



HAL
open science

Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisation et mécanismes de formation

Solenn Reguer

► **To cite this version:**

Solenn Reguer. Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisation et mécanismes de formation. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT: . tel-00011748v2

HAL Id: tel-00011748

<https://theses.hal.science/tel-00011748v2>

Submitted on 11 Apr 2006

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

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

n°d'ordre : 8103

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY
école doctorale : rayonnement et environnement

par

Solenn REGUER

Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisations et mécanismes de formation

Soutenue publiquement le 25 novembre 2005 devant la commission d'examen :

Georges CALAS

président et rapporteur

Damien FERON

rapporteur

Pierre LAGARDE

directeur de thèse

Philippe DILLMANN

co-directeur de thèse

François MIRAMBET

examineur

Philippe WALTER

examineur



Université Paris XI
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY



Laboratoire Pierre Süe

cea

CRS

Avant propos

Avant propos

Ce mémoire est le résultat de trois riches années de recherche qui m'ont permis d'explorer les matériaux du patrimoine depuis la fouille archéologique jusqu'aux techniques de pointe relatives au rayonnement synchrotron. Ce travail a été le fruit de nombreuses collaborations aussi enrichissantes les unes que les autres. Aussi je tiens à remercier ici tous ceux qui, de près ou de loin, y ont pris part.

Je remercie très fortement Philippe Dillmann, ce guide ô combien précieux pour le bon avancement de ces travaux de recherche ! Merci d'avoir co-dirigé cette thèse en m'associant à cette fabuleuse équipe de travail, merci pour cette réelle disponibilité au jour le jour, et merci surtout de m'avoir contaminée par cette passion débordante.

Un très grand merci à Pierre Lagarde, mon directeur de thèse, qui a dû s'investir quelque peu dans le domaine des matériaux du patrimoine, de la corrosion, et autres thèmes de ce sujet de recherche, qui lui semblaient certainement exotiques. Merci Pierre d'avoir tenu avec beaucoup d'enthousiasme ce rôle essentiel de tuteur, et d'autant plus en tout ce qui concerne l'absorption des rayons X.

Je souhaite dire aussi combien j'ai pu apprécier tout au long de ce travail la collaboration étroite de François Mirambet, qui m'a donné les premiers conseils pour m'occuper au mieux de la précieuse akaganeite, qui a participé à quasiment toutes les expériences menées au synchrotron, et qui a également accepté d'être examinateur. Le travail mené durant cette thèse lui doit donc beaucoup.

Je remercie l'ensemble des membres du jury.

Sincères remerciements à George Calas, président de jury, qui a également accepté d'être rapporteur de cette thèse. Je le remercie aussi pour ses conseils. Je suis extrêmement reconnaissante envers Damien Feron, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit, ainsi que pour son regard critique concernant la thématique corrosion. Je suis également reconnaissante à Philippe Walter d'avoir été examinateur.

Mes années de thèse se sont déroulées au Laboratoire Pierre Süe (CEA/CNRS), au sein de l'équipe Science de la Matière, Archéomatériaux et prévision de l'altération. Aussi, je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire et notamment son directeur Stéphane Lequien de m'y avoir accueillie. En particulier une vive reconnaissance revient à l'équipe fabuleuse des Archéomatériaux, et notamment à mes aînées Delphine Neff et Enrique Vega, pour les nombreuses discussions animées !

Je dois évoquer aussi les diverses collaborations fructueuses initiées au cours de cette thèse. Dans cette optique, j'accorde ici une attention particulière à Ludovic Bellot-Gurlet, pour sa disponibilité, son intérêt son soutien, et non pas exclusivement concernant les expériences de spectroscopie Raman, mais pour bien d'autres conseils éclairés ! Au même titre, un grand merci à Philippe Refait et Jean-Bernard Memet pour les échanges 'chlorés' très instructifs ; en espérant que cette collaboration se poursuive ! Une profonde gratitude va également envers Pierre Bonville, en ce qui concerne notamment les analyses Mössbauer et leur interprétation, ainsi qu'envers Alex Chenière pour toutes les sympathiques heures d'analyses DRX. Je tiens à remercier également François Farges pour une essentielle initiation à la maîtrise des "pré seuils" ! Enfin, j'associe à ces remerciements les archéologues qui ont accepté de me confier les nombreux objets archéologiques de cette étude, et notamment D. Arribet-Derroin, pour m'avoir accueilli avec l'équipe Archéomatériaux sur le chantier de Glinet.

Je remercie très très vivement les différentes personnes qui ont accueilli avec forte sympathie les petits clous rouillés lors d'expériences au synchrotron, que ce soit à l'ESRF ou au SLS. Merci notamment à Jean Susini et son équipe de la beamline ID21, à Eric Dooryhee, Jean Louis Hodeau et l'équipe de la beamline D2AM. Merci de même à l'équipe de la beamline LUCIA (SLS/SOLEIL) : Anne-Marie Flank, Delphine Vantelon, Stéphane Bac...

Mes remerciements vont également à Pierre Chevalier, Mourad Idir et Gilles Cauchon, qui sont parmi les premiers à m'avoir fait apprécier les joies du rayonnements synchrotron. J'associe ici les professeurs du DEA "physique et technologie des grands instruments" de l'année 2002.

Enfin, que ma famille, mes amis et toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant ces trois années soient chaleureusement remerciés de m'avoir soutenu pour mener à bien ce projet. En espérant avoir donné envie à d'autres, et surtout à ma petite sœur, de suivre le chemin passionnant de la recherche scientifique !

à sT,

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION	13
Chapitre 1	19
I. Les enjeux : conservation – restauration des objets métalliques du patrimoine.....	24
II. La corrosion des objets archéologiques ferreux en présence de chlore.....	27
1. Généralisation.....	27
1.1. Le comportement du fer en milieu aqueux.....	27
1.2. Influence du chlore sur le comportement du fer en milieu aqueux.....	30
2. La dégradation à très long terme des objets archéologiques en fer dans les sols.....	31
2.1. Altération du fer dans les sols.....	31
2.1.1. Terminologie employée.....	31
2.1.2. Faciès de corrosion observés.....	32
2.1.3. Mécanismes de formation des oxydes de fer à très long terme.....	33
2.2. Influence du chlore sur l'altération du fer dans les sols.....	34
2.2.1. Les phases chlorées identifiées sur les objets archéologiques.....	34
2.2.2. Mécanismes mis en jeu : accumulation des chlorures.....	36
3. Bilan.....	37
III. L'akaganeite.....	38
1. Occurrence.....	38
2. Formation.....	38
2.1. Conditions de formation.....	38
2.2. Processus de formation.....	39
3. Composition.....	41
3.1. Teneurs en chlore.....	41
3.2. Paramètres induisant la variation du taux de chlore.....	41
4. Structure.....	42
4.1. Les sites octaédriques Fe^{3+} :.....	44
4.2. Les atomes H.....	45
4.3. Le chlore : insertion, substitution ou adsorption ?.....	46
5. Bilan.....	47
IV. Problématique	48

Chapitre II

51

I.	Techniques expérimentales.....	56
1.	Méthodologies.....	56
1.1.	Etude des échantillons archéologiques.....	56
1.1.1.	Prélèvement et préparation des échantillons archéologiques	57
1.1.2.	Méthodologie d'analyses des produits de corrosion	57
1.2.	Etude de l'akaganeite de référence.....	58
2.	Techniques d'analyse des eaux et des prélèvements de sol des sites archéologiques	59
3.	Approche microscopique : observations et analyses chimiques des échantillons archéologiques	
3.1.	Microscopie Optique.....	60
3.2.	Microscopie électronique et analyses couplées.....	60
3.2.1.	Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectroscopie dispersive en énergie (EDS)	60
3.2.2.	Microsonde électronique : EPMA (pour Electron Probe Micro Analysis)	61
4.	Approche structurale	62
4.1.	Spectroscopie Raman.....	62
4.2.	La spectroscopie Mössbauer.....	64
4.3.	Techniques utilisant les rayons X.....	66
4.3.1.	La diffraction des rayons X.....	66
4.3.2.	La spectroscopie d'absorption X : (μ)XANES et (μ)EXAFS	67
4.3.3.	Dispositifs expérimentaux sous faisceaux de rayons X.....	76
II.	Corpus d'échantillons.....	84
1.	Contextes archéologiques	84
1.1.	Présentation des sites archéologiques.....	84
1.2.	Textures des sols et analyses des eaux.....	85
1.3.	Présentation du corpus d'objets archéologiques en fer.....	85
2.	Akaganeite de synthèse	88
2.1.	Préparation : Synthèse de l'akaganeite.....	88
2.2.	Lavages.....	88

Chapitre III

91

I.	Etude de l'akaganeite et influence de la teneur en chlore.....	96
1.	Synthèse de l'akaganeite	96
2.	Influence de la variation du taux de chlore sur la structure de l'akaganeite	98
2.1.	Diffraction des rayons X	98
2.2.	Spectroscopie Raman	102
2.3.	Spectrométrie Mössbauer.....	109
2.4.	Spectroscopie d'absorption	116
2.4.1.	EXAFS au seuil du fer	116
2.4.2.	XANES au seuil du fer	119
2.4.3.	EXAFS au seuil du chlore.....	122
2.4.4.	XANES au seuil du chlore.....	125
2.4.5.	Synthèse des analyses d'absorption X.....	127
3.	Synthèse des analyses structurales	128
II.	Etude des échantillons archéologiques.....	133
1.	Les phases néoformées.....	133
1.1.	Description	133
1.2.	Caractérisation	133
2.	Les systèmes de corrosion	135
2.1.	Épaisseur des produits de corrosion.....	135
2.2.	Caractérisation des produits de corrosion non chlorés	136
3.	Morphologie et composition des produits de corrosion chlorés	138
4.	Identification structurale des phases chlorées.....	146
4.1.	Analyses structurales à l'échelle macroscopique	146
4.2.	Analyses structurales à l'échelle microscopique	147
4.2.1.	Micro diffraction des rayons X et micro spectroscopie Raman	147
4.2.2.	Spectroscopie d'absorption : μ XANES au seuil du fer	151
4.2.3.	Spectroscopie d'absorption : μ XANES au seuil du chlore	161
5.	Synthèse des analyses structurales	164

Chapitre IV	165
I. Faciès de corrosion et mécanismes de formation des produits de corrosion chlorés du fer dans les sols.....	170
1. Faciès de corrosion.....	170
1.1. Typologie de corrosion de phases non chlorées.....	170
1.2. Typologie de corrosion chlorée.....	172
2. Eléments intervenant dans les mécanismes de formation des produits de corrosion chlorés du fer dans les sols	176
2.1. Le transport des espèces.....	176
2.2. Influence du milieu d'enfouissement	176
2.3. Eléments de Thermodynamique	177
3. Hypothèses de mécanismes	177
3.1. Les phases non chlorées	177
3.2. Les conditions nécessaires à la formation des phases chlorées.....	178
3.3. Accumulation du chlore à l'interface M/CPD	178
3.4. La formation des phases chlorées	179
II. akaganeite et déchloruration	183
1. Localisation du chlore dans l'akaganeite.....	183
2. influence sur les traitements de stabilisation	185
CONCLUSION	187
BIBLIOGRAPHIE	193
ANNEXES	203

Introduction

Introduction

La connaissance des sociétés et en particulier des techniques de fabrication des objets du passé intéresse en premier lieu historiens et archéologues. Celle-ci repose en partie sur les témoins tels que les objets métalliques fabriqués il y a plusieurs siècles et mis au jour lors de fouilles archéologiques. Malheureusement, ce mobilier métallique enfoui dans les sols et plus spécifiquement celui en alliages ferreux, subit des transformations se traduisant par un retour à un état thermodynamiquement stable : celui d'oxyde. Les objets se couvrent alors de produits de corrosion qui peuvent ralentir la vitesse de corrosion mais qui fixent également certains sels du milieu, en particulier les chlorures. Ces derniers vont constituer un facteur d'instabilité redoutable pour la bonne conservation des objets après leur mise au jour. En effet, sortir le mobilier archéologique métallique de son milieu d'enfouissement induit un apport soudain et important d'oxygène, provoquant l'accélération dramatique des processus de corrosion qui mettent en jeu les ions chlorure. La dégradation rapide qui s'en suit est irrémédiable : fissuration, gonflement, délitement des couches de corrosion pouvant détériorer complètement des objets vieux de plusieurs siècles en des temps très courts.

Pour éviter ces problèmes de dégradation, la conservation des objets archéologique ferreux passe donc par une étape de stabilisation. Si les traitements actuels permettent de ralentir les processus de corrosion accélérés, ils s'avèrent dans bien des cas mal optimisés et peu efficaces. Ces limites sont dues en grande partie au fait que les produits de corrosion développés sur les objets archéologiques et les mécanismes à l'origine de leur formation sont mal connus, en particulier ceux mettant en jeu le chlore. En effet, sans une bonne connaissance de la façon dont le chlore se fixe dans les produits de corrosion mais également de sa localisation dans les couches de corrosion, la modélisation des processus mis en jeu lors des traitements de désalinisation ne pourra être qu'approximative. Une première étape qui s'intéresse au système de corrosion des objets archéologiques ferreux en présence de chlore est donc nécessaire.

De plus, les différentes approches de l'étude des produits de corrosion issus de l'altération du fer archéologique en présence de chlore, qui ont eu lieu jusqu'à présent font référence aux objets issus de fouilles marines, peu d'entre elles se sont intéressées aux objets enfouis dans les sols, ce qui est certainement dû au fait que la dégradation post fouilles d'objets marins est beaucoup plus rapide que celle des objets terrestres, et leur stabilisation plus urgente. Pourtant la grande majorité du mobilier métallique archéologique provient de fouilles terrestres et, là aussi, les problèmes de dégradation dues aux chlorures se posent. Il apparaît donc important de s'intéresser à ce type de contexte.

Enfin, les études sont souvent limitées à quelques rares objets et à l'emploi de techniques analytiques à l'échelle macroscopique, ce qui n'est pas adapté à la compréhension des phénomènes de corrosion qui peuvent être hétérogènes à l'échelle microscopique. C'est pourquoi, très peu d'hypothèses de mécanisme de corrosion du fer à très long terme dans les sols en présence de chlore ont été formulées. Pour ce type d'étude il apparaît donc indispensable de bien saisir les hétérogénéités du système de corrosion aux différentes échelles : du millimètre au micromètre, à l'aide de moyens analytiques adaptés. Il est donc nécessaire de définir une typologie des faciès rencontrés à travers une caractérisation approfondie (morphologie et structure) et à l'échelle locale des produits de corrosion chlorés. Pour ce faire un large corpus d'échantillons, issu principalement d'un site de référence dont les caractéristiques du milieu auront été bien caractérisées doit être étudié, de manière à fournir un point de vue global de la corrosion à long terme du fer dans les sols en présence de chlore. Pour permettre une caractérisation locale et structurale à l'échelle du micromètre des produits de corrosion chlorés, des techniques de pointe (microfaisceaux de rayons X sous rayonnement synchrotron) doivent être utilisées.

Une fois les systèmes de corrosion en présence de chlore caractérisés, il apparaît nécessaire d'avoir une très bonne connaissance de la structure des phases en présence, et notamment de la localisation du chlore à l'intérieur de celles-ci. En effet, ces paramètres pourraient avoir une influence certaine sur l'efficacité des traitements de déchloruration. Pour ce faire, l'étude structurale fine, à l'aide de méthodes adaptées, permettant de sonder les différentes hypothèses de fixation du chlore, doit être faite. Les méthodes classiques d'étude de la structure (Diffraction des Rayons X, Spectrométrie Mössbauer et Spectroscopie Raman) peuvent être utilement complétées par la spectroscopie d'absorption des rayons X. Ces deux axes de recherche feront l'objet de ce mémoire de thèse qui s'articulera en quatre chapitres.

Le premier chapitre correspond à une revue de l'état actuel des connaissances. Ainsi, les notions importantes liées au processus de corrosion du fer seront abordées. Les faciès de corrosion à long terme précédemment mis en évidence et les hypothèses des quelques mécanismes proposés seront présentées. L'accent sera mis sur le problème de l'altération lié à la présence de chlore dans les sols. A ce propos des précisions seront apportées en ce qui concerne l'akaganeite, oxyhydroxyde de fer contenant du chlore.

Le second chapitre présentera la méthodologie employée pour répondre à ces objectifs et détaillera les techniques expérimentales associées. Ainsi, les techniques classiques de caractérisation utilisées en science des matériaux seront évoquées puis les techniques d'analyses fines utilisant le rayonnement synchrotron seront détaillées. L'originalité de cette méthodologie, qui emploie la complémentarité des techniques, va permettre de réellement aborder la complexité des systèmes. Elle autorise une identification locale et structurale formelle des produits de corrosion dans la couche.

Les résultats issus de l'application de cette méthodologie feront l'objet d'une troisième partie, scindée en deux thèmes. D'une part l'étude précise de l'akaganeite est menée afin de mieux comprendre la position et mobilité des ions chlorures dans ce composé. D'autre part, à travers une description détaillée des faciès de corrosion, les phases chlorées formées sur les objets ferreux corrodés sont mises évidence.

