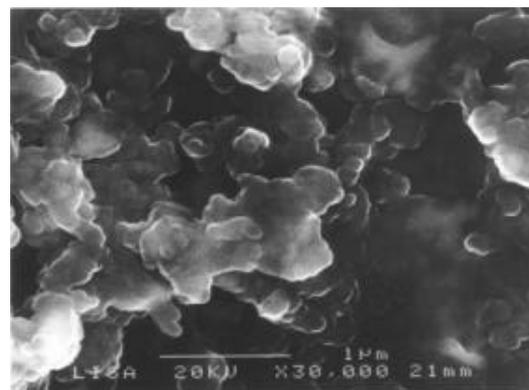


Ph. III.12 : Cratères entourés de cristallisations transparentes situés sur la face extérieure du verre G-17-3.
(Loupe binoculaire - x10)



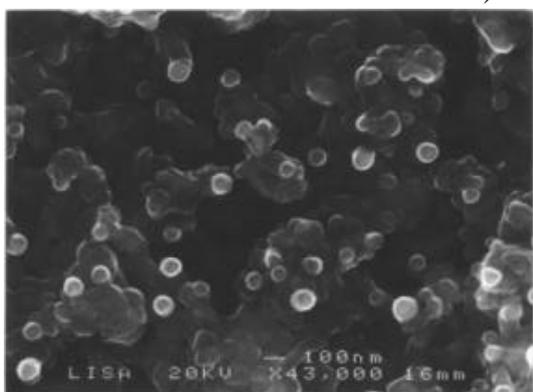
Ph. III.13 : Vue de 3/4 d'un fragment de la face extérieure du verre G-17-2 : surface granuleuse.

(MEAB - électrons secondaires - x900)



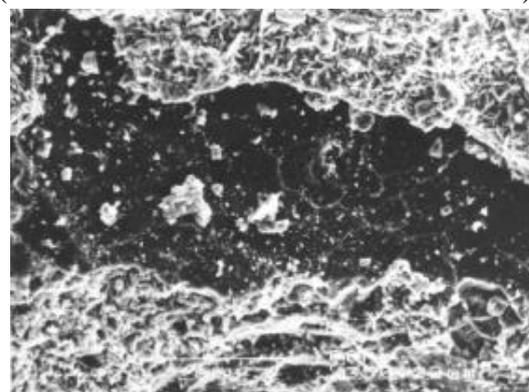
Ph. III.14 : Détails de la surface granuleuse du verre G-17-1 (face extérieure).

(MEAB - électrons secondaires - x30000)



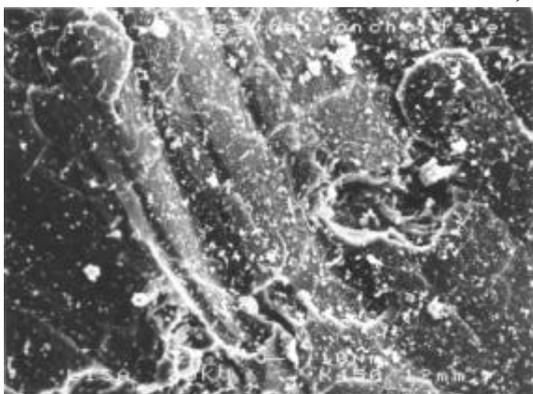
Ph. III.15 : Détails de la surface granuleuse du verre G-17-3 (face extérieure).

(MEAB - électrons secondaires - x43000)



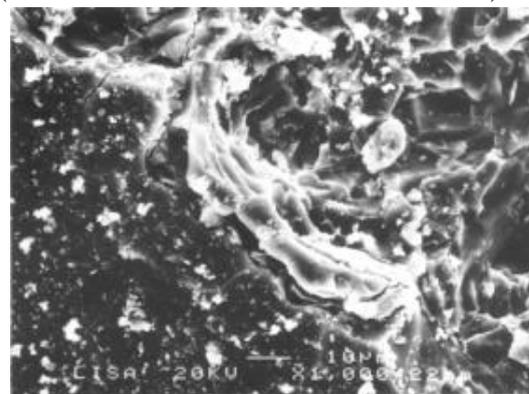
Ph. III.16 : Vue d'ensemble de la surface fracturée du verre G-17-1 (centre et bas de la photo) (face extérieure).