L'ensemble de ces résultats sera discuté dans la dernière partie, proposant des mécanismes de corrosion à long terme des objets archéologiques ferreux dans les sols en présence de chlore, pour rendre compte des différents faciès de corrosion recensés. Enfin la seconde partie de la discussion montrera l'apport de l'étude de la fixation du chlore par l'akaganeite pour la conservation restauration des objets archéologiques en fer.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.	Les enjeux : conservation – restauration des objets métalliques du patrimoine	24
II.	La corrosion des objets archéologiques ferreux en présence de chlore	27
1.	Généralisation	27
1.1.	Le comportement du fer en milieu aqueux	27
1.2.	Influence du chlore sur le comportement du fer en milieu aqueux.....	30
2.	La dégradation à très long terme des objets archéologiques en fer dans les sols.....	31
2.1.	Altération du fer dans les sols	31
2.1.1.	Terminologie employée.....	31
2.1.2.	Faciès de corrosion observés	32
2.1.3.	Mécanismes de formation des oxydes de fer à très long terme.....	33
2.2.	Influence du chlore sur l'altération du fer dans les sols	34
2.2.1.	Les phases chlorées identifiées sur les objets archéologiques	34
2.2.2.	Mécanismes mis en jeu : accumulation des chlorures	36
3.	Bilan	37
III.	L'akaganeite	38
1.	Occurrence	38
2.	Formation.....	38
2.1.	Conditions de formation	38
2.2.	Processus de formation.....	39
3.	Composition	41
3.1.	Teneurs en chlore	41
3.2.	Paramètres induisant la variation du taux de chlore.....	41
4.	Structure.....	42
4.1.	Les sites octaédriques Fe^{3+} :.....	44
4.2.	Les atomes H	45
4.3.	Le chlore : insertion, substitution ou adsorption ?	46
5.	Bilan	47
IV.	Problématique	48

Chapitre I : Synthèse bibliographique L'altération des objets archéologiques en fer

La synthèse bibliographique est organisée en quatre parties, permettant d'exposer le sujet de cette thèse. L'enjeu principal, qui fera l'objet de la première partie, est une meilleure compréhension des phénomènes de corrosion d'objets archéologiques en fer enfouis dans les sols et exposés à un environnement chloré, pour permettre à terme la conservation des objets métalliques du patrimoine. La deuxième partie abordera le problème de l'altération du fer en présentant tout d'abord quelques notions essentielles relatives à sa corrosion en milieu aqueux. Une attention particulière sera donnée au cas de la présence du chlore. Puis le problème de l'altération des objets archéologiques en fer enfouis dans les sols sera détaillé. A ce propos, les hypothèses de formation et d'évolution des produits de corrosion obtenues lors de précédentes études, seront présentées, et plus particulièrement la conséquence d'un apport de chlore sur la corrosion des objets ferreux dans les sols. L'oxyhydroxyde akaganeite étant l'un des principaux produits de corrosion chlorés identifiés à ce jour, et le seul pris en compte lors des procédés de déchloruration, il apparaît nécessaire d'évaluer le position et mobilité du chlore dans cette phase. La troisième partie présente donc en détail, à travers les résultats d'études de la littérature, les caractéristiques de l'akaganeite, qui fera l'objet d'une étude approfondie. Enfin, la quatrième partie s'attachera à faire le bilan de l'état de l'art et mènera à la problématique de cette présente thèse.

I. Les enjeux : conservation – restauration des objets métalliques du patrimoine

Le changement brutal d'environnement qui a lieu au moment des fouilles archéologiques, et donc de la mise au jour des objets, correspond à un apport soudain et important d'oxygène. Or, les produits de corrosion sont très réactifs et sensibles au moindre changement d'environnement qui peut modifier leur comportement et structure. L'accélération des phénomènes de corrosion produits sur la surface métallique par une contamination en ions chlorures, peut causer rapidement la perte du matériau¹. Les chlorures doivent donc être éliminés en vue de stabiliser les objets.

Le traitement de stabilisation des produits de corrosion d'un objet archéologique ferreux consiste à retirer tous les chlorures, y compris ceux piégés dans les structures de composés cristallins comme l'akaganeite (Arnould-Pernot, 1994 ; Schmidt-Ort et Boissonnas, 2002 ; Dalard et al., 2002 ; North et Pearson, 1978). Ce processus, fondamental pour la sauvegarde du patrimoine métallique, est appelé la déchloruration. Différentes techniques chimiques, électrochimiques ou physiques sont mises en œuvre pour faciliter cette déchloruration, dont les principales utilisées dans les laboratoires de restauration conservation sont : le sulfite de sodium alcalin, l'électrolyse et le plasma d'hydrogène. Pour plus de détails sur leur principe et utilisation dans le cadre de la restauration conservation des objets archéologiques ferreux, le lecteur pourra se reporter à la littérature (Schmidt-Ort et Boissonnas, 2002 ; Rinuy et Schweizer, 1981 ; Gilberg et Seeley, 1982 ; Keene et Orton, 1985 ; Dussere, 1995 ; Oswald, 1995).

La technique la plus courante de ces traitements de déchloruration est basée sur une immersion de l'objet dans une solution aqueuse de sulfite de sodium alcalin. Cependant des incertitudes demeurent quand à la réelle efficacité des traitements de déchloruration, à savoir si ils permettent d'éliminer tous les chlorures de fer présents sur les échantillons². Or des reprises de corrosion ont plusieurs fois été observées sur des objets en alliage ferreux qui avaient subi ce traitement de déchloruration (North et Pearson, 1978 ; Beaudoin et al., 1995). Le phénomène se manifeste par la formation d'écailles discoïdales réparties uniformément sur les objets. Celles ci se détachent et laissent un cratère apparent, remplis de produits de corrosion volumineux et pulvérulents (Beaudoin et al, 1995) tels que le chlorure ferreux hydraté $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et l'akaganeite à la surface. Ces observations montrent les limites de ces traitements de déchloruration puisque les ions chlorure sont à l'origine des reprises de corrosion.

¹ Les mécanismes de corrosion post fouilles archéologiques proposés par la littérature sont développés en annexe 1.

² Aucune étude n'a été concrètement mise en place pour évaluer les transformations des produits de corrosion induites par ces traitements, notamment pour savoir si les effets peuvent augmenter la friabilité des autres oxydes de fer non chlorés présents. L'impact de l'immersion peut provoquer le délitement des couches supérieures de corrosion entraînant la perte des informations archéologiques.

La déchloruration peut être insuffisante du fait de plusieurs facteurs (Loepper-Attia et Weker, 1995). En premier lieu ce peut être dû à la mauvaise adaptation des temps et méthodes de traitement ou d'un mauvais contrôle de l'extraction des chlorures. En effet, le traitement de déchloruration au sulfite alcalin est réalisé jusqu'à ce que le taux de Cl^- dans la solution de lavage atteigne un taux négligeable (valeur de l'ordre de 4 ppm). Les objets traités sont alors considérés comme stabilisés (Oddy et Hughes, 1970). Mais en fait cela ne garanti pas que tout le chlore pouvant provoquer des reprises de corrosion ait été enlevé. Le problème peut aussi être dû à une pénétration insuffisante de la solution au sein des produits de corrosion qui n'élimine ainsi pas tous les chlorures présents³. Une des limites est que le traitement d'un objet peut prendre plusieurs semaines voire plusieurs mois. Le principal paramètre est donc la vitesse à laquelle les ions chlorures peuvent être extraits des produits de corrosion puisque en dépend le temps de traitement requis pour réduire le taux de chlore présent dans l'échantillon en un taux négligeable. Or la répartition et la nature des espèces chlorées dans la couche peut influencer leur diffusion puis leur extraction et donc la vitesse de traitement des objets archéologiques.

Les travaux de North et al (North et Pearson, 1978) détaillent la diffusion des ions sur des objets ferreux issus de milieu marin. Dans leur modèle, ils indiquent que les ions Cl^- sont uniformément répartis dans les couches de corrosion. Selon cette hypothèse, l'équation de diffusion prédit que le taux de chlore extrait de l'échantillon varie proportionnellement à la racine carré du temps de traitement et au coefficient de diffusion. Cependant la question de la validité de ce modèle se pose lorsqu'il n'est pas vérifié pour certains échantillons. Par exemple Selwyn et al (Selwyn et al., 2001) observent, pour un échantillon de fer forgé issu du sol, qu'il faut attendre un certain temps d'immersion avant de pouvoir extraire du chlore. Ces auteurs émettent l'hypothèse que la distribution des ions Cl^- dans les couches de corrosion d'un objet archéologique peut ne pas être uniforme. En particulier, selon Turgoose (Turgoose, 1982 ; 1985), les ions Cl^- peuvent être concentrés dans certaines zones, à l'interface métal/oxydes. Ainsi, lorsque l'objet est placé dans le bain de traitement, les ions chlorure diffusent depuis les régions à forte concentration à travers les pores des produits de corrosion vers la solution, où le taux de Cl^- est moindre voire négligeable. Le coefficient de diffusion est plus petit pour un matériau poreux, comme les produits de corrosion, que dans une solution. Il reflète donc l'importance des porosités et des fissures du matériau. Il est même envisageable que les chlorures ne soient pas complètement éliminés lors des lavages et ils risquent alors de poser des problèmes de reprises de corrosion par la suite. Malheureusement, il n'existe pas de vérification expérimentale ou analytique des assertions de Turgoose.

³De plus, au court de la restauration qui va suivre, le nettoyage mécanique par meulage ou sablage peut provoquer la formation de microfissures et ouvrir des 'poches' de chlorures inaccessibles auparavant. Enfin ce peut être du aux conditions inadaptées de séchage et stockage des objets après leur traitement.

Comme il a été vu précédemment, les modèles de diffusion sont généralement établis pour des ions qui diffusent à travers une distance constante et une matrice inchangée, car il est difficile d'établir un modèle avec un matériau complexe et des phases chlorées localisées. L'objectif des restaurateurs est de mieux maîtriser le temps de traitement des objets archéologiques, qui dépend de plusieurs facteurs. La nature du matériau est d'une première importance puisque la porosité influe sur la migration des espèces. De plus, il est essentiel d'avoir une meilleure connaissance de la quantité et de la distribution du chlore contenu dans les couches de corrosion et de la nature des phases qui le contiennent. Ceci nécessite de déterminer la répartition des phases chlorées et de les caractériser finement.

II. La corrosion des objets archéologiques ferreux en présence de chlore

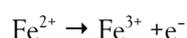
Dans cette première partie sont introduites les notions essentielles explicitant la corrosion du fer en milieu aqueux. Plus particulièrement les effets de la présence du chlore seront évoqués. Puis le cas précis de la corrosion des objets archéologiques enfouis dans les sols sera décrit en pointant sur l'effet de la présence du chlore dans le milieu d'enfouissement.

1. Généralisation

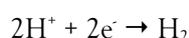
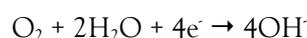
1.1. Le comportement du fer en milieu aqueux

En présence d'un électrolyte tel que l'eau, le mécanisme de corrosion du fer est un processus de type électrochimique. Les sites anodiques et cathodiques sont directement localisés à la surface du métal. Au niveau des sites anodiques, le fer s'oxyde et des ions ferreux Fe^{2+} se forment et peuvent ensuite rapidement s'oxyder en ions ferriques Fe^{3+} (équation 1). En solution ces ions sont en fait entourés de molécules d'eau formant des complexes hexa- aquo- de fer : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. La réaction cathodique quand à elle correspond à la réduction de l'oxygène en milieu aéré (Landolt, 1993 ; Béranger, 1994) ou à la réduction de l'hydrogène en milieu désaéré, réaction qui a lieu à $\text{pH} \leq 4$ (équation 2).

Sites anodiques (1) :



Sites cathodiques (2) :



Le processus électrochimique peut donc s'écrire sous la forme de l'équation suivante (3) :



La corrosion du fer est influencée par de nombreux paramètres. La concentration en ions Fe^{2+} et H^+ , la teneur en O_2 , ainsi que la présence d'espèces anioniques, tels que les anions Cl^- , sont des éléments qui affectent les processus d'oxydation. Les mécanismes faisant intervenir spécifiquement les anions chlorures seront évoqués dans le paragraphe suivant.

Les expériences menées par Misawa (Misawa et al., 1974) et Cornell (Cornell et Schwertmann, 2000), qui avaient pour objectif la formation des composés issus de l'oxydation du fer ont permis la mise en place d'un schéma réactionnel (figure 1) régissant l'apparition et l'évolution des espèces en solution aqueuse. Pour ces auteurs, si le taux d'oxygène est élevé, et $\text{pH} < 6$, alors les ions ferreux restent en solution. Si le taux d'oxygène est élevé, et $\text{pH} > 6$, alors $\text{Fe}(\text{OH})_2$ précipite et est rapidement oxydé et hydrolysé en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A long terme, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ peut se transformer en goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ par perte d'eau. Si le taux d'oxygène est faible, les ions ferreux peuvent alors réagir directement avec les anions OH^- pour précipiter des composés instables tels que $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ou $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en présence de chlore, comme il sera vu dans la suite (Refait et Genin, 1997).

Les oxydations successives des composés intermédiaires cités ci-dessus aboutissent à long terme à la formation de divers composés, dont les principales caractéristiques sont données en annexe n° 1 (p213). Par exemple peut avoir lieu la précipitation d'oxydes : la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la magnétite Fe_3O_4 , ou d'oxyhydroxydes de Fe(III) solides sous différentes formes : la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$, la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$, et l'akaganéite $\beta\text{-FeOOH}$ en présence de chlore.

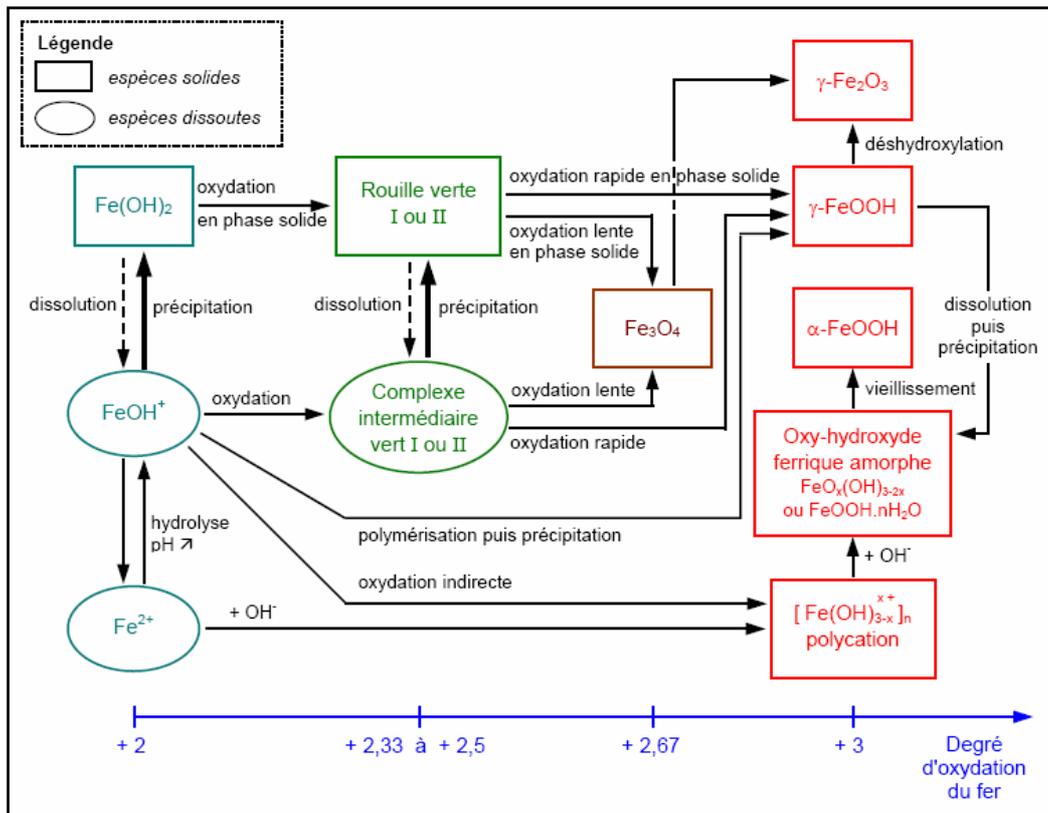


Figure 1 : composés susceptibles d'apparaître au cours du processus d'oxydation du fer selon Misawa (Misawa et al., 1971) traduit par E.Pons (Pons, 2002)

La formation de ces oxydes et oxyhydroxydes de fer dépend donc de différents paramètres tels que le pH, le taux d'oxygène, l'humidité relative (RH) mais aussi de la composition en électrolyte ou contaminants, comme par exemple la concentration en chlorures, ainsi que de la structure et la composition des espèces initiales et intermédiaires.

Les relations d'équilibre entre les espèces chimiques peuvent être décrites par les diagrammes d'équilibre E-pH (dits diagramme de Pourbaix) calculés à partir des enthalpies libres de formation des différentes espèces chimiques mises en jeu. Le potentiel est porté sur l'axe des ordonnées et le pH sur l'axe des abscisses. Dans ce type de représentation, la partie gauche correspond à un milieu acide, et la partie droite à un milieu alcalin. La partie haute indique un milieu oxydant et la partie basse un milieu réducteur. La figure 2 est un exemple de diagramme d'équilibre établi par M. Descostes (Descostes, 2001) d'après les données de J. Chivot (Chivot, 1998 ; 1999).

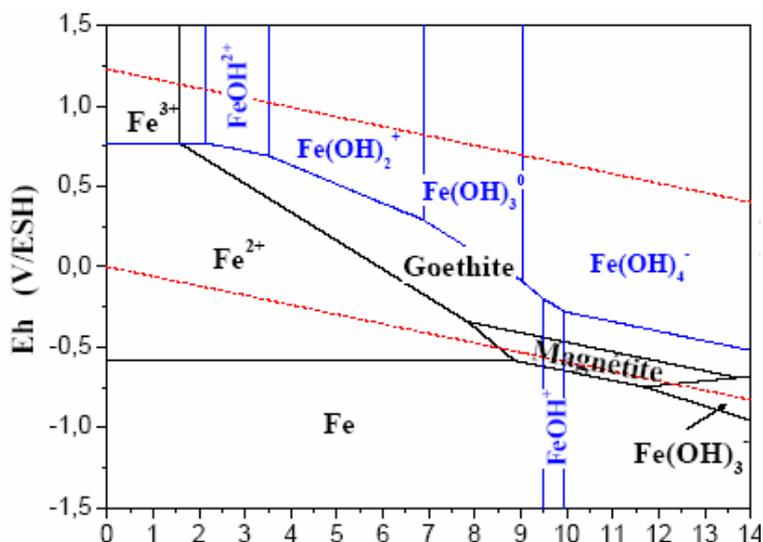


Figure 2 : diagrammes E-pH pour les systèmes Fe-H₂O-O₂ avec Fe=10⁻⁵ mol.L⁻¹
référence : M. Descoste (Descostes, 2001) d'après les données de J. Chivot (Chivot, 1998 ; 1999)
pointillés rouges : domaine de stabilité thermodynamique de l'eau
tracés noirs : domaine de stabilité des composés solides
tracés bleus : domaine de prédominance des espèces dissoutes

Sur ces diagrammes, les domaines de stabilité des espèces peuvent varier suivant les phases solides considérées. Il est possible d'établir ces mêmes diagrammes pour différentes teneurs des solutions en ions complexant (carbonates, sulfates, etc.).