(MEAB - électrons secondaires - x250)



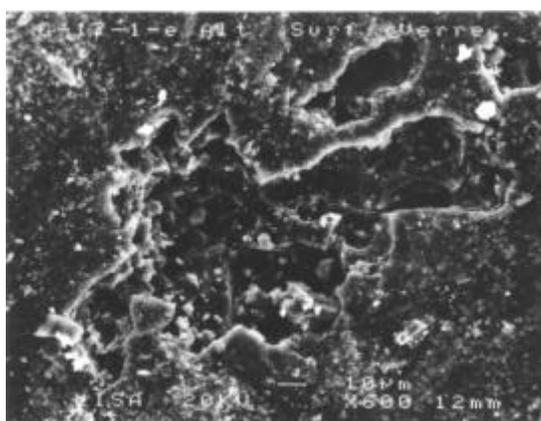
Ph. III.17 : Cassure conchoïdale ancienne et fractures situées sur la face extérieure du verre G-17-1.

(MEAB - électrons secondaires - x450)

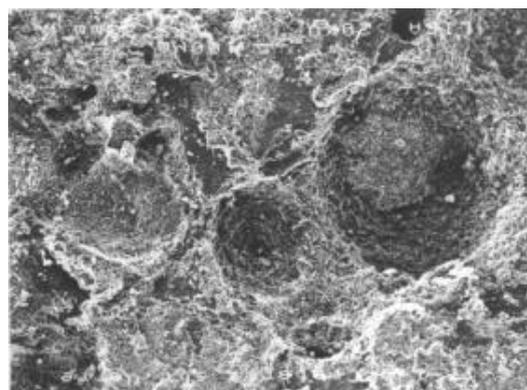


Ph. III.18 : Perte de fragments de verres due à la présence de fractures, observée sur la face extérieure du verre G-17-1.

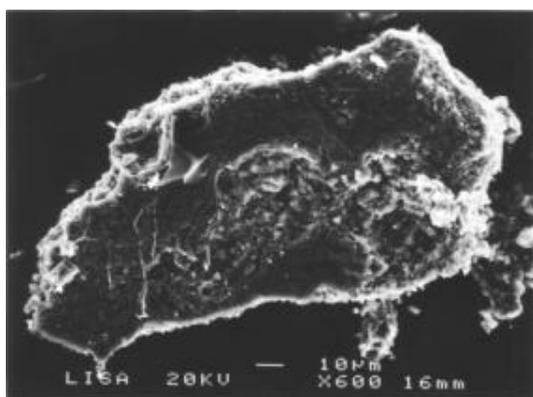
(MEAB - électrons secondaires - x600)



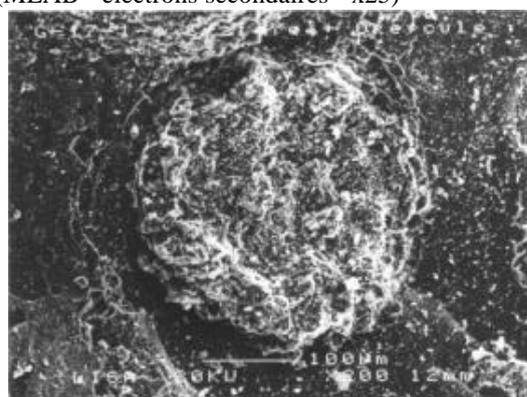
Ph. III.19 : Petite cavité de forme irrégulière observée sur la face extérieure du verre G-17-1. (MEAB - électrons secondaires - x1000)



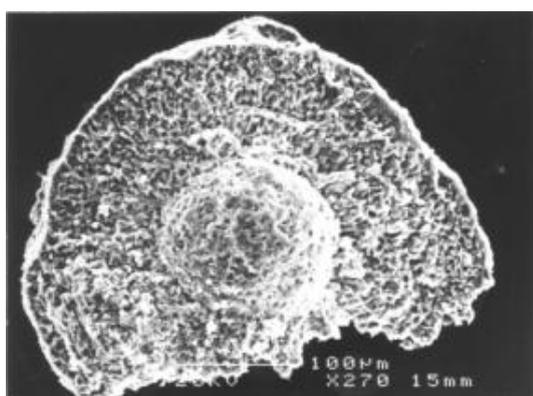
Ph. III.20 : Ensemble de trois cratères, dont l'un obturé par un opercule de gypse (à droite), observés sur la face extérieure du verre G-17-1. (MEAB - électrons secondaires - x25)