1.2. Influence du chlore sur le comportement du fer en milieu aqueux

Quelques études se sont intéressées au comportement du fer en milieu aqueux et en présence de chlore (Refait et al., 1997, 1998, 2003 ; Genin et al., 1998). Les principaux composés chlorés formés sont reportés en annexe 1 (p215). Les proportions des réactifs en présence, lors de ce type de processus peuvent être exprimées par les facteurs :

$$R = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-] \text{ et } R' = [\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-].$$

Selon la valeur de ces rapports l'hydroxyde formé initialement sera différent, de même que les produits finaux de la réaction (figure 3). Ainsi, il se forme soit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ soit l'hydroxychlorure $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. La limite stricte de formation entre ces deux composés, actuellement indiquée pour $R'=1$, est encore assez floue car certainement liée à la présence d'autres hydroxychlorures intermédiaires (Genin et al., 1986).

Pour un rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] > 1$ (avec $1 < [\text{Cl}^-] < 1,5 \text{ molL}^{-1}$), et un précipité initial $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, le composé intermédiaire Fe(II)_Fe(III) de l'oxydation est nommé rouille verte GR1(Cl⁻) (avec GR pour Green Rust, voir annexe n°1 p215), (Misawa et al., 1974 ; Refait et Genin, 1997). Plusieurs études portent sur la formation et l'oxydation de ces rouilles vertes (Genin et al., 1986 ; Refait et Genin, 1997 ; Refait et al., 2003 ; Oh et al., 2002). Des analyses par spectroscopie Mössbauer déterminent notamment les produits finaux de la réaction que sont les oxyhydroxydes (Refait et Genin, 1997). Ainsi, l'oxydation peut conduire à la ferrihydrite si le processus est très rapide, empêchant la dissolution de ce composé peu ordonné et la recristallisation de phases stables. Pour des valeur $1,02 < R' < 1,10$ l'oxydation conduit à la magnétite, tandis que pour $1 < R' < 4$ la lépidocrocite est obtenue (Refait et al., 2003) associée une certaine proportion de goethite qui augmente avec R'. Cependant, il semble que cette dernière ne se forme pas directement à partir du composé GR, mais sa formation serait induite par la présence d'espèces Fe^{2+} restant en solution (Olowe, 1989). Si $4 < R' < 8$ il résulte un mélange de goethite et d'akaganeite. Enfin, si $R' > 8$, le processus ne conduit uniquement qu'à de l'akaganeite. Ces deux valeurs 'frontière' ($R' = 4$ et $R' = 8$) sont valables pour une température de 25°C et des concentrations plus que molaires en FeCl_2 ($1 < [\text{Cl}^-] < 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$).

Il est important de noter qu'aucune de ces études ne fournit de données détaillées sur les domaines de stabilité thermodynamiques de ces phases chlorées, ceci est du au fait que les enthalpies libres de formation sont peu connues pour certains composés ou varient avec la teneur en chlore pour certains autres.

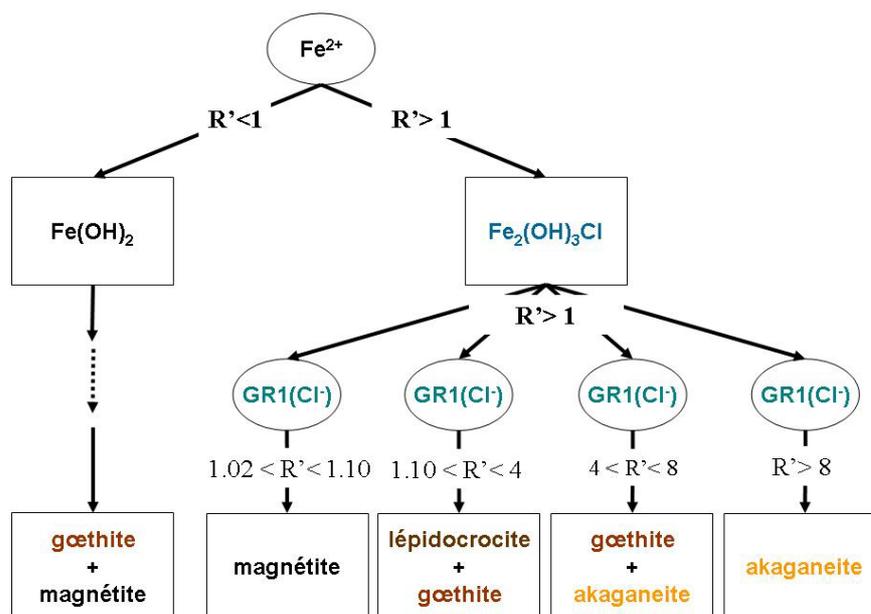


Figure 3 : schéma de synthèse des composés susceptibles d'apparaître au cours du processus d'oxydation du fer en présence de chlore d'après les données de Genin et al., 1985 ; Refait et al., 1997, 2003 ; Oh et al., 2002.

2. La dégradation à très long terme des objets archéologiques en fer dans les sols

La corrosion de l'objet archéologique a lieu après son abandon, au moment où il entre dans le milieu d'enfouissement, et va être recouvert de produits de corrosion. Durant cet enfouissement, les objets archéologiques ferreux sont confrontés à un milieu contenant une certaine quantité d'humidité, d'oxygène et de sels, qui sont les principaux facteurs responsables de la corrosion. Les objets se corrodent donc principalement sous l'action de l'oxygène et de l'eau suivant les mécanismes présentés précédemment.

2.1. Altération du fer dans les sols

2.1.1. Terminologie employée

Dans le cadre de la conservation des objets archéologiques ferreux, la terminologie descriptive du système de corrosion repose sur des observations macroscopiques de l'objet avec un examen qui se fait de l'extérieur vers l'intérieur de l'objet. La notion de surface originelle a été introduite. Elle marque la limite entre les produits de corrosion internes et externes et correspond à la surface de l'objet avant son abandon (Bertholon, 2000). Cette surface originelle conserve des informations importantes sur la forme et la fonction de l'objet mais se déplace durant l'enfouissement du fait de l'expansion des oxydes, plus volumineux que le métal.

Le système de corrosion peut être décrit différemment, en étudiant une section transversale d'un objet archéologique ferreux. La terminologie spécifique à une telle description a été précédemment définie par D. Neff (Neff, 2003 ; Neff et al., 2005). Ce système, présenté sur la figure 4, comporte successivement un substrat métallique (M), qui contient des marqueurs internes telles les inclusions, puis une couche dite de produits denses (CPD), composée de produits de corrosion du fer : oxydes et oxyhydroxydes, généralement bien cristallisés et qui sont relativement denses comparés au milieu environnant. Une zone de transition sépare cette couche du milieu d'enfouissement de l'objet. Il s'agit du milieu transformé (MT), qui contient à la fois des composés du sol (S) et des produits de corrosion. Enfin, le sol (S) entoure l'ensemble de ces strates. La terminologie définie ici sera employée dans la suite de cette étude.

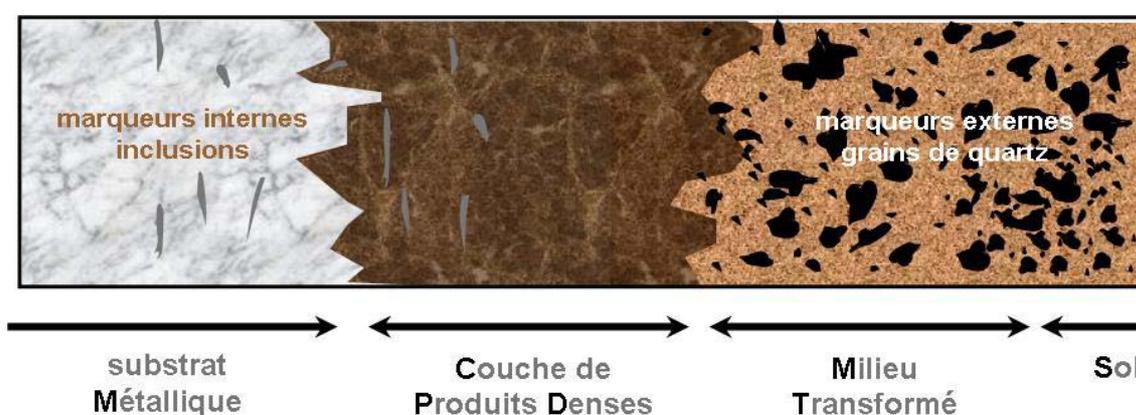


Figure 4 : représentation schématique d'une coupe transversale d'un objet archéologique selon D. Neff (Neff, 2003 ; Neff et al., 2005)

2.1.2. Faciès de corrosion observés

Trois récents travaux ont abordé la corrosion du fer à très long terme dans les sols, donnant une description détaillée des caractéristiques des produits de corrosion. Cette description s'appuie sur des techniques de caractérisation à l'échelle du micromètre, à savoir la micro spectroscopie Raman et la micro diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron (μ XRD).

Le travail d'E. Pons (Pons, 2002) concerne l'analyse d'objets en provenance de trois sites archéologiques de la période gallo romaine à la première guerre mondiale 1914-1918. L'auteur a mis en évidence la présence de goethite comme composé majoritaire des produits de corrosion. Mais de fines strates composées de magnétite et goethite peuvent être également présentes. De plus des phases carbonatées, telle que la calcite CaCO_3 , sont réparties sous forme de strates.

Les analyses élémentaires et structurales effectuées par D. Neff (Neff, 2003 ; Neff et al., 2005) portent sur des objets issus de cinq sites archéologiques datés du 12^{ème} au 16^{ème} siècle. Les analyses concernant les objets du site de Glinet ont été approfondies par le travail de E.Vega (Vega, 2004). L'ensemble de ces études a mis en évidence deux principaux faciès de corrosion. Le premier est caractérisé par la présence d'une couche majoritaire de goethite, qui contient des marbrures de magnétite et maghémite. Ces marbrures sont en général orientées parallèlement à l'interface M/CPD. Elles ne sont apparemment pas connectées entre elles et ne sont en contact ni avec le métal ni avec le MT. Le second faciès contient exclusivement les objets du site de Glinet dont la particularité est la présence d'une couche de sidérite qui se forme en milieu désaéré.

2.1.3. Mécanismes de formation des oxydes de fer à très long terme

Des mécanismes de formation des différentes phases en présence ont été proposés à partir des descriptions du système associées à des données du milieu d'enfouissement. Les hypothèses s'appuient sur la description morphologique et structurale des produits de corrosion mais aussi sur des calculs thermodynamiques de solubilité.

Le système goethite / magnétite

La première hypothèse indique une croissance de l'oxyde vers l'intérieur, suggérée par la corrosion située au niveau de l'interface M/CPD. Il y a donc précipitation des oxydes à cet endroit. Les réactions de dissociation et de réduction de l'oxygène dissous nécessitent l'apport d'électrons issus de la réaction anodique qui a lieu au niveau de l'interface M/CPD. La présence d'une phase comme la goethite qui n'est pas conductrice implique que les réactions, anodique et cathodique, de corrosion ont lieu à cette même interface. Ce processus met en avant le rôle important du transport de l'oxygène dans les couches de corrosion. La seconde hypothèse nécessite la prise en compte de fissurations de la CPD pour la formation des marbrures de magnétite dans une couche de goethite. Ces fissures sont dues à l'expansion volumique des produits de corrosion. La teneur en oxygène diminue à l'interface M/CPD, les ions Fe^{2+} créés à cet endroit peuvent alors précipiter sous forme de magnétite ou migrer sous l'effet d'un gradient de concentration : la magnétite peut se former au niveau des fissures, dans les zones aérées. La figure 5 illustre les mécanismes mis en place par D. Neff (Neff, 2003 ; Neff et al., 2005) et confirmés expérimentalement par E.Vega (Vega, 2004).

Le système incluant la sidérite

L'hypothèse de formation de la sidérite a été proposée (Vega, 2004). Dans un premier temps, durant lequel les conditions sont oxydantes, les produits de corrosion solides apparaissent par exemple sous forme de goethite et constituent une CPD. La réduction de l'oxygène se fait au niveau de l'interface M/CPD. La croissance de la couche de goethite provoque une diminution de la teneur en O_2 en

direction de l'interface induisant alors un potentiel plus réducteur. Aussi, cette interface peut devenir le siège de précipitation de la sidérite.

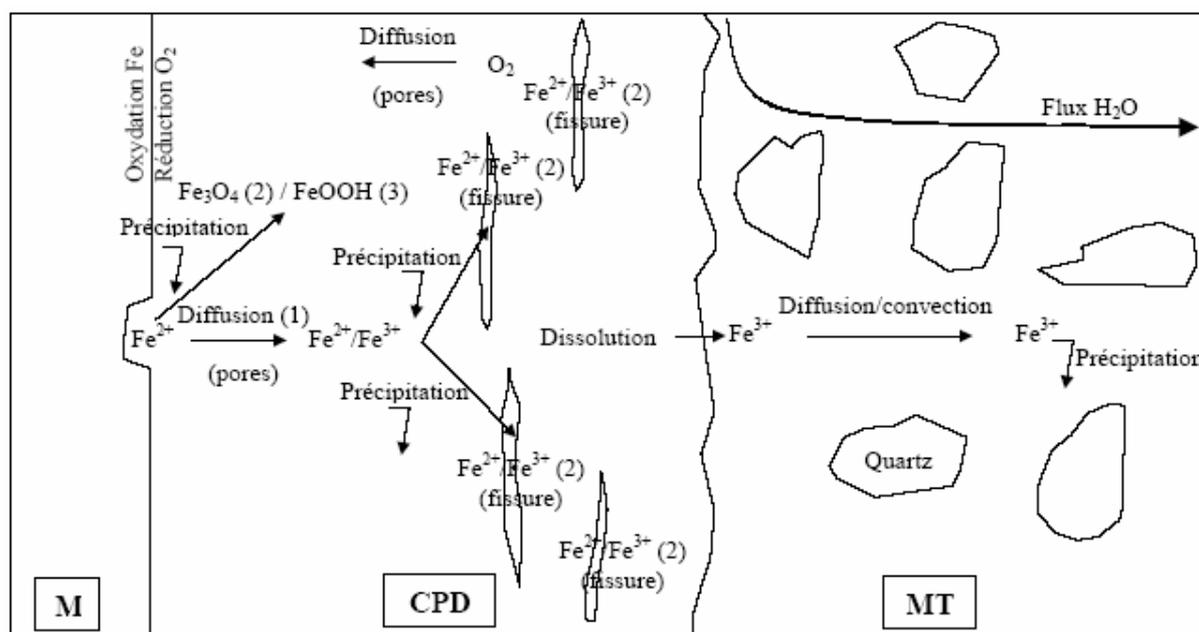


Figure 5 : bilan des phénomènes de corrosion à long terme du fer dans les sols aérés d'après D. Neff (Neff, 2003 ; Neff et al., 2005)

Ces différentes hypothèses de mécanismes mettent donc en avant deux éléments essentiels. D'une part, les réactions cathodiques et anodiques ont lieu au niveau de l'interface M/CPD. D'autre part, les réactions de corrosion au stade de détérioration des objets sont gouvernées par le transport de l'oxygène à l'intérieur du système poreux.

2.2. Influence du chlore sur l'altération du fer dans les sols

2.2.1. Les phases chlorées identifiées sur les objets archéologiques

Contrairement aux objets issus de fouilles marines, peu d'études concernent l'identification des produits de corrosion contenant du chlore formés sur les objets archéologiques ferreux enfouis dans les sols⁴. Zucchi et al (Zucchi et al., 1977) s'intéressent à l'étude d'objets archéologiques ferreux issus d'une tombe

⁴ Les études qui traitent des produits de corrosion formés en milieu marin ne seront pas détaillées ici. Il faut simplement noter que FeOCl est un composé présenté comme le produit prédominant de corrosion contenant du chlore, notamment dans les objets issus de fouilles marines [37]. Ce composé, instable en présence d'oxygène, est présenté comme une phase intermédiaire conduisant à la formation d'akaganeite [38]

Gallique du IV^{ème} siècle avant JC (Pianetto, Forli, Italie). Les produits de corrosion sont majoritairement constitués de goethite et magnétite mais également, la présence d'akaganeite, identifiée par diffraction des rayons X (DRX), a été montrée. Ces auteurs jugent l'akaganeite comme entièrement responsable de la dégradation des objets. Malheureusement cet article très succin, mais qui a le mérite d'être précurseur, a étudié très peu d'objets. De plus, les analyses ont simplement qualitatives : elles utilisent la diffraction des rayons X à l'échelle macroscopique, ce qui implique un mélange complexe de phases. Enfin, l'étude ne fournit aucune indication quant à la teneur en chlore des produits de corrosion identifiés.