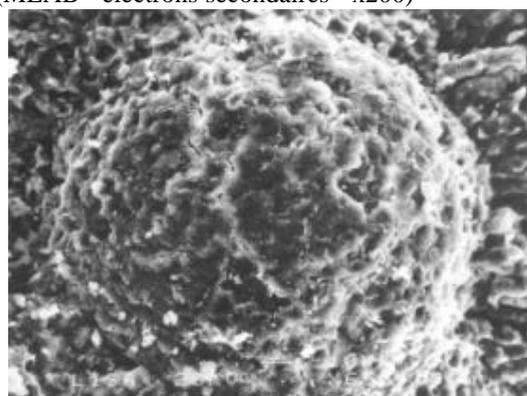
Ph. III.21 : Cratères situés sur la face extérieure du verre G-17-2. (MEAB - électrons secondaires - x600)



Ph. III.22 : Cratère obturé par un opercule de gypse, observé sur la face extérieure du verre G-17-1. (MEAB - électrons secondaires - x200)

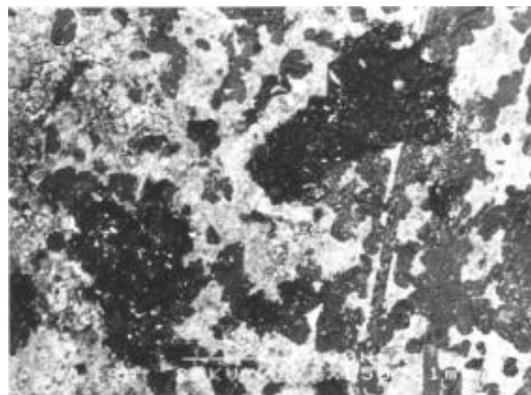
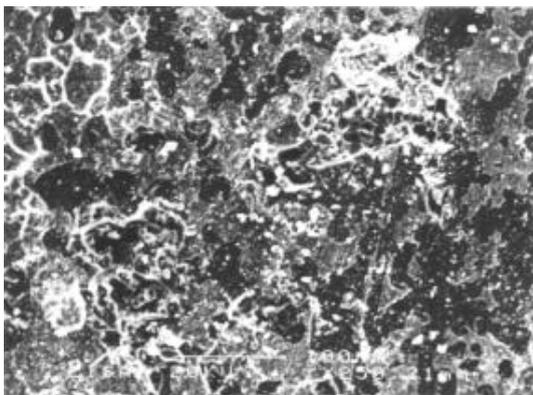


Ph. III.23 : Vue de la face inférieure du contour d'un cratère prélevé sur la face extérieure du verre G-17-3 (extension hémisphérique de l'altération autour du centre du cratère + altération en couronne en surface).



Ph. III.24 : Détail de l'altération hémisphérique développée autour du centre d'un cratère prélevé sur la face extérieure du verre G-17-3. (MEAB - électrons secondaires - x650)

(MEAB - électrons secondaires - x270)

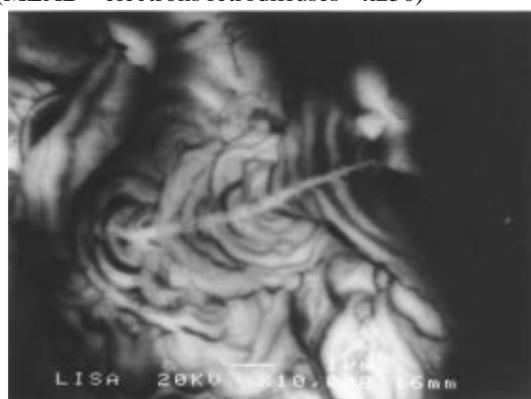
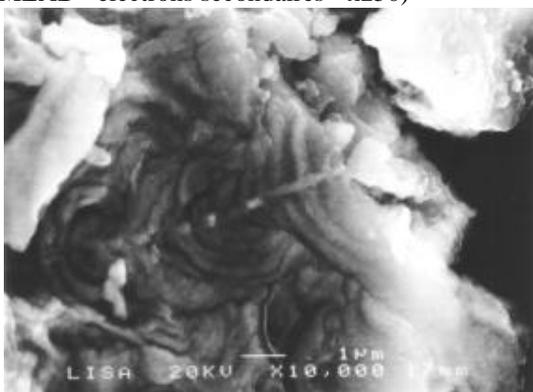


Ph. III.25 : Surface fracturée observée sur la face extérieure du verre G-17-1. La surface granuleuse (zones gris clair) est riche en plomb.

Ph. III.26 : Id. photo III.25 : mise en évidence des zones riches en plomb qui apparaissent en blanc sur le cliché.

(MEAB - électrons secondaires - x250)

(MEAB - électrons rétrodiffusés - x250)

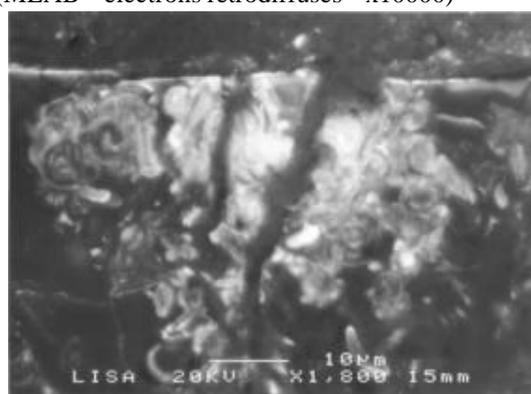
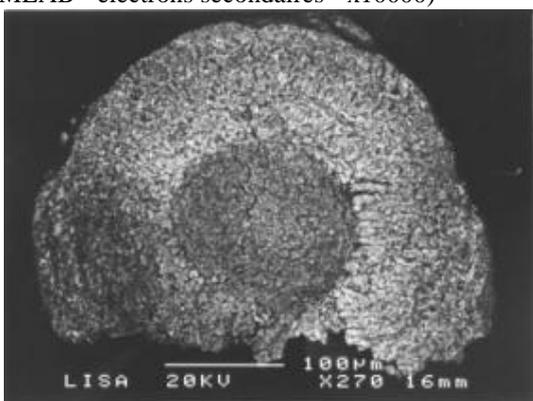


Ph. III.27 : Détail de la structure vitreuse d'un fragment prélevé sur la face extérieure du verre G-17-2. Les lamines claires sont riches en plomb.

Ph. III.28 : Id. photo III.27 : mise en évidence de la migration du plomb (zones claires) dans la matrice vitreuse du verre G-17-2.

(MEAB - électrons secondaires - x10000)

(MEAB - électrons rétrodiffusés - x10000)

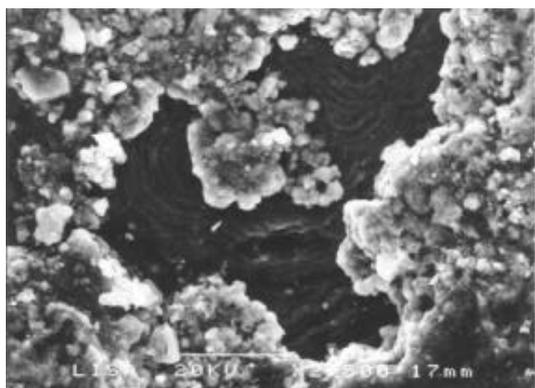


Ph. III.29 : Id. Ph. III.23 : mise en évidence de la pénétration du plomb dans le verre par l'intermédiaire des microfractures (zones claires).

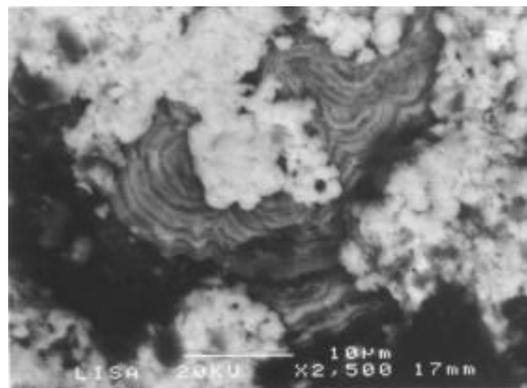
Ph. III.30 : Mise en évidence de la migration du plomb à l'intérieur de la matrice vitreuse (zones claires) sur une section polie d'un fragment du verre G-17-1 recouvert d'une croûte superficielle sulfatée.