P. Arnould-Pernot (Arnould-Pernot, 1994 ; 1995) a réalisé des études sur des produits de corrosion de clous ferreux. Le premier lot de clous maintenait la roue d'un char Romain, issu de fouilles terrestres d'un site archéologique daté du IV^{ème} siècle avant JC (Marainville sur Madon, Vosges). Les produits de corrosion recensés sur ces objets après analyse par DRX sont constitués de magnétite, goethite et d'akaganeite. De plus, il a été montré par fluorescence X et microscopie optique et électronique, que le chlore était principalement localisé au contact du métal, dans de petites poches de quelques dizaines de micromètres. Le second lot de clous provenait d'un site daté de l'époque Mérovingienne, du V^{ème} au VII^{ème} siècle après J.C. (Chatel Saint Germain, Moselle). Quelques pulvérulences de couleur brun-orangé présentes dans les produits de corrosion de ces objets, sont caractéristiques de phases chlorées. De plus les analyses ont révélé la présence d'akaganeite avec un taux de chlore relativement important (10 %atomique). Cependant la caractérisation et la quantification des phases ont été réalisées en DRX et par fluorescence X en utilisant donc un macro faisceau. Ceci signifie que les données fournissent des renseignements toutes phases confondues. Il est donc difficile d'identifier précisément des phases minoritaires sur ces diffractogrammes complexes.

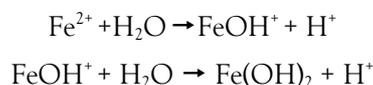
L'analyse de produits de corrosion de clous Romains issus de fouilles terrestres par Rinuy et al (Rinuy, 1981) a permis de voir que la quantité de chlore se trouvant à la surface du noyau métallique est presque aussi important que celle répartie dans l'ensemble des couches de corrosion (environ 4/5). Ceci signifie la destruction à plus ou moins long terme, du noyau métallique puis de l'objet. L'analyse par DRX des produits de corrosion de ces clous a permis de conclure sur la présence de trois phases: la goethite, la lépidocrocite et la magnétite. En revanche, le composé akaganeite n'a pas été identifié. Mais selon Rinuy et al (Rinuy, 1981) le fait de ne pas identifier de produits de corrosion chlorés indique que leur quantité est sans doute trop faible pour avoir une chance d'être détectée dans le petit prélèvement effectué pour les analyses de DRX et serait de plus inférieure à la limite de détection de cette méthode d'analyse. Ce qui démontre encore une fois la limite de l'utilisation de mesures à l'échelle macroscopique.

Les exemples précédents font essentiellement appel à des techniques permettant une analyse à l'échelle macroscopique. Or quelques rares travaux ont permis une identification locale et structurale à l'échelle, plus précise, du micromètre des produits chlorés présents dans les couches de corrosion.

Dans ses travaux, E. Pons (Pons, 2002) indique la présence de rouilles vertes chlorurées GR1, identifiées par spectroscopie Raman. Ce composé est du même type que celui identifié par F. Trolard et al (Trolard et al., 1997). Malheureusement les spectres obtenus ne présentent qu'une seule bande caractéristique de cette phase, de plus, cette analyse a été réalisée suite à un polissage aqueux et demande à être confirmée. Le chlore a également été répertorié comme présent dans les produits de corrosion sous la forme d'oxyhydroxyde comme l'akaganeite β -FeOOH et une seule fois sous la forme de β -Fe₂(OH)₃Cl (Neff, 2003 ; Neff et al., 2005). Ces composés se localisent au niveau de l'interface M/CPD, dans les échantillons du corpus où ils sont présents. Comme pour les travaux d'E. Pons (Pons, 2002), le polissage n'a pas été effectué hors d'eau afin d'éviter des possibles reprises de la corrosion, qui auraient pu provoquer la formation et évolution des phases chlorées.

2.2.2. Mécanismes mis en jeu : accumulation des chlorures

Pour expliquer l'accumulation des chlorures dans les couches de corrosion au cours de l'enfouissement, un mécanisme a été proposé par Turgoose (Turgoose, 1985) et Weizhen et al. (Weizhen et al., 2004). Les auteurs considèrent que la surface du fer va peu à peu être recouverte par les produits de corrosion peu solubles, du fait de la précipitation des phases constituant les produits de corrosion, conduisant à une sorte de passivation. Les sites anodiques et cathodiques de la réaction seraient ainsi séparés. L'isolation de la région anodique provoque une augmentation de l'acidité au niveau de l'interface M/CPD. L'oxygène diffuse depuis le milieu environnant et est réduit dans la couche, tandis que les ions Fe²⁺ sont oxydés en Fe³⁺ au niveau de l'interface M/CPD. Ceux-ci réagissent ensuite selon la réaction d'hydrolyse de Fe²⁺ suivante (4) :



La génération locale d'acide à l'interface métallique produit une diminution du pH. Parallèlement cette augmentation de l'acidité accélère le processus de corrosion. L'électroneutralité de la solution est maintenue par la présence d'ions Cl⁻. Ceux-ci, du fait de leur forte mobilité, diffusent depuis l'électrolyte environnant et se concentrent à l'interface métal/produits de corrosion. Les chlorures sont alors piégés dans les pores et fissures des produits de corrosion les remplissant de solution de chlorure ferreux et produisant un enrichissement local en chlorure. En conclusion, ce processus conduit à une augmentation de l'acidité d'une part, via l'hydrolyse, et de la concentration en Cl⁻ d'autre part, via leur

migration. Ce réservoir de chlorures sera fatal pour l'objet après sa mise au jour (voir annexe n°1, p209). Cette hypothèse de mécanisme est attrayante mais est basée sur peu de données expérimentales. Il manque en effet une validation sur les échantillons archéologiques eux même en prenant en compte la distribution et caractérisation fine des produits de corrosion. Cependant il faut noter que ce mécanisme d'acidification de l'interface n'a lieu que dans le cas où l'hypothèse de couches conductrices, permettant le découplage des réactions électrochimiques qui entrent en jeu lors du processus de corrosion du fer, est vérifiée. Or il semble que cette hypothèse soit en contradiction avec ce qui a été mis en évidence par les études de la corrosion à long terme du fer dans les sols présentées précédemment (Neff, 2003 ; Vega, 2004). En effet, les auteurs concluent sur le fait que les deux réactions ont justement lieu au niveau de l'interface métallique. Ceci sera donc à éclaircir lors de la présente étude.

3 Bilan

Au vue de cette revue bibliographique, il semble que très peu d'études se rapportent à une caractérisation précise du système de corrosion d'objets archéologiques ferreux en présence de chlore. D'après les données recensées, le chlore pourrait être majoritairement situé à l'interface métal/produits de corrosion, mais cette assertion se doit d'être vérifiée. Les analyses menées sur des objets archéologiques montrent la présence de produits de corrosion chlorés cristallisés, mais font essentiellement référence à l'akaganeite. Les auteurs considèrent cette phase comme responsable de la dégradation dramatique des objets. Cependant, le nombre d'objets analysés n'est pas suffisant pour avoir une idée globale de la répartition du chlore et de la connaissance de tous les produits de corrosion chlorés. De plus, la plupart des analyses utilisent des moyens d'investigation qui présentent certaines limitations, notamment sur la localisation précise, à l'échelle du micromètre, des phases dans les produits de corrosion. Les données relatives à l'identification locale et structurale ainsi que sur la composition sont rarement fournies et nécessitent donc un approfondissement. De plus peu d'hypothèses de mécanismes de corrosion du fer à très long terme dans les sols en présence de chlore ont été mentionnées, alors qu'il s'agit d'éléments essentiels pour comprendre le rôle du chlore dans les phénomènes de corrosion. La complémentarité des techniques mises en œuvres dans le présent travail (voir chapitre II) devra permettre d'apporter à la fois des précisions sur la composition, la localisation et la caractérisation structurale fine des produits de corrosion chlorés. Il est en effet nécessaire de connaître ces caractéristiques afin de comprendre la formation et l'évolution des produits de corrosion chlorés.

III. L'akaganeite

La partie précédente de ce chapitre a montré que les études concernant les produits de corrosion chlorés considèrent à ce jour quasi uniquement la présence de l'oxyhydroxyde akaganeite dans les couches de corrosion ; phase susceptible d'être un réservoir à chlorures. C'est pourquoi, en plus des études de caractérisation des phases sur les objets archéologiques, il apparaît nécessaire de comprendre comment le chlore est fixé dans la structure de l'akaganeite. En effet ce point est très important pour les traitements de déchloruration qui mettent en œuvre le lavage de cette akaganeite, telle que la méthode au sulfite alcalin. La question concernant la position réelle du chlore et sa mobilité dans la structure de l'akaganeite est alors fondamentale.

Cette troisième partie de chapitre fait le bilan des études sur ce composé. La formation, la morphologie et la structure y sont donc précisément évoquées. Les données cristallographiques concernant le positionnement des anions chlorures dans la structure seront notamment précisées. Cependant les données présentées dans cette partie sont synthétiques et pour plus de détails le lecteur pourra se reporter à l'annexe n°1 (p223).

1. Occurrence

Le composé β -FeOOH a tout d'abord été synthétiquement découvert par Böhm (Böhm, 1925, cité par Gallagher et al (Gallagher et Phillips, 1969) qui l'a identifié comme une nouvelle forme d'oxyde de fer hydraté. Puis il a été présenté non plus comme un produit hydraté mais comme un oxyhydroxyde de fer de forme β -FeOOH, pour le différencier des formes α et γ existantes. L'akaganeite a été reconnue comme un des oxydes naturels du fer dans les sols. Son nom est issu d'Akagane, mine de limonite japonaise où le minéral naturel a été découvert (Nambu, 1961, cité par Mackay, 1962).

2. Formation

2.1. Conditions de formation

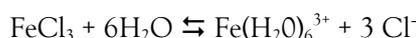
La formation d'akaganeite nécessite la présence d'ions halogènes Cl^- ou F^- (Bernal et al., 1959, cité par Cornell et al., 2003). De plus, les paramètres tels que le pH ou la température doivent être contrôlés afin d'avoir les conditions nécessaires à sa formation. Ainsi, une concentration forte en chlore combinée à un pH faible fait partie des conditions requises. En effet, des conditions autres que celles spécifiées ci

dessus peuvent provoquer la précipitation d'autres composés cristallisés, tels que la goethite α -FeOOH, ou amorphes, tels les gels ferriques (Gonzales-Galbet, 1981). Cependant plusieurs méthodes permettent d'obtenir l'akaganeite à partir de différents produits initiaux de réaction : chlorure ferrique, chlorure ferreux, hydrolyse de FeOCl, décomposition de $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (Heller et al, 1936, et Keller, 1948, cités par Mackay, 1962).

La préparation d'akaganeite synthétique la plus courante consiste en l'hydrolyse d'une solution de chlorure ferrique FeCl_3 (de concentration 0,1 à 0,5 M). Le processus d'hydrolyse est amorcé par chauffage entre 60 et 100°C, l'hydrolyse étant lente à température ambiante, et pendant un temps variant de quelques heures à quelques jours. Durant cette période, le pH varie entre 1,7 à 1,2 et un précipité compact de couleur jaune-orange se forme. Il s'agit de particules d'akaganeite Cette méthode produit environ 5g d'akaganeite pour un volume de solution initiale de 2L (Cornell et Schwertmann, 2003; Ståhl et al., 2003).

2.2. Processus de formation

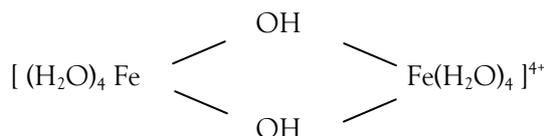
Le processus de formation de β -FeOOH par hydrolyse de sels FeCl_3 a été assez précisément étudié. Les travaux de Feitknecht (Feitknecht et al., 1973) et Schneider (Schneider , 1984) ont mis en place les concepts de polymérisation, croissance et précipitation du Fe(III). Par la suite, des études d'absorption des rayons X (Combes et al, 1988) ont permis la caractérisation des complexes intermédiaires lors des premiers stades de formation des oxyhydroxydes. Les quelques étapes importantes issues de ces études permettent de comprendre l'organisation structurale du composé β -FeOOH. En présence d'eau, les sels FeCl_3 se dissocient pour former des complexes de type hexa aquo de fer III $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ selon l'équation suivante (Cornell et Schwertmann, 2003) :



En vérité, les complexes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ et $\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ sont les espèces prédominantes, pour de faibles valeurs de pH, et une concentration $[\text{FeCl}_3]$ de l'ordre de 0,1 M à 1 M, tandis que des complexes mononucléaires tels que $\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ et $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ (Feitknecht et al., 1973) se forment pour une concentration $[\text{FeCl}_3]$ de l'ordre de 3 M à 4 M. Ainsi, dans les premiers stades de la réaction d'hydrolyse de l'akaganeite, plusieurs espèces chlorées hydratées coexistent. L'hydrolyse consiste en une réaction acide base mettant en jeu l'échange de protons entre les molécules d'eau coordonnées au fer et le solvant. Ainsi, l'hydrolyse procède par progressive déprotonation des espèces de type $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (Schneider, 1984).



Des polycations se forment. Leur croissance, associée à l'augmentation du pH, est due au remplacement progressif des six molécules d'eau entourant le fer par des groupements OH⁻. Ceux-ci vont servir de ligand hydroxo entre les atomes de fer. Ainsi, les octaèdres isolés (monomères) s'associent pour former des dimères par liaisons hydroxo (Bailey et al., 1992 ; Jolivet et al., 1994) :



La polymérisation du chlorure ferrique passe ainsi par la formation de petits oligomères de formule $[\text{Fe}_m(\text{H}_2\text{O})_{6m-n}(\text{OH})_n]^{3m-n}$ pour aboutir par coalescence des polymères à un polycation de 24 atomes de fer de formule $[\text{Fe}_{24}\text{O}_{12}(\text{OH})_{32}]^{16+}$ (Feitknecht et al., 1973 ; Bottero et al., 1994). Ce dernier a la structure locale de l'oxyhydroxyde final β -FeOOH. Les polymères dans lesquels les octaèdres partagent des arêtes ou des sommets, peuvent s'associer pour former des particules de grande taille. Lors de ce processus, la nature des anions présents dans la solution ferrique initiale influence la cristallogenèse dans les étapes de la polymérisation. En particulier, en présence d'ions chlorures l'agencement des polymères, est gouverné par la possibilité d'échange entre les ions Cl⁻ et les ligands O ou OH. Les études EXAFS de Combes et al. montrent que dans les polymères intermédiaires de la réaction, le chlore n'est plus détecté dans la première sphère de coordination du fer (Combes et al. 1988). Cependant, si les ions Cl⁻ ne font plus partie cette sphère, ils restent piégés dans les polymères. Quatre dimères se condensent par un mécanisme de nucléation autour des ions Cl⁻ formant ainsi une sorte d'anneau (Ståhl et al. 2003 ; Feitknecht et al., 1973). En effet, le large rayon ionique de Cl⁻ (1,85 Å) favorise la formation d'un tunnel qui est caractéristique de l'akaganeite. Les ions chlorures participent donc aux différentes étapes de la réaction conduisant à la formation de l'oxyhydroxyde akaganeite β -FeOOH : ils se retrouvent enfermés dans les canaux de la structure semblant indispensables pour sa stabilisation. Mackay précise que si on enlève tout le chlore de la structure, par traitement prolongé avec une base, cela provoque des réarrangements cristallins conduisant à la goethite par un mécanisme de dissolution précipitation (Mackay, 1962).

3. Composition

3.1. Teneurs en chlore

La littérature fait apparaître des compositions très variables concernant la teneur en chlore de l'akaganeite, quelques exemples sont cités ci dessous.

Selon Keller (Keller, 1970, cité par Child, 1980) la formule est : $(X, H_2O)_2 \cdot Fe_8(O, OH)_{16}$, avec X = F ou Cl, et il ne peut y avoir plus d'un Cl⁻ par maille. Aussi, la formule correspondant au maximum de chlore est $Cl(H_2O)Fe_8O_7(OH)_9$, ce qui équivaut à une composition :

Fe : 58,4 % O : 35,5 % H : 1,4 % Cl : 4,6 %

Selon Ståhl et al (Ståhl et al, 2003) la formule chimique de l'akaganeite de synthèse est : $FeO_{0,833}(OH)_{1,167}Cl_{0,167}$, soit une composition :

Fe : 58,9 % O : 33,7 % H : 1,2 % Cl : 6,2 %

Les études de l'akaganeite météoritique menées par Post et Buchwald (Post et Buchwald, 1991 ; Post et al., 2003) indiquent la composition suivante, qui correspond à la formule : $Fe^{3+}7,6 Ni^{2+}_{0,4}(OH)_{9,65}Cl_{1,2} (+10\% H_2O)$:

69 < Fe₂O₃ < 76 % 0,4 < NiO < 5,6 % 3,6 < Cl < 6,3 % 12 < H₂O < 14 %

Ces différences dans la composition peuvent être dues à l'origine du composé : naturelle ou synthétique. Dans le second cas les différences peuvent provenir de la préparation, prenant en compte l'effet de la température, de la concentration initiale des réactifs, des possibilités de lavages. Le paragraphe suivant présente quelques études qui détaillent les effets de ces paramètres.

3.2. Paramètres induisant la variation du taux de chlore

L'étude de Chambaere et Grave teste la méthode de synthèse de l'akaganeite obtenue à partir de cristaux de chlorure ferrique FeCl₃ afin d'évaluer l'effet de la concentration [Cl⁻] de la solution initiale sur la composition du précipité d'akaganeite (Chambaere et Grave, 1984). Ainsi pour une teneur initiale de 0,06 M de FeCl₃, la teneur en chlore est de l'ordre de 4,5 %mas à 6 %mass tandis que pour 0,1 M de FeCl₃, la teneur est plus importante et varie de 6,3 %mas à 7 %mas. Au final l'étude montre que plus la concentration en ions Cl⁻ est importante dans la solution initiale, plus la concentration en chlore est forte dans le produit de synthèse.