(MEAB - électrons rétrodiffusés - x270)

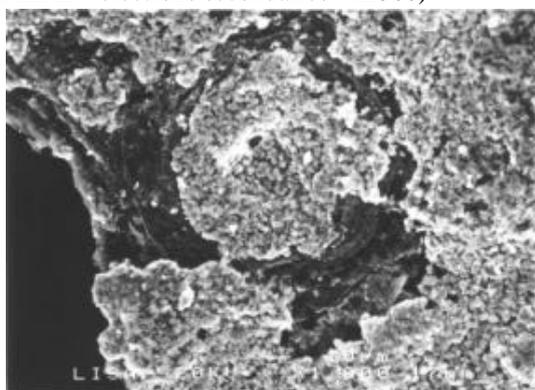
(MEAB - électrons rétrodiffusés - x1800)



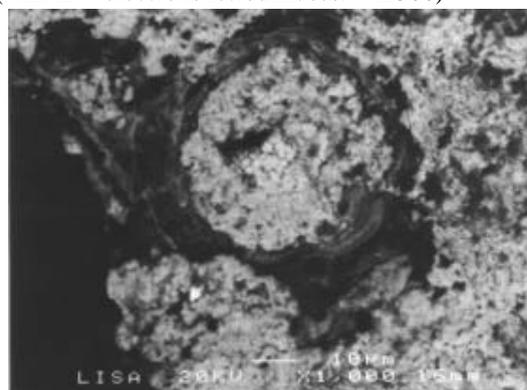
Ph. III.31 : Croûte superficielle granuleuse riche en plomb observée sur la face extérieure du verre G-17-2. La matrice vitreuse présente également des traces concentriques riches en plomb.
(MEAB - électrons secondaires - x2500)



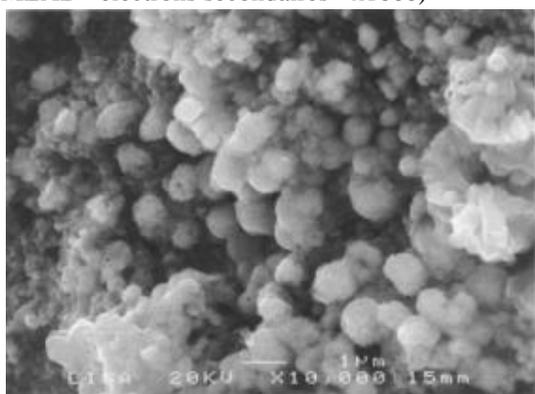
Ph. III.32 : Id. Ph. III.31 : mise en évidence des croûtes riches en plomb (zones claires) et de la migration du plomb dans la matrice vitreuse (lamines claires).
(MEAB - électrons rétrodiffusés. - x2500)



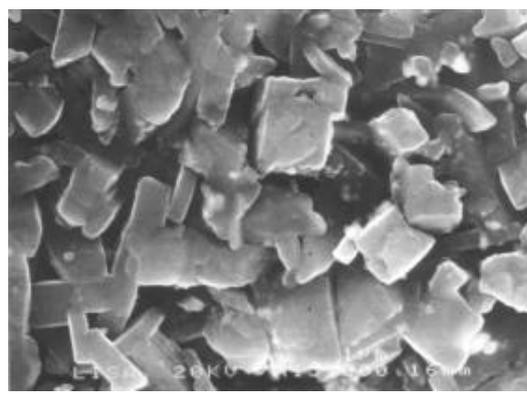
Ph. III.33 : Cratère, recouvert d'une croûte superficielle granuleuse riche en plomb, observé sur la face extérieure du verre G-17-2. La matrice vitreuse présente également des traces concentriques riches en plomb.
(MEAB - électrons secondaires - x1000)



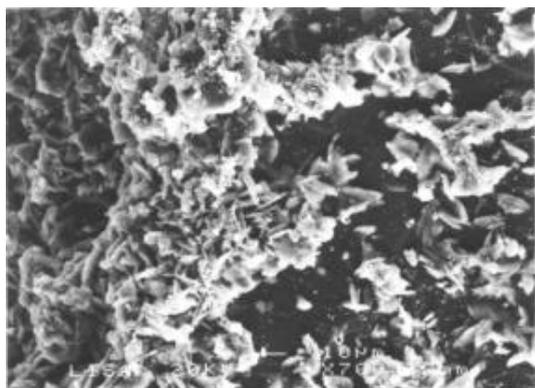
Ph. III.34 : Id. Ph. III.33 : mise en évidence des croûtes riches en plomb (zones claires) et de la migration du plomb dans la matrice vitreuse (lamines claires).
(MEAB - électrons rétrodiffusés - x1000)



Ph. III.35 : Cristaux riches en plomb d'une croûte granuleuse située sur la face extérieure du verre G-17-3.
(MEAB - électrons secondaires - x10000)



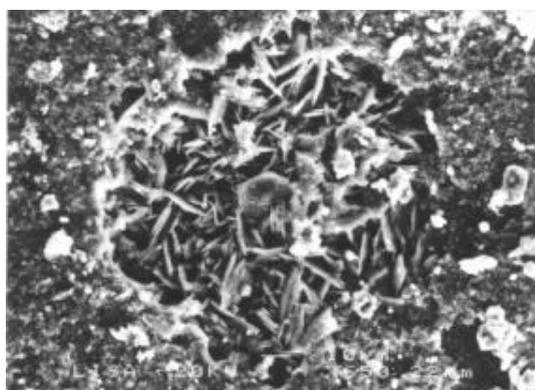
Ph. III.36 : Cristaux cubiques de calcite d'une croûte blanche située sur la surface du verre G-17-3.
(MEAB - électrons secondaires - x15000)



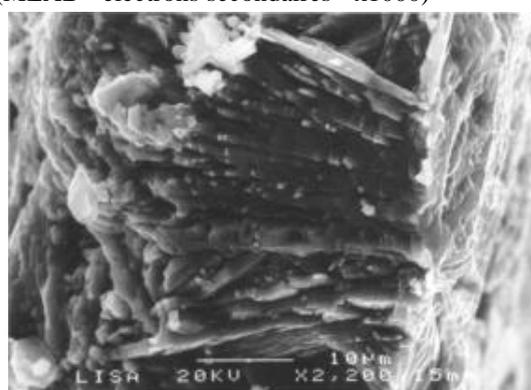
Ph. III.37 : Cristaux de gypse épars (à droite) observés sur la face extérieure du verre G-17-1. (MEAB - électrons secondaires - x700)



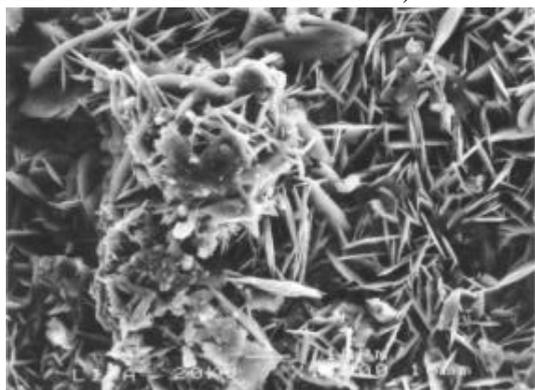
Ph. III.38 : Cristaux aciculaires de gypse (à droite) observés sur la face extérieure fracturée du verre G-17-1. (MEAB - électrons secondaires - x1000)



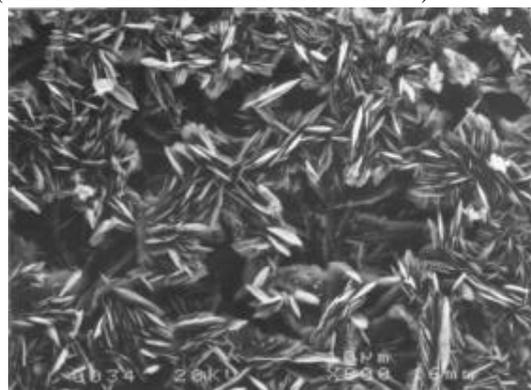
Ph. III.39 : Cristaux aciculaires de gypse observés dans un cratère situé sur la face extérieure du verre G-17-1. (MEAB - électrons secondaires - x650)



Ph. III.40 : Cristaux de gypse ayant crû perpendiculairement à la surface extérieure du verre G-17-3 (située à gauche de la photo). (MEAB - électrons secondaires - x2200)