Parmi les premières études chimiques du composé, Mackay (Mackay, 1960) observe que l'akaganeite contient toujours du chlore. Cependant, le taux de chlore varie. Se pose alors la question de la localisation des ions Cl^- dans l'akaganeite (North, 1982). Structuellement il apparaît un seul type de chlore mais chimiquement, il existe des fractions labiles et non labiles. La présence des tunnels accessibles aux anions et molécules neutres suggère la possibilité de cette phase de remplacer les ions Cl^- par des OH^- ou des molécules d'eau par lavage successifs (Gallagher et Phillips, 1969). En effet, si on place le composé d'akaganeite dans une solution à $\text{pH} > 7$, il y a rapidement diminution du taux de chlore. Ainsi, Johnston et Logan (Johnston et Logan, 1979) indiquent que le taux de chlore décroît de 6,9 %mass à 3,5 %mass lors de lavages. Keller (Keller, 1970) mesure une décroissance de 6,40 %mass à 2,28 %mass. Mais une telle perte de chlore est seulement partielle puisqu'il est difficile de baisser le taux de chlore à moins de 2-3 %mass tout en maintenant la même structure (Ellis et al., 1976).

4. Structure

Les premières études structurales réalisées sur des minéraux naturels, A.L. Mackay (Mackay, 1960) met en évidence que l'akaganeite cristallise dans une structure similaire à celle de la hollandite ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ ou d-MnO_2) et proposent donc une symétrie quadratique, de groupe spatial $I4/m$ avec les paramètres de maille suivant : $a = b = 10,480 \text{ \AA}$ et $c = 3,023 \text{ \AA}$. Cependant, Post et Buchwald (Post et Buhwald, 1991) ont réalisé une étude d'affinement de structure qui a été confirmée par la suite par Post et al. ainsi que par Ståhl et al. (Post et al., 2003 ; Ståhl et al., 2003). Ces auteurs ont mis en évidence par une étude de diffraction des neutrons et diffraction des rayons X puis affinement par la méthode de Rietveld une structure de type monoclinique, avec pour groupe d'espace $I2/m$. Les paramètres de maille sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1 : paramètres structuraux de l'akaganeite après affinement de données DRX ou neutrons sur des poudres d'akaganeite : 1 météorite Campo del Cielo (Post et Buhwald, 1991 ; Post et al., 2003) ; 2 akaganeite synthétique ; 3 akaganeite synthétique chauffée à 150 °C pendant une heure ; (Ståhl et al., 2003).

Technique d'analyse :	J.E. Post et al. , 2003		Ståhl et al. , 2003	
	akaganeite1		akaganeite3	akaganeite2
a(Å)	neutrons	XRD	neutrons	XRD
a(Å)	10,587	10,587	10,612	10,554
b(Å)	3,0311	3,0357	3,050	3,034
c(Å)	10,515	10,527	10,580	10,574
$\beta(^{\circ})$	90,03	90,14	90,17	90,08

Dans cette structure, chaque ion Fe^{3+} est entouré de six atomes d'oxygènes et/ou groupements hydroxyles formant ainsi des octaèdres. Ceux-ci sont accolés entre eux par une arête pour former des doubles chaînes parallèles à l'axe b. Ces mêmes doubles chaînes sont accrochées par des sommets d'octaèdres aux chaînes adjacentes et génèrent, ainsi arrangées, des cavités dans lesquelles peuvent être piégés des anions Cl^- ou F^- , des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau qui stabilisent alors la structure. Les tunnels, de dimension deux octaèdres de coté, soit $5 \times 5 \text{ \AA}^2$, sont également dans l'allongement dirigé selon l'axe b (figure 6).

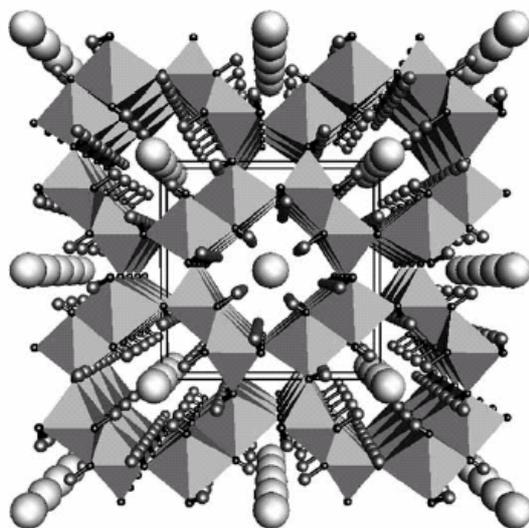


Figure 6 : schématisation de la structure de l'akaganeite basée sur une unité octaédrique (Ståhl et al, 2003)

Le composé a donc une structure dérivée du type hollandite mais avec une légère déformation caractérisée par deux particularités :

- Les cations dans les octaèdres sont des Fe^{3+} donc trivalents, hors habituellement pour ce type de structure, les cations sont tétravalents.
- l'espèce majoritaire dans les tunnels est l'anion Cl^- , et non pas un cation, la charge qu'ils introduisent est rééquilibrée par des cations à forte valence dans les octaèdres et un supplément de H, par exemple par substitution des O^{2-} par OH^- .

4.1. Les sites octaédriques Fe³⁺ :

Chaque Fe est entouré de 6(O, OH) formant des octaèdres. Les distances d(Fe-Fe) dépendent du type de liaisons entre les octaèdres. Ainsi, les liaisons sont les plus longues pour des octaèdres accrochés par les sommets et plus courtes si les octaèdres sont accrochés par les arêtes. Des études d'absorption des rayons X au seuil du fer (Bottero et al., 1994 ; Manceau et Combes, 1988) positionnent deux sphères de premiers voisins cations du fer à des distances de 3,28 Å et 3,01 Å, caractéristiques de ces octaèdres accrochés respectivement par les arêtes et les sommets. Il a été montré alors que les distances Fe-Fe à 3,34 Å correspondent aux liaisons oxo (liaisons des octaèdres par les arêtes) tandis que les distances Fe-Fe à 3,03 Å correspondent aux liaisons hydroxo (liaisons des octaèdres par les sommets).

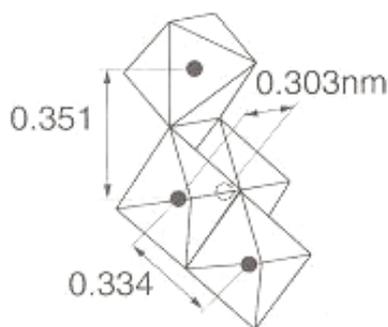


Figure 7 : octaèdres accolés constituant la structure de base de l'akaganeite et notation des distances d(Fe-Fe) , d'après Manceau et Combes (Manceau et Combes, 1988).

Les résultats obtenus par DRX et spectrométrie Mössbauer (Post et Buchwald, 1991 ; Post et al., 2003 ; Johnston et Logan, 1979) mettent en évidence deux sites avec deux environnements octaédriques différents dans la structure de β -FeOOH. Il est donc déduit deux sites cristallographiques pour le fer (notés Fe1 et Fe2) pour lesquels les distances Fe-O sont les suivantes :

$$\text{Fe1-O entre } 1,94 \text{ et } 2,11 \text{ \AA} \qquad \text{Fe2-O entre } 1,98 \text{ et } 2,13 \text{ \AA}$$

Soit des distances significatives moyennes de 2,01 Å et 2,05 Å pour Fe1 et Fe2 respectivement. Ces distances sont comparables à celles de la goéthite, de l'ordre de 1,95 Å à 2,09 Å, avec la valeur significative moyenne de 2,02 Å (voir la liste des distances en annexe n°1 p223).

Dans l'akaganeite, il y a trois longues et trois plus courtes distances. Les liaisons Fe-O les plus longues correspondent à Fe-O1 et Fe-O3, où O1 et O3 sont localisées au milieu des cotés des canaux, sites les plus probables pour les groupes hydroxyles OH⁻. En effet, la diminution de charge effective de O dans un groupe OH entraîne l'allongement d'une liaison Fe-O.

Dans les deux types d'octaèdres, les cations Fe^{3+} sont décentrés, probablement à cause des répulsions cations - cations entre les octaèdres adjacents. Ces distorsions des octaèdres sont encore augmentées par le fait qu'au moins trois des atomes d'oxygène qui coordonnent chaque Fe font partie d'un groupe hydroxyle OH^- .

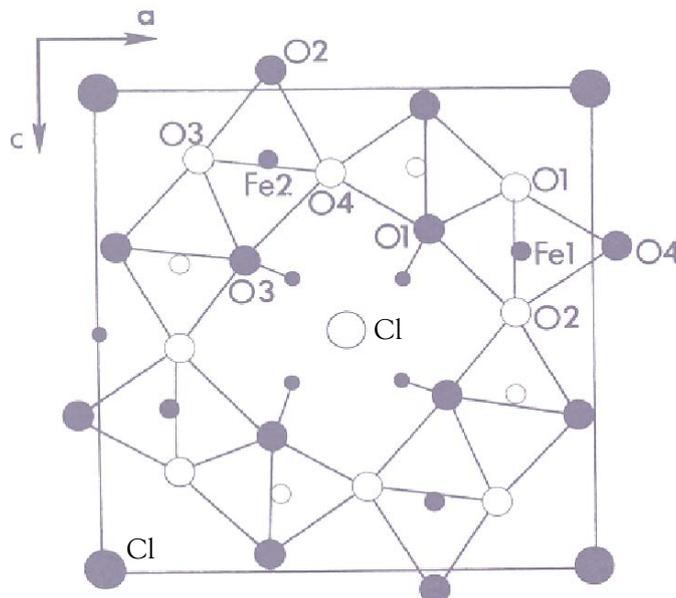


Figure 8 : projection de la maille élémentaire dans le plan $[0,1,0]$ (Post et al., 1991)

4.2. Les atomes H

Selon Post et al. (Post et al., 2003), 9,4 atomes d'hydrogène H par maille sont nécessaires pour équilibrer les charges. Leurs positions ont été identifiées lors de la résolution de la structure en utilisant la diffraction des neutrons. Au moins deux sites H1 et H3 sont prévus proches de O1 et O3, avec des longueurs de liaisons O-H de l'ordre de 0,94 Å à 1,01 Å (Post et Buchwald, 1991 ; Post et al., 2003). Les 'vecteurs' OH sont orientés de 30° par rapport à la direction O1 (ou O3) vers le centre du tunnel. Des liaisons hydrogènes O-H...Cl se forment entre les atomes d'oxygène O1 ou O3 et les atomes de chlore. Si tous ces sites H1 et H3 sont occupés, alors sont présents 8 atomes par maille. Il reste 1,4 atomes H à placer dans la structure. Post et al émettent alors l'hypothèse d'un site H2 dans les tunnels. Un taux d'occupation de l'ordre 0,32 permet d'avoir au moins 1,28 H supplémentaire par maille. Ce site H2 est à une distance de 1,90 Å de l'oxygène le plus proche, soit O1, et à une distance de l'ordre de 1,75 Å de l'anion Cl^- .

Ståhl et al (Ståhl et al., 2003) suggèrent plutôt l'ajout de H par formation de groupes hydroxyles avec quatre sites possibles. D'une part, deux sites entièrement occupés H1 et H3 sont respectivement liés à O1 et O3, puisque les liaisons Fe-O les plus longues correspondent à Fe-O1 et Fe-O3 et sont donc les sites les plus probables pour les groupes hydroxyles. D'autre part, deux sites H2 et H4 sont liés à O2 et

O4 mais avec un taux d'occupation de 0,08 et 0,18 respectivement. Les distances O-H sont de l'ordre de 2,9 Å.

4.3. Le chlore : insertion, substitution ou adsorption ?

La position du chlore dans la structure est une question de première importance du fait de son implication dans les mécanismes de corrosion.

Insertion : les sites des tunnels

Semblant stabiliser la structure, des anions Cl^- sont situés dans les tunnels, au centre du prisme défini par 8 atomes d'hydrogène H, liés en groupes hydroxyles aux oxygènes O1 et O3. Post et al (Post et Buchwald, 1991) plaçaient les Cl^- à la position (0, 0, 0), mais des études récentes montrent qu'il existe un décalage de 0,33 à 0,4 Å le long de l'axe b (Ståhl et al., 2003 ; Post et al., 2003). En effet, si on tient compte du rayon ionique du chlore de 1,8 Å, et de la répulsion inter anionique, la distance séparant deux atomes Cl-Cl doit être d'au moins 3,6 Å. Aussi, Post et al (Post et Buchwald, 1991 ; Post et al., 2003) indiquent de l'ordre de 1,25 à 1,6 atomes de Cl par maille, ce qui correspond à 2/3 d'occupation des sites, en considérant deux sites occupés de manière aléatoire et le troisième site vacant. Ceci permet d'augmenter la distance Cl-Cl le long du tunnel, par un léger déplacement des Cl le long de l'axe b (figure 9). Le site du chlore est alors situé à la position (0, 0,11 , 0) (Ståhl et al., 2003). La valeur de la distance Cl-Cl est de l'ordre de 3,83 Å (Post et al., 2003) ou 3,72 Å (Ståhl et al., 2003). D'autre part, les distances interioniques H...Cl sont de l'ordre de 2,08 à 2,38 Å (Post et al., 2003). Ces résultats sont tout à fait comparables aux distances de 2,41 Å à 2,23 Å, préalablement proposées par une étude par Infra Rouge par Weckler et Lutz (Weckler et Lutz, 1998). En revanche, les sites vacants sont trop près des ions Cl^- pour permettre la présence simultanée de molécules d'eau.

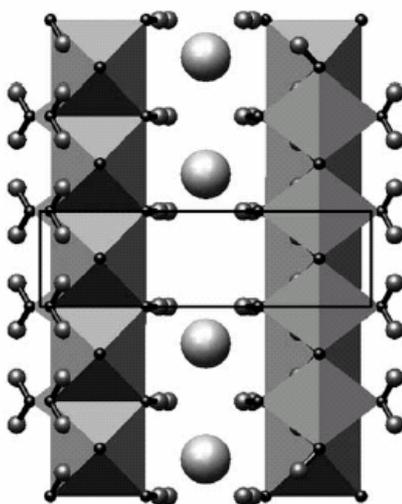


Figure 9 : arrangement des chlorures dans le tunnel de la structure de l'akaganeite (Ståhl et al, 2003)

Substitution dans les octaèdres

Selon Naono (Naono, 1993, cité par R. Cornell et Schwertmann, 2003) un taux de chlore supérieur à 4 %mass, ce qui correspond à 1 Cl⁻ par maille est trop important pour correspondre à des ions situés dans les canaux, aussi suppose-t-il qu'un certain nombre d'ions Cl⁻ se substitue aux oxygènes et participent ainsi aux octaèdres qui entourent les atomes de fer. Des analyses Mössbauer à 77°K ont amenées Rezel et Genin (Rezel et Genin, 1990) à la même hypothèse de substitution des ions Cl⁻ dans les octaèdres.

Adsorption à la surface

L'oxyhydroxyde akaganeite possède un état de surface qui permet l'adsorption d'une certaine quantité d'éléments : de l'eau ou des ions, tels les ions chlorure. Les forces responsables de cette adsorption résultent d'interactions électroniques entre les ions et la surface du cristal. Ståhl et al (Ståhl et al, 2003) évoque en effet cette hypothèse à l'issue de ses études de caractérisation structurale du composé.

L'adsorption spécifique d'anions peut aussi procéder par substitution de ligands aquo ou hydroxo de la surface de l'oxyde : les atomes de chlore sont substitués aux groupes hydroxyles (Jolivet et al., 1994).

5. Bilan

L'akaganeite ne se forme qu'en présence de suffisamment de chlore, ce qui favorise la construction des larges tunnels caractéristiques de la structure de cette phase. Le chlore est situé à l'intérieur de ces canaux, occupant un site défini selon un taux d'occupation du chlore dans la maille cristalline. Mais la teneur en chlore de la phase est variable et dépasse souvent la teneur maximale atteinte du taux d'occupation, lorsque tous les sites sont occupés. Aussi, en plus du chlore de structure en insertion dans les tunnels d'autres positions susceptibles d'être occupées ont été proposées. Une hypothèse suggère que les ions Cl⁻ se substituent aux oxygènes et participent ainsi aux octaèdres qui entourent les Fe³⁺. De plus, l'akaganeite possède un état de surface qui permet l'adsorption des ions chlorure. A ce stade, il est essentiel d'étudier ce point de localisation du chlore dans la structure de l'akaganeite car cela pourrait conditionner la façon dont la phase relâche les ions chlorures. Or aucune étude n'a jusqu'à présent clairement mis en évidence la variation de la structure en fonction du taux de chlore.

IV. Problématique

Lorsque les objets archéologiques métalliques, issus de fouilles archéologiques terrestres, sont exposés à l'air, l'amplification des phénomènes de corrosion produits sur la surface métallique par la contamination en ions chlorures, peut causer à long terme la perte du matériau. Les chlorures doivent donc être éliminés en vue de stabiliser les objets. Les traitements de déchloruration actuellement utilisés ne sont pas optimisés du fait de la méconnaissance des produits de corrosion chlorés qui entrent en jeu dans les processus de dégradation du fer. Il est donc nécessaire de localiser les chlorures dans les couches de corrosion. Or l'état des connaissances dressé précédemment montre que très peu de publications se rapportent à la caractérisation fine des phases chlorées susceptibles de se former lors de l'altération des objets archéologiques ferreux enfouis dans les sols.

L'emploi parfois limité de techniques analytiques utilisées toujours à l'échelle macroscopique, empêche une bonne connaissance de la corrosion au niveau microscopique. En effet, les moyens d'analyses, tel que la diffraction des rayons X, sont adaptés à l'identification des phases majoritaires, mais sont limitées, du fait de la complexité des diffractogrammes qui englobent tous les produits de la couche d'altération, pour l'identification de phases minoritaires et ne donnent pas d'informations précises sur leur localisation dans les couches de corrosion. Connaître la distribution des phases dans les couches de corrosion à l'échelle du micromètre, est un élément essentiel pour mettre en place des hypothèses de mécanismes de corrosion du fer dans le sol faisant intervenir les chlorures.

Dans les produits de corrosion formés en présence de chlore, l'oxyhydroxyde chloré akaganeite est le seul réellement pris en compte dans les problèmes de stabilisation. Ce composé est considéré comme responsable des dégradations post fouilles des objets archéologiques ferreux. En effet, il a été vu que l'akaganeite peut contenir différents teneurs en chlore et elle est donc susceptible d'en relâcher, c'est pourquoi il est souvent nommé 'réservoir à chlorures'. Connaître la position du chlore dans la structure du composé, à savoir en insertion, adsorption ou même substitution est une question de première importance du fait de l'implication de cet élément dans la corrosion. Cependant, un réel manque de données concernant l'effet de la mobilité possible du chlore sur la structure de l'akaganeite ne permet pas d'évaluer concrètement cet effet.

Le travail de recherche s'articulera donc autour de deux axes. Il s'agira d'une part de mieux comprendre la façon dont le chlore est fixé dans l'akaganeite et d'autre part de caractériser finement les couches de corrosion archéologiques en utilisant des techniques *ad hoc* afin de réaliser une description fine des faciès de corrosion obtenus en présence de chlore, et d'en tirer les indices nécessaires à réaliser des hypothèses de mécanisme.

Pour le premier axe, l'akaganeite sera synthétisée puis lavée pour obtenir des produits avec différentes teneurs en chlore. La déchloruration de cette phase pourra donc aussi être étudiée. L'observation de l'évolution de la structure en fonction de cette teneur en chlore sera réalisée avec des méthodes adaptées. Certaines méthodes permettront d'axer principalement les analyses pour les déterminations d'effets sur la structure. Pour ce faire, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la spectrométrie Mössbauer seront utilisées, tandis que des analyses de Spectroscopie d'Absorption X permettront d'évaluer à la fois le chlore de structure et le chlore adsorbé. Ceci permettra de répondre aux questions sur la localisation et la stabilité du chlore dans β -FeOOH.

Le deuxième axe procédera à une caractérisation fine du système de corrosion dans les objets archéologiques ferreux. Ces objets sont principalement issus d'un site archéologique de référence, en l'occurrence le site de Glinet du fait qu'un certain nombre de données sur le milieu d'enfouissement sont accessibles. Quelques objets proviennent également d'autres sites archéologiques afin d'avoir une vision plus globale des systèmes de corrosion en présence de chlore. Il s'agira de faire un bilan précis des phases susceptibles de se former sur les objets archéologiques ferreux enfouis dans le sol et exposé au chlore. L'étude se limitera aux objets dans les sols et non aux objets issus de fouilles marines, car il existe peu voire pas de données sur les systèmes et sur les mécanismes de corrosion dans les sols contrairement aux systèmes de corrosion correspondant à un enfouissement en eau de mer. L'étude sera orientée vers l'investigation des modes de formation et d'évolution des produits de corrosion contenant du chlore. Pour répondre à ces objectifs, une méthodologie précise et complète a été mise en place incluant des études de caractérisation chimique et structurale à la fois à l'échelle macroscopique et microscopique. Cette méthodologie, accompagnée de la présentation des techniques expérimentales associées ainsi que le corpus d'échantillons seront présentés au chapitre II.

Chapitre II

Méthodologie

I.	Techniques expérimentales.....	56
1.	Méthodologies.....	56
1.1.	Etude des échantillons archéologiques.....	56
1.1.1.	Prélèvement et préparation des échantillons archéologiques	57
1.1.2.	Méthodologie d'analyses des produits de corrosion	57
1.2.	Etude de l'akaganeite de référence.....	58
2.	Techniques d'analyse des eaux et des prélèvements de sol des sites archéologiques	59
3.	Approche microscopique : observations et analyses chimiques des échantillons archéologiques.....	60
3.1.	Microscopie Optique.....	60
3.2.	Microscopie électronique et analyses couplées.....	60
3.2.1.	Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectroscopie dispersive en énergie (EDS)	60
3.2.2.	Microsonde électronique : EPMA (pour Electron Probe Micro Analysis)	61
4.	Approche structurale	62
4.1.	Spectroscopie Raman.....	62
4.2.	La spectroscopie Mössbauer.....	64
4.3.	Techniques utilisant les rayons X.....	66
4.3.1.	La diffraction des rayons X.....	66
4.3.2.	La spectroscopie d'absorption X : (μ)XANES et (μ)EXAFS	67
4.3.3.	Dispositifs expérimentaux sous faisceaux de rayons X.....	76
II.	Corpus d'échantillons.....	84
1.	Contextes archéologiques	84
1.1.	Présentation des sites archéologiques.....	84
1.2.	Textures des sols et analyses des eaux.....	85
1.3.	Présentation du corpus d'objets archéologiques en fer.....	85
2.	Akaganeite de synthèse	88
2.1.	Préparation : Synthèse de l'akaganéite.....	88
2.2.	Lavages.....	88

Chapitre II : Méthodologie

L'objectif de l'étude, précisé à l'issue du chapitre I, est d'obtenir des éléments de compréhension des mécanismes de formation et d'évolution des produits de corrosion chlorés présents sur les objets archéologiques en fer. Afin de répondre à cela, une méthodologie d'analyse a été mise en place. Ce second chapitre, divisé en deux parties, présente l'ensemble du dispositif expérimental de caractérisation des produits d'altération du fer présents sur les objets archéologiques ferreux, ainsi que les sites et objets de l'étude. La caractérisation des produits de corrosion est réalisée grâce à un ensemble de techniques analytiques complémentaires. Aussi, la première partie détaille le protocole d'analyses mis en œuvre pour l'étude ainsi que chacune des techniques de caractérisation utilisées. Les techniques dites classiques de sciences des matériaux, permettant une approche microscopique, sont passées en revue. La microscopie optique et la microscopie optique à balayage permettent les observations de la morphologie des produits de corrosion. Tandis que les analyses de composition des produits de corrosion sont réalisées par spectroscopie dispersive en énergie couplée à la microscopie électronique à balayage et à la microsonde électronique. Puis sont exposés les moyens d'analyses spécifiques de caractérisation structurale telle que la spectroscopie Mössbauer et la spectroscopie Raman. Les techniques utilisant les rayons X sont plus précisément abordées. Ainsi seront évoquées la (micro) diffraction des rayons X et la (micro) spectrométrie d'absorption X, qui permettent d'accéder respectivement aux données structurales cristallographiques et locales concernant le degré d'oxydation et la coordination des éléments (Fe et Cl) présents dans les produits de corrosion. La deuxième partie présente les données relatives au milieu d'enfouissement ainsi qu'aux objets étudiés, et décrit la méthodologie de préparation et de lavage de l'oxyhydroxyde akaganeite.

I. Techniques expérimentales

1. Méthodologies

1.1. Etude des échantillons archéologiques

Pour connaître précisément le système de corrosion, un protocole analytique qui s'inspire de travaux précédents (Neff, 2003 ; Vega, 2004 ; Dillmann, 2005) a été mis en place ; il est indiqué sur la figure 1. Les études sont réalisées d'une part sur le milieu d'enfouissement (figure 1a) et d'autre part sur les échantillons archéologiques (figure 1b).

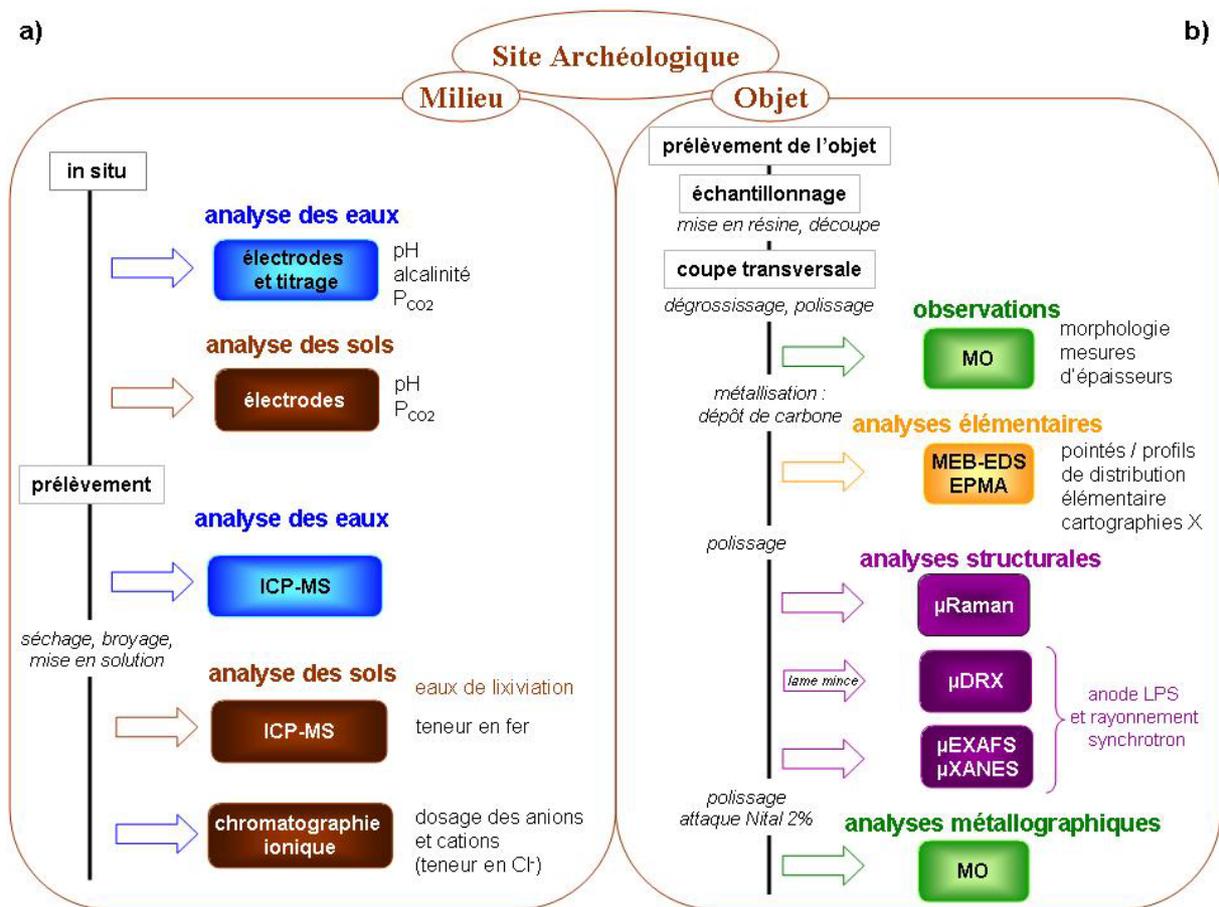


Figure 1 : protocole expérimental utilisé pour la caractérisation du système de corrosion ; a) mode opératoire pour l'analyse du milieu d'enfouissement ; b) mode opératoire pour l'analyse des produits de corrosion des objets archéologiques ferreux

1.1.1. Prélèvement et préparation des échantillons archéologiques

Pour les objets archéologiques, les études des produits de corrosion se font sur des sections transverses d'objets dont le protocole de préparation est présenté ci-après. Pour conserver le sol adhérent, les objets sont soigneusement prélevés en motte sur le site de fouilles archéologiques. Ils sont ensuite séchés à l'étuve à environ 50°C sous vide primaire puis entièrement enrobés à froid dans de la résine à durcissement lent. Afin d'observer la matrice métallique et les produits de corrosion, des sections transversales sont coupées, selon la figure 2. Le lubrifiant utilisé pour la découpe est l'éthanol ou le kerdane afin d'éviter l'altération des produits de corrosion par réoxydation. Il s'agit de procéder à un découpage d'échantillons supposés être représentatifs des objets. Ceux-ci étant hétérogènes, il convient d'effectuer au moins deux coupes : une longitudinale et une transverse de manière à mieux évaluer la répartition des produits de corrosion. L'étape suivante consiste à rendre la surface de l'échantillon parfaitement plane, exempte de tous défauts susceptibles de gêner l'observation microscopique et les analyses. Pour cela, un dégrossissage suivi d'un polissage sont effectués à l'aide de papiers abrasifs de grains de carbure de silicium (SiC, grades 80 à 4000) et de pâte diamantée (3 et 1 μm). De façon à éviter l'altération des produits de corrosion et limiter l'oxydation de la surface, ce polissage se fait à l'éthanol ou au kerdane. Après cette préparation, l'échantillon représente une section incluant le métal et toutes les couches de corrosion comme le montre la figure 2 pour un objet du site de Glinet.

1.1.2. Méthodologie d'analyses des produits de corrosion

Afin de mieux appréhender la formation et l'évolution des produits de corrosion chlorés, une première approche microscopique est complétée par une analyse élémentaire puis structurale permettant de mieux caractériser ces phases. Ainsi, les coupes transversales sont tout d'abord observées au Microscope Optique (MO) et au Microscope Electronique à Balayage (MEB) en vue de déterminer la morphologie des produits de corrosion. Ensuite l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie dispersive en énergie (EDS) couplée au MEB et la microsonde électronique (EPMA pour Electron Probe Micro Analysis) donne accès aux compositions élémentaires chimiques des CPD. Elles permettent d'évaluer les teneurs en chlore des produits de corrosion par des dosages globaux et absolus respectivement. La dernière partie du protocole s'appuie sur des analyses structurales qui permettent de caractériser localement, à l'échelle du micromètre, les phases constituant les CPD, en particulier : la micro spectroscopie Raman (μRaman) et la micro diffraction des rayons X (μDRX). De plus, l'utilisation de la micro Spectrométrie d'Absorption X (μSAX) permet et de déterminer à l'échelle atomique l'environnement chimique du chlore et du fer ainsi que le degré d'oxydation de ce dernier dans les produits de corrosion.

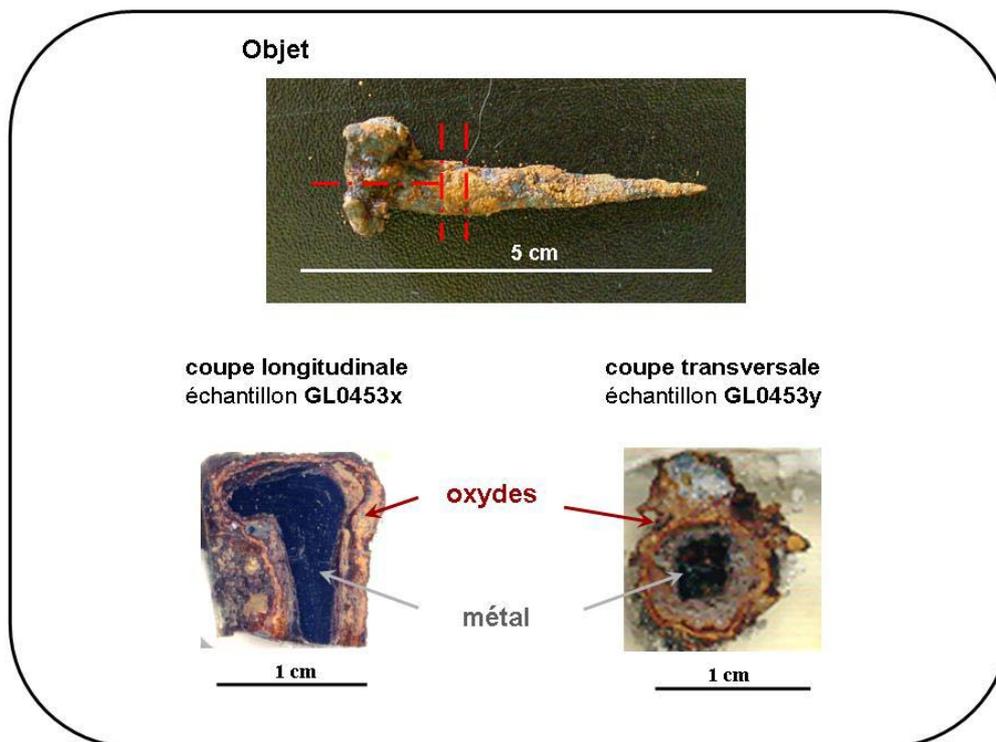


Figure 2 : découpe d'un échantillon pour obtenir des coupes transversales mettant en évidence la succession des couches de produits de corrosion. a) découpe d'un clou du site de Glinet, b) coupe longitudinale, c) coupe transverse.

1.2. Etude de l'akaganeite de référence

Parallèlement à cette étude du système de corrosion, un protocole expérimental correspondant à l'étude de l'akaganeite, indiqué sur la figure 3, a été mis en place. Il s'agit, après la synthèse et les lavages de la poudre, de rendre compte de l'influence de la teneur en chlore du composé sur sa structure. En premier lieu ont été employées des techniques permettant d'évaluer la composition. Ainsi, les analyses MEB-EDS donnent la composition de chaque poudre lavée. La chromatographie ionique a également été utilisée afin de connaître le taux de chlore relâché dans les filtrats de lavage. Par la suite, en vue de caractériser la phase physiquement et chimiquement après chacun des lavages, la spectroscopie Mössbauer, la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X ont été combinées. Enfin des analyses par spectroscopie d'absorption X sous rayonnement synchrotron ont permis une interprétation structurale complémentaire précise. En effet, cette technique est sélective du fait qu'elle permet de ne s'intéresser qu'à un seuil d'absorption : fer ou chlore dans le cas présent.