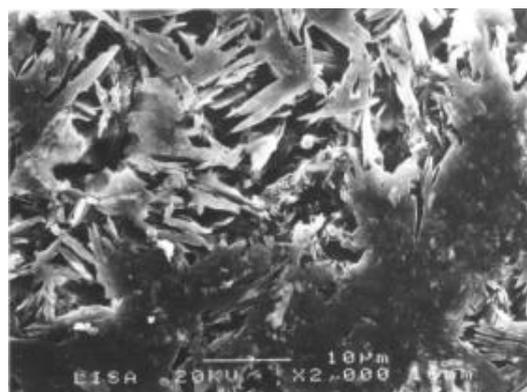
Ph. III.41 : Vue de la face supérieure d'une croûte gypseuse prélevée sur la surface extérieure du verre G-17-3. On observe des cristaux aciculaires de gypse et un amas en forme de « champignon ». (MEAB - électrons secondaires - x1000)



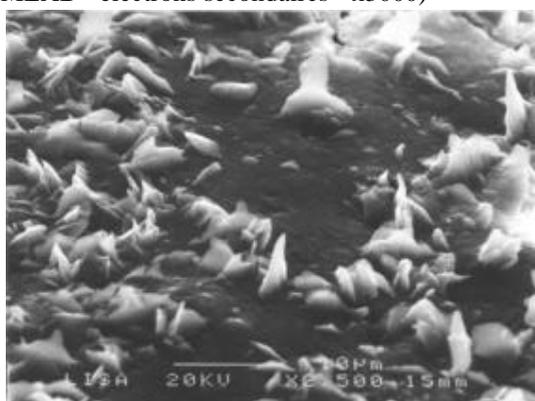
Ph. III.42 : Ensemble de petits cristaux aciculaires de gypse situés sur la face inférieure d'une croûte gypseuse prélevée sur la face extérieure du verre G-17-2. (MEAB - électrons secondaires - x800)



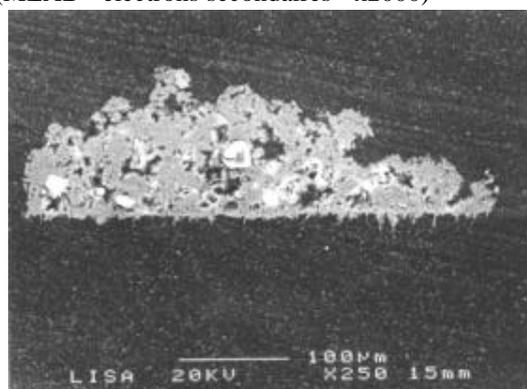
Ph. III.43 : Ensemble de cristaux aciculaires et lamellaires observés sur la face inférieure d'une croûte gypseuse prélevée sur la face extérieure du verre G-17-2.
(MEAB - électrons secondaires - x3000)



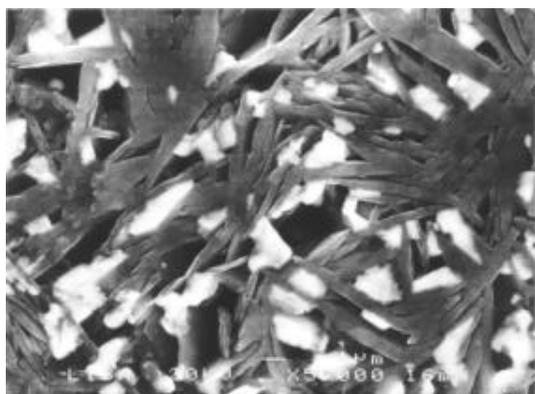
Ph. III.44 : Ensemble de cristaux aciculaires coalescents observés sur la face inférieure d'une croûte gypseuse prélevée sur la face extérieure du verre G-17-3.
(MEAB - électrons secondaires - x2000)



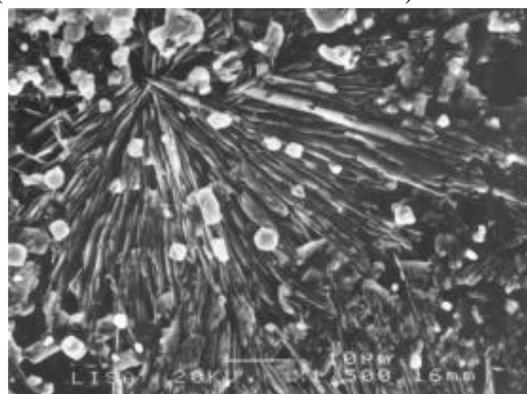
Ph. III.45 : Structure compacte et petits cristaux « en pointe » de gypse observés sur la face inférieure d'une croûte gypseuse prélevée sur la face extérieure du verre G-17-5.
(MEAB - électrons secondaires - x2500)