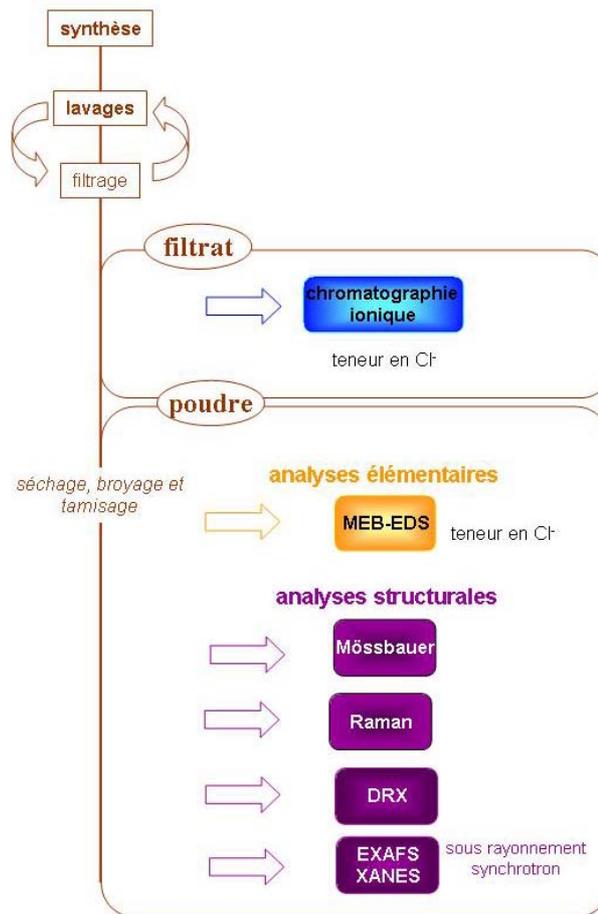


Figure 3 : protocole expérimental pour l'analyse de l'akaganeite

2. Techniques d'analyse des eaux et des prélèvements de sol des sites archéologiques

Les teneurs en fer du sol, milieu d'enfouissement des objets, ont été déterminées en laboratoire par ICP-MS. La capacité d'échange anionique des sols archéologiques ainsi que les teneurs en chlore des filtrats de lavages de l'akaganeite ont été déterminés par chromatographie ionique. Les deux types d'analyses ont été réalisés au laboratoire Pierre Süe. Le prélèvement et la préparation des échantillons de sols suivent le protocole ci-dessous :

- émiettement des mottes
- séchage dans une étuve et sous un vide primaire
- réduction des agrégats : broyage
- séparation de la terre fine par tamisage

La solution est préparée à partir de 2g de terre dissoute dans un volume de 50 mL d'eau déminéralisée.

3. Approche microscopique : observations et analyses chimiques des échantillons archéologiques

Cette section présente les techniques expérimentales utilisées pour l'observation et l'analyse de surface. Ceci renseigne sur la morphologie et la composition des CPD. Pour cela sont utilisées : la microscopie optique (MO), la spectroscopie dispersive en énergie couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB-EDS) et la microsonde électronique (EPMA).

3.1. Microscopie Optique

Basées sur la réflexion de la lumière des différents éléments constituant les échantillons, les observations optiques permettent d'observer leur morphologie. En effet, les produits de corrosion mettent en valeur des nuances de couleurs du fait de leur composition (figure 4). De plus, lors de ces observations sont réalisés les repérages : localisation des différentes couches d'oxydes et mesures de leurs épaisseurs. Les observations microscopiques sont réalisées en réflexion sous lumière blanche ou polarisée avec un microscope Olympus équipé de quatre objectifs (3.2x, 10x, 20x, 50x). Pour réaliser les clichés des surfaces, le microscope est couplé à un appareil de photographies numériques, Cool Pix, utilisé avec une résolution de 1600 x 1200 pixels.

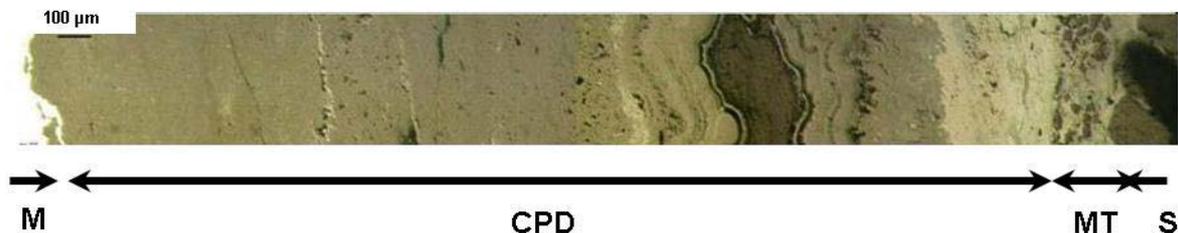


Figure 4 : micrographie optique illustrant la morphologie des couches de corrosion

3.2. Microscopie électronique et analyses couplées

Le fonctionnement des instruments étant connu, la description ci-dessous reste sommaire. Pour plus de détails, le lecteur intéressé peut se reporter aux ouvrages spécifiques (Eberhardt, 1989).

3.2.1. Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la spectroscopie dispersive en énergie (EDS)

Le MEB est employé ici pour l'observation, en imagerie par électrons secondaires selon la topographie de l'échantillon. Par effet de contraste, il est possible de discriminer des phases qui se distinguent par leur densité atomique. La limite inférieure de la taille de sonde est de $2 \mu\text{m}^2$. L'analyse élémentaire est

obtenue par le couplage avec un système d'analyse EDS. L'appareil utilisé au Laboratoire Pierre Süe est un Stérescan 120 de Cambridge instruments. Pour l'ensemble des mesures, un faisceau très fin d'électrons, accélérés par une tension de 15 kV, est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques et balaie la surface de l'échantillon où se produisent des interactions. Le point de la surface de l'échantillon bombardé d'électrons réémet des électrons secondaires et des rayons X. Les premiers, collectés par un scintillateur permettent d'obtenir l'image de la surface des échantillons tandis que les rayons X, caractéristiques des éléments constituant l'échantillon, sont recueillis par un détecteur Si-Li qui permet d'effectuer des dosages élémentaires relatifs. Les éléments non détectés dans les produits de corrosion sont l'hydrogène et le carbone. Mais étant donné leur faible participation, l'erreur sur la mesure est assez faible et on peut donc considérer des dosages élémentaires relatifs pour les autres éléments. Les résultats donnés en pourcentage massique ne seront pris en compte qu'à titre relatif les uns par rapport aux autres. Ce détecteur est pourvu d'une fenêtre mince en béryllium qui donne de bonnes limites de détection pour les éléments légers. Par exemple Si, P sont détectés jusque 0,5 %mas dans une matrice de fer avec une erreur d'environ 1% relatif. Un dosage fiable de l'oxygène (2 %mas d'erreur relative dans les oxydes) peut être également obtenu. Le traitement des analyses est réalisé à l'aide des logiciels IdFix et Maxview conçus par Fondis Electronic.

Principalement deux techniques d'analyses ont été appliquées :

- Des cartographies spectrales par MEB EDS peuvent être acquises. Des profils élémentaires moyennés sont alors obtenus en faisant progresser une fenêtre d'analyse depuis l'interface M/CPD jusqu'au MT.
- Des cartographies X de répartition des principaux éléments mettent en évidence les hétérogénéités de l'échantillon. Pour cela, une acquisition point par point est réalisée et pour chaque élément l'intensité du pic mesuré dans un temps donné est reportée sous forme de niveaux de couleurs.

3.2.2. Microsonde électronique : EPMA (pour Electron Probe Micro Analysis)

Les analyses ont été effectuées sur une microsonde électronique SX 100 au Laboratoire de microanalyse CAMPARIS de l'université Paris VI. Cette technique de microanalyse élémentaire repose sur la détection de rayons X réémis lorsqu'un faisceau d'électrons primaires est focalisé sur l'échantillon. Les électrons sont accélérés sous une tension de 15 kV et un courant de 40 nA, formant un faisceau de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Le système de détection WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) permet d'obtenir par calibration sur des standards une quantification absolue. Dans les conditions d'analyses sélectionnées, la limite de détection d'éléments légers dans une matrice lourde est de 100 ppm et l'erreur commise sur la mesure est d'environ 4 % relatif. Les analyses réalisées avec cette microsonde ont ainsi permis de doser de manière absolue les éléments présents dans les produits de corrosion mais également d'obtenir des images en contraste de composition grâce à la détection des électrons rétro diffusés.

4. Approche structurale

4.1. Spectroscopie Raman

La Spectroscopie Raman est une méthode d'étude des vibrations moléculaires. Le principe de cette technique est rappelé en annexe n°1 (p229). Les microanalyses Raman ont été effectuées au LADIR et/ou C2RMF dans le cadre du GDR Chimart. Les mesures ont toutes été réalisées sous le rayonnement vert : $\lambda = 532$ nm avec un spectromètre Raman Jobin Yvon Horiba (Notch-based LabRam infinity) pourvu d'un laser Nd:YAG doublé. Le schéma de l'appareillage est présenté sur la figure 5. Un microscope optique Olympus est équipé d'objectifs de très courte distance focale et de grande ouverture numérique pour visualiser l'échantillon et focaliser le faisceau laser sur la zone à analyser (objectifs 10x, 50x, 100x). Le diamètre de la tache de focalisation est de 3 μm avec l'objectif x100, qui est le plus couramment utilisé lors des études en question. Un filtre Notch permet d'éliminer le signal de la radiation excitatrice (diffusion Rayleigh). Le signal est détecté par une CCD refroidie par effet Peltier. Les acquisitions et traitements des spectres sont réalisés avec le logiciel Labspec (Jobin Yvon-Horiba). La résolution spectrale est de l'ordre de 2 cm^{-1} . Des filtres de différentes densités permettent de moduler la puissance du laser. En effet, quelques oxydes de fer, en particulier la magnétite, sont sensibles aux irradiations laser. Aussi, grâce à ces filtres, des valeurs de puissances de laser inférieures à 0,4 mW peuvent être utilisées pour éviter la dégradation des échantillons (Neff et al., 2004). L'acquisition des spectres Raman est effectuée sur deux intervalles : de 100 cm^{-1} à 800 cm^{-1} et de 3000 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Dans ces domaines, l'analyse de contribution des bandes a été réalisée en utilisant le logiciel scientifique Jandel PeakFit. Les contributions sont représentées par une fonction consistant en un produit d'une Gaussienne par une Lorentzienne, selon la formulation suivante :

$$y = \frac{a_0}{1 + a_3 \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \exp \left[(1 - a_3) \frac{1}{2} \left(\frac{x - a_1}{a_2} \right)^2 \right]}$$

a_0 = amplitude
 a_1 = center
 a_2 = width
 a_3 = shape

Spectres Raman de référence

Divers spectres de référence d'oxydes ou d'oxyhydroxydes de fer sont disponibles dans la littérature, mais il n'existe pas de bibliothèque officielle de spectres de référence. Aussi l'étude présente se base-t-elle sur des spectres de référence acquis à partir de produits commerciaux ainsi que de produits synthétisés en laboratoire. La figure 6 rassemble les spectres Raman expérimentaux des principaux oxydes et oxyhydroxydes de fer. Cette base de référence devrait permettre ultérieurement d'indexer les raies des spectres acquis sur les CPD des échantillons analysés. Elle sera complétée dans le chapitre III par l'analyse des poudres d'akaganeite de synthèse.

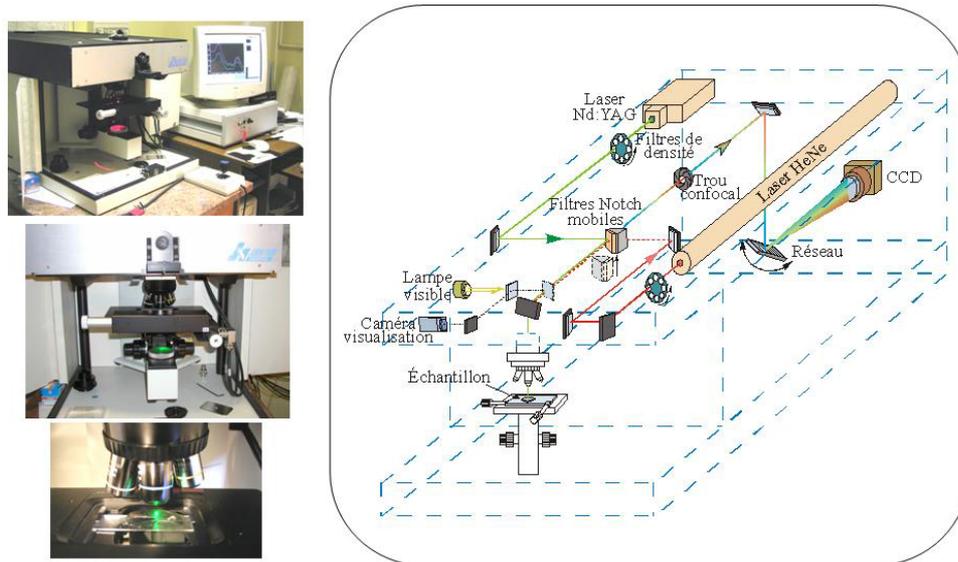


Figure 5 : photographies et schématisation du système optique du spectromètre Raman Labram Infinity (L. Bellot-Gurlet)

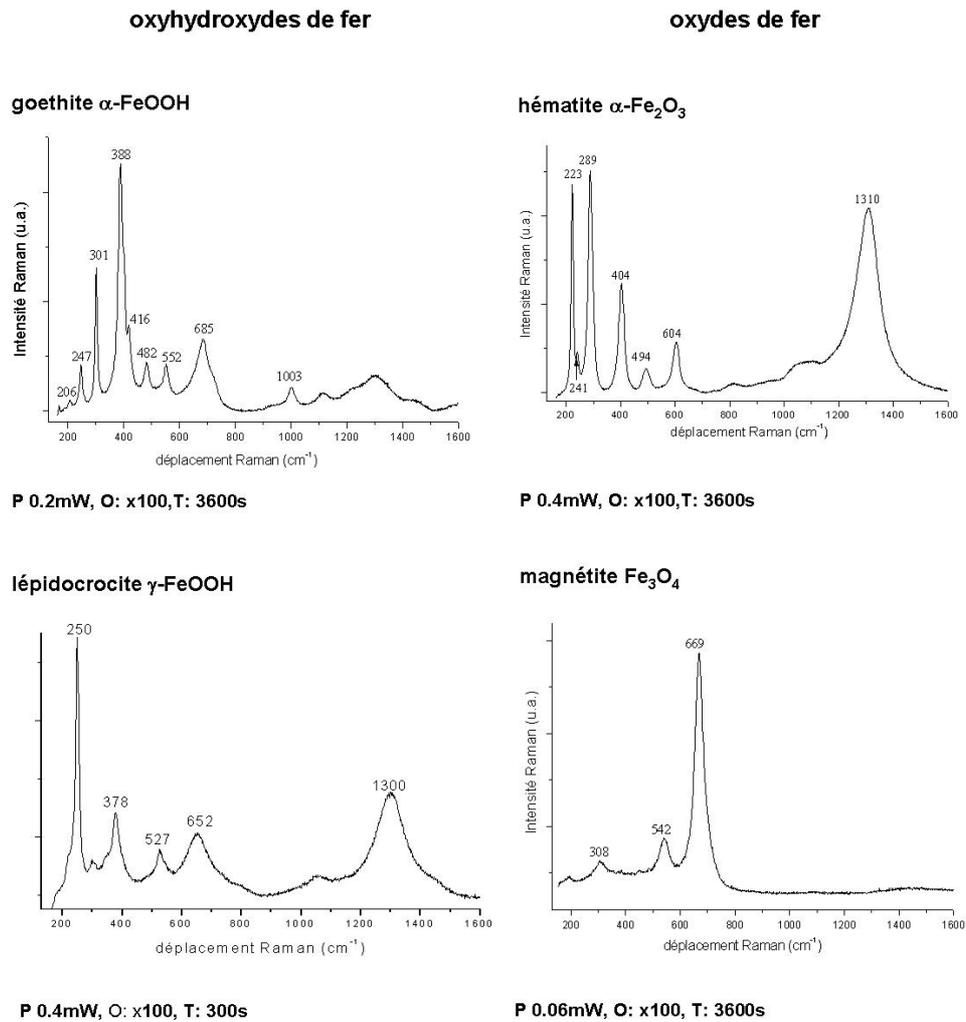


Figure 6 : spectres Raman expérimentaux des principaux oxydes et oxyhydroxydes de fer. Les conditions d'acquisition sont notées sous chaque spectre : P = puissance, O = objectif, T = temps d'acquisition

4.2. La spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique très adaptée pour l'étude des oxyhydroxydes de fer. Elle permet d'évaluer les changements d'état d'oxydation du fer et de rendre compte des modifications structurales des produits de corrosion. Pour des renseignements complémentaires sur cette technique il est possible de se référer à la bibliographie (Eymery et Teillet ; McCammon, 1995).

Le phénomène de résonance gamma nucléaire se produit dans un solide lorsqu'un photon gamma émis par un noyau spécifique lors de sa désexcitation est absorbé par un noyau identique qui passe alors dans un état excité. Les interactions entre le noyau et les électrons atomiques dépendent de l'état électronique, chimique et magnétique de l'atome. Ces interactions hyperfines sont données principalement par trois paramètres, qui peuvent être déterminés expérimentalement d'après les positions des raies d'un spectre Mössbauer, comme l'indique la figure 8.