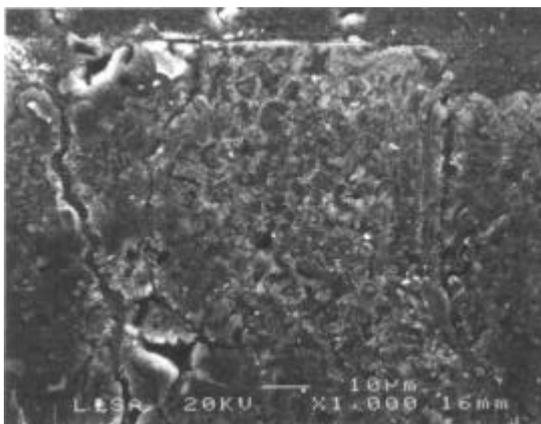
Ph. III.46 : Présence de petits cristaux de gypse « en pointe » sur la base inférieure d'une croûte en contact avec la face extérieure du verre G-17-5, observée en section polie (partie linéaire en bas de la photo).
(MEAB - électrons secondaires - x250)



Ph. III.47 : Cristaux aciculaires de gypse et cristaux blancs de $PbCl_2$ observés sur la face inférieure d'une croûte gypseuse prélevée sur la face extérieure du verre G-17-3.
(MEAB - électrons secondaires - x5000)



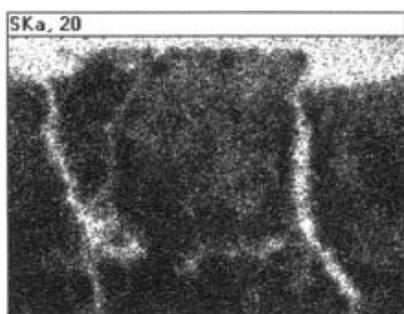
Ph. III.48 : Cristaux aciculaires de gypse et cristaux blancs de $PbCl_2$ situés sur la face inférieure d'une croûte gypseuse prélevée sur la face extérieure du verre G-17-3.
(MEAB - électrons secondaires - x1500)



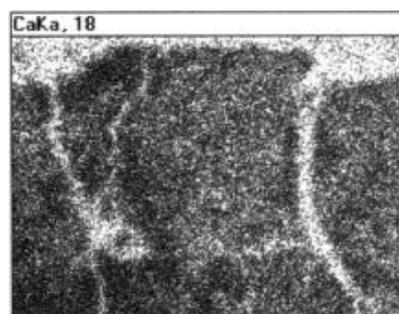
Ph. III.49 : Vue en section polie d'une croûte sulfatée située sur la face extérieure du verre G-17-1. La matrice vitreuse est fracturée. (MEAB - électrons secondaires - x1000)



Ph. III.50 : Cartographie de la répartition de l'élément Si de la Ph. III.49. (MEAB - EDX - x1000)



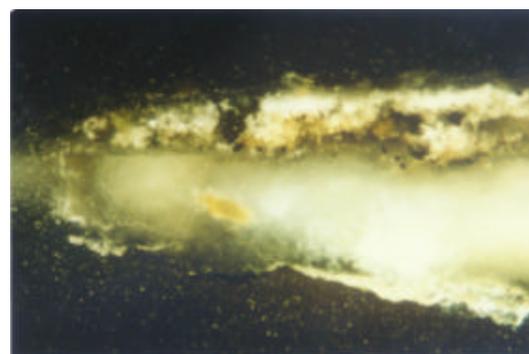
Ph. III.51 : Cartographie de la répartition de l'élément S de la Ph. III.49. (MEAB - EDX - x1000)



Ph. III.52 : Cartographie de la répartition de l'élément Ca de la Ph. III.49. (MEAB - EDX - x1000)



Ph. III.53 : Vue en section polie d'une croûte sulfatée contenant des particules colorées prélevée sur la face extérieure du verre G-17-1. La matrice vitreuse est altérée : structure blanche. (MO - x80)



Ph. III.54 : Vue en section polie d'une croûte sulfatée contenant des particules colorées prélevée sur la face extérieure du verre G-17-1. La matrice vitreuse est altérée : structure blanche. (MO - x160)