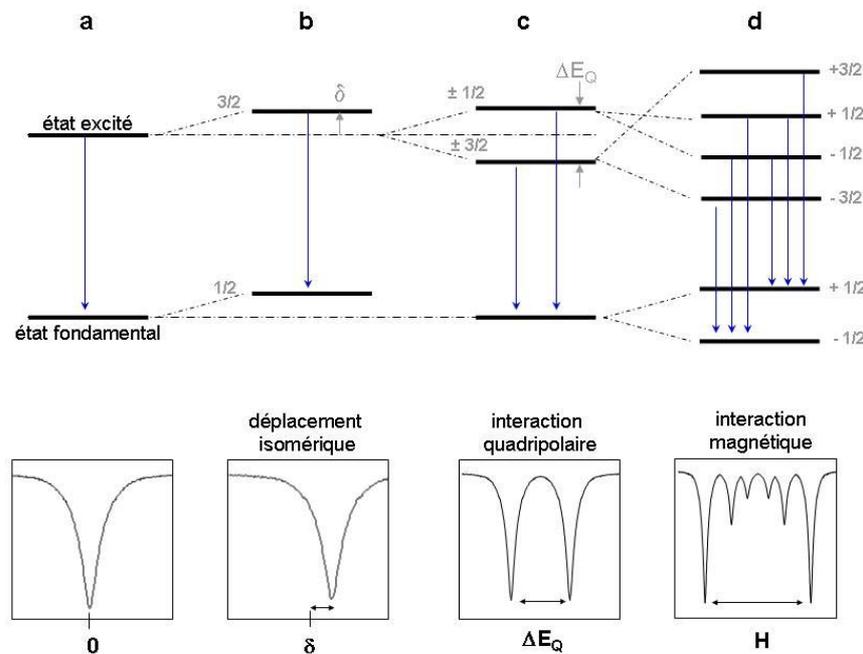


Figure 7 : déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines et effets sur le spectre Mössbauer dans le cas d'une transition entre états de spin $1/2$ et $3/2$ (^{57}Fe) ; a) noyau, b) interaction mono polaire électrique, déplacement isomérique, c) interaction quadripolaire électrique, d) interaction dipolaire magnétique.

Déplacement isomérique δ (mms^{-1})

Ce déplacement correspond à la différence d'énergie entre les noyau émetteur et absorbeur résultant d'effets incluant des différences dans l'état de valence, l'état de spin et la coordination des atomes absorbeurs. Expérimentalement, une seule raie est observée décalée par rapport à l'origine par le

déplacement isomérique et l'effet Doppler relativiste de second ordre. Cet effet se traduit par un déplacement global des raies Mössbauer dépendant de la température. Il est de l'ordre de $4 \times 10^{-4} \text{ mm.s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le fer.

Séparation quadripolaire ΔE_Q (mms^{-1})

La séparation des niveaux d'énergie est causée par l'interaction entre le moment quadripolaire et le gradient de champ électrique, elle dépend de la valence et de l'état de spin de l'atome absorbeur ainsi que de la coordination et du degré de distorsion du site cristallographique. Le spectre expérimental présente un doublet.

Champ magnétique hyperfin : H (Tesla)

L'interaction dipolaire magnétique est due à l'interaction du moment magnétique avec l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique. Six raies sont observées. L'éclatement de ces raies spectrales est directement proportionnel à l'induction magnétique au noyau.

Les expériences ont été réalisées au SPEC (Service de Physique de l'Etat Condensé, CEA/DSM/DRECAM/SPEC), à l'aide d'un spectromètre travaillant sur le ^{57}Fe entre 4 et 300 K. Les analyses Mössbauer des échantillons de poudres d'akaganeite contenant différents teneurs en chlore, ont été effectuées en transmission, à température ambiante ainsi qu'à 77°K. L'investigation des niveaux d'énergie du noyau Mössbauer dans l'absorbant nécessite de modifier l'énergie des photons émis par une source de rayons gamma, qui est généralement une source radioactive contenant l'isotope Mössbauer dans un état excité. La source de rayons utilisée est du ^{57}Co diffusé dans une matrice métallique cubique et paramagnétique, le Rhodium. Pour ce faire, la source se déplace avec une accélération constante entre deux vitesses extrêmes. Dans le cadre de l'étude, la vitesse relative v est de $\pm 10 \text{ mms}^{-1}$ pour les acquisitions à 77°K et $\pm 2 \text{ mms}^{-1}$ à température ambiante. L'énergie du rayonnement gamma est donc modifiée par effet Doppler. Le rayonnement gamma est absorbé par un absorbeur stationnaire et ensuite détecté par une chaîne de comptage de type nucléaire en fonction de la vitesse de la source radioactive. Le spectre est donc enregistré comme un pourcentage de transmission relative en fonction de la vitesse de la source, qui est une mesure de l'énergie du rayonnement gamma. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 8.

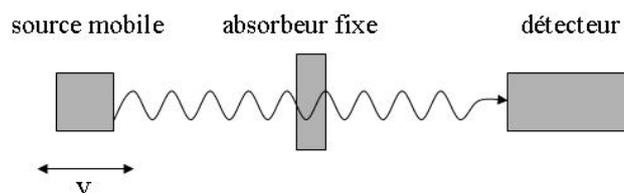


Figure 8: schéma simplifié représentant le dispositif expérimental de Spectrométrie Mössbauer

Pour l'identification précise des produits de corrosion, des techniques expérimentales de caractérisation structurale utilisant les rayons X, telle que la diffraction et l'absorption des rayons X, ont été employées en complément de la spectroscopie Raman et de la spectrométrie Mössbauer. Elles ont permis la reconnaissance sans ambiguïté des produits de corrosion chlorés. Ces techniques ont employé un macro ou un micro faisceau sur des sources de laboratoire mais essentiellement sur des machines synchrotron. Dans un premier temps, les principes des techniques seront décrits et dans un second temps les montages expérimentaux spécifiques permettant de réaliser un micro faisceau de rayons X seront détaillées.

4.3. Techniques utilisant les rayons X

4.3.1. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a permis de vérifier la cristallinité du matériau lors de la synthèse et des lavages de la poudre d'akaganeite, l'objectif étant la compréhension de l'influence de la variation de la teneur en chlore sur la structure cristalline. D'autre part, dans le cadre de microanalyses par DRX sous rayonnement synchrotron, il a été possible de caractériser localement, les produits de corrosion du fer constituant les CPD des échantillons archéologiques.

La méthode de diffraction sur poudre consiste en l'étude de la DRX par des solides cristallisés sous forme polycristalline à orientation supposée parfaitement statistique. Pour une famille de plans (hkl), il existe toujours parmi ces cristallites un certain nombre qui présente au faisceau monochromatique de rayons X une incidence θ compatible avec la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

avec :

n : ordre de diffraction (nombre entier)

d_{hkl} : distance inter réticulaire séparant deux plans de

λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté

même famille désignés par les indices de Miller

θ : angle de diffraction

Le rayonnement diffracté est réparti suivant un cône de révolution ayant le faisceau incident comme axe, l'échantillon pour sommet et 2θ pour demi angle au sommet.

La méthode de Rietveld appliquée à la diffraction des rayons X permet d'affiner la structure cristalline d'un matériau, à partir du profil d'un diagramme de diffraction. Le principe est de comparer les diffractogrammes observé et un calculé en utilisant la globalité du profil. Cependant, il s'agit d'une méthode d'affinement de structure de moindre carré, elle repose donc entièrement sur une hypothèse

structurale de départ. Cette méthode permet d'affiner les paramètres structuraux (paramètres de maille position atomique, taux d'occupation etc.), les paramètres de profil de raies et les paramètres relatifs au fond continu. Le traitement des données a été effectué en utilisant le logiciel Fullprof. La qualité de l'affinement est évaluée à partir de trois facteurs de confiance :

- R_{wp} : résidu pondéré du spectre, qui traduit la convergence de l'affinement
- R_p : résidu du spectre
- R_{bragg} : résidu de Bragg, qui permet de comparer les intensités de réflexions obtenues par les expressions théoriques à celles provenant de l'intégration des valeurs observées

4.3.2. La spectroscopie d'absorption X : (μ)XANES et (μ)EXAFS

L'absorption est un phénomène important de l'interaction entre le rayonnement X et la matière. Aussi, la spectroscopie d'absorption X est un outil d'analyse sélectif parfaitement adapté pour l'étude de la structure locale dans les matériaux.

La spectroscopie d'absorption X est basée sur l'effet photoélectrique et correspond à l'excitation voire l'éjection d'un électron de niveau de cœur d'un atome (d'une couche profonde K, L etc.) par absorption d'un photon. Le processus d'absorption n'intervient que lorsque l'énergie du photon est supérieure ou égale à celle des premiers niveaux vides de l'atome, ce qui définit le seuil d'absorption. Les modulations au delà du seuil donnent des informations sur l'environnement local de l'atome sondé : le nombre de voisins, les distances les séparant de l'atome absorbeur et dans certains cas la symétrie (coordination et valence) du site, donc sur le site de l'atome sondé, alors que la DRX est sensible à l'ordre à grande distance. Un spectre d'absorption typique au seuil K est représenté sur la figure 9. Il montre trois régions qui se distinguent par le comportement de l'électron excité : le Pré seuil, le XANES et l'EXAFS.

Si l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron 1s de l'atome absorbeur mais reste cependant inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 , les transitions électroniques vers les premiers niveaux inoccupés impliquent les premiers niveaux non liants ou faiblement antiliants, auxquels participent les orbitales atomiques des atomes environnants, par exemple les orbitales 3d du fer. Elles interviennent avant la rampe d'absorption dans une région appelée pré seuil. L'intensité et l'énergie des structures visibles varient avec le site de l'ion, le type de liaison métal - ligand et la valence métal - ion.

Lorsque l'énergie du photon augmente, mais sans dépasser E_0 , une augmentation brutale du coefficient d'absorption est observée : il s'agit du seuil. Un décalage de la position du seuil de quelques eV vers les hautes énergies est typiquement observé lorsque le degré d'oxydation de l'élément augmente. Quand l'énergie du photon est proche et légèrement supérieure à E_0 surviennent les transitions vers les états du

continuum. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et possède un libre parcours élastique moyen élevé. Il est sensible à un environnement atomique dépassant les premiers voisins, de ce fait, le spectre d'absorption X près du seuil s'interprète en terme d'ordre à moyenne distance d'un matériau (de 3 à 15 Å environ). Le photoélectron est impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple par l'ensemble des atomes environnants, et la symétrie de site joue alors un rôle non négligeable dans le résultat final.

Les structures près du seuil contiennent des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique. Cette partie du spectre d'absorption, qui s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 40 eV au delà et qui inclue donc le pré seuil, le seuil et le post seuil, est appelée spectre XANES, pour X-ray Absorption Near Edge Structure.

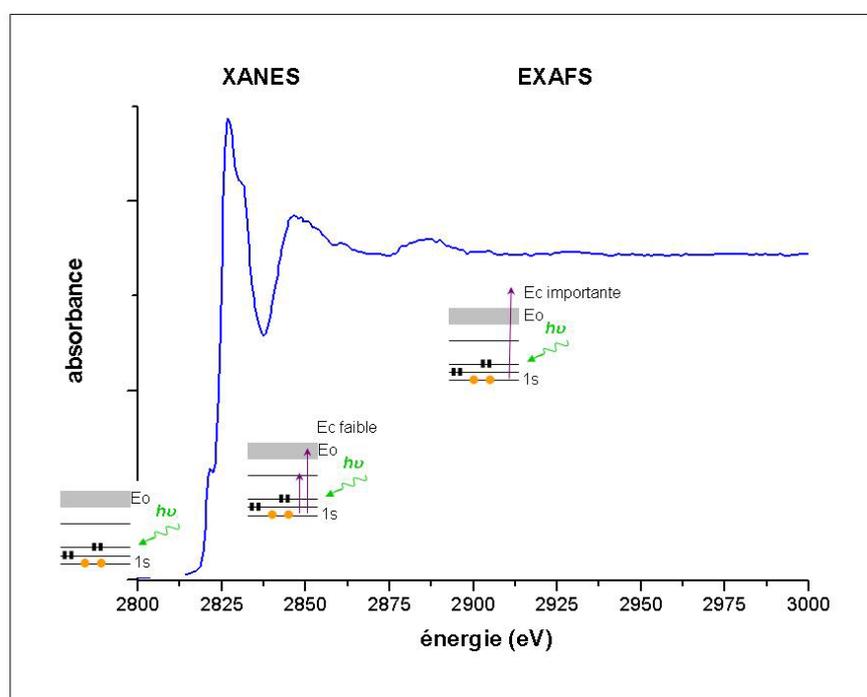


Figure 9 : spectre d'absorption X au voisinage du seuil d'absorption (seuil K du chlore)

Au delà des 50 premiers eV après le seuil, à cause de la diminution de libre parcours moyen élastique, l'électron ne sonde que le voisinage immédiat de l'atome absorbeur, c'est la région de l'EXAFS pour Extended X-ray Absorption Fine Structure. Les oscillations qui caractérisent cette région sont dues à l'interférence entre l'onde émise associée à l'électron qui a subi la transition électronique depuis un niveau de coeur vers un état vide et les ondes rétro diffusées par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Dans cette gamme d'énergie, environ 100-1000 eV après le seuil, les interférences sont correctement décrites, en ne considérant que les diffusions simple par les atomes des premières couches de voisins. Les paramètres pertinents étant les distances inter atomiques locales, la coordinance et le degré de désordre de ces liaisons.

Domaine du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures)¹

Le protocole de traitement des spectres XANES est détaillé ci dessous, il suit le schéma de la figure 10.

Calibration

Pour avoir une calibration interne du monochromateur, et les mêmes conditions d'acquisition sur chaque spectre, la calibration en énergie se fait sur une feuille de fer métallique. La position du premier point d'inflexion au seuil du fer doit être théoriquement située à 7111,08 eV.

Normalisation

La normalisation permet de comparer la structure de deux spectres en superposant au mieux le saut de seuil. Les spectres XANES sont normalisés en plusieurs étapes avec le programme Winxas. (Option background correction : 2 polynomial fit), selon la procédure qui suit :

- La normalisation de l'avant seuil : l'élimination du fond continu d'absorption est obtenue par un fit de la région spectrale située avant le pré seuil (de 7050 à 7090 eV) en utilisant une fonction polynomiale et en la soustrayant au spectre. Ainsi la zone d'avant seuil est placée à la valeur d'absorbance zéro et le spectre est redressé horizontalement.
- La normalisation de l'après seuil : le coefficient moyen d'absorption dans le domaine de 7200 à 7350 eV est modélisé par une droite horizontale qui permet de normaliser l'ensemble du spectre de manière à ce que l'équation de cette droite soit ramenée à $y = 1$.

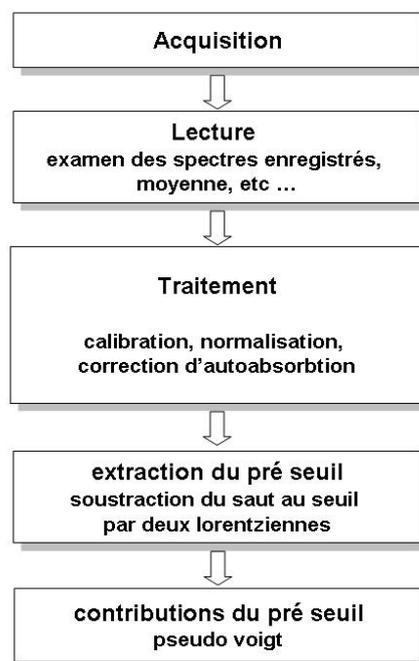


Figure 10 : méthodologie de traitement des spectres XANES

¹ Des compléments sur le principe théorique de ce domaine sont reportés en annexe n°1

Extraction du pré seuil

La dernière étape du traitement des données XANES consiste à extraire les structures au pré seuil en vue de déterminer la position du centroïde et l'aire des pré pics, pour obtenir des indications sur le degré d'oxydation et la coordinance de l'élément absorbeur. Cette extraction du pré seuil s'effectue par une modélisation du spectre expérimental à partir de données théoriques. La première étape repose sur la soustraction de la contribution principale $1s \rightarrow 4p$ de part et d'autre du prépic. La plus proche fonction susceptible de représenter la réalité est une fonction arc tangente. Le choix de la méthode a été discuté par Farges et al. (Farges et al., 2004). Différentes fonctions ont été testées (fonction cubique, fonction arc tangente, etc). Le choix est porté sur l'utilisation de deux Lorentziennes, du fait que cette méthode est la moins sensible aux effets de bruit de fond. Les traitements ont été réalisés à l'aide du logiciel PeakFit. Dans cette méthode, les deux lorentziennes modélisent le saut de seuil. Ainsi, la contribution du seuil principal sur le pré seuil a été modélisée par interpolation en tenant compte uniquement des données expérimentales du pré seuil (soit entre 7100 eV et 7120 eV). L'illustration de cette étape de traitement est visible sur la figure 11.

Les contributions au pré pic sont décrites en utilisant un certain nombre de pseudo Voigtienne ajusté selon le nombre de transitions électroniques attendues. Il s'agit d'une fonction correspondant à la convolution gaussienne d'une lorentzienne de formule :

$$y = \frac{a_0}{\sqrt{2\pi} a_2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\frac{a_2^2}{2a_2^2} + \left(\frac{x-a_1}{\sqrt{2}a_2} - t\right)^2} dt$$

a_0 = area
 a_1 = center
 a_2 = width₁(Gaussian)
 a_3 = width₂ (Lorentzian)

La largeur d'une pseudo voigt est de l'ordre de 1,5 eV. Cette valeur provient de la taille naturelle des transitions électroniques et est donnée par la résolution instrumentale (a_2). D'un point de vue expérimental, une transition électronique doit sa largeur (a_3) à la résolution théorique due au trou profond ainsi qu'à la résolution expérimentale due à la taille de la source, à la distance source/détecteur et au type de monochromateur utilisé.

La modélisation permet d'obtenir les paramètres suivant : l'amplitude, la position en énergie, la largeur à mi hauteur FWHM, et l'aire totale des contributions. A partir de ces données de modélisation, l'aire totale des différentes contributions et la position du centroïde (position moyenne des différentes contributions d'un prépic pondérées par leur intensité respectives) sont calculées. La reproductibilité des résultats obtenus pour la position d'énergie des centroïdes est de $\pm 0,05$ eV. Les incertitudes sur les intensités sont de 5 % relatif.

De récentes études (Wilke et al., 2001 ; Farges et al., 2004) ont permis par cette méthode de relier quantitativement le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et le nombre de coordination à la position, la forme et l'intensité du pré seuil. Un certain nombre de spectres d'absorptions au seuil K du fer ont été recueillis pour des composés de référence et des mélanges connus. Les analyses ont été effectuées avec un faisceau macroscopique et à l'aide de monochromateurs à haute résolution : cristaux Si(111) et Si(220).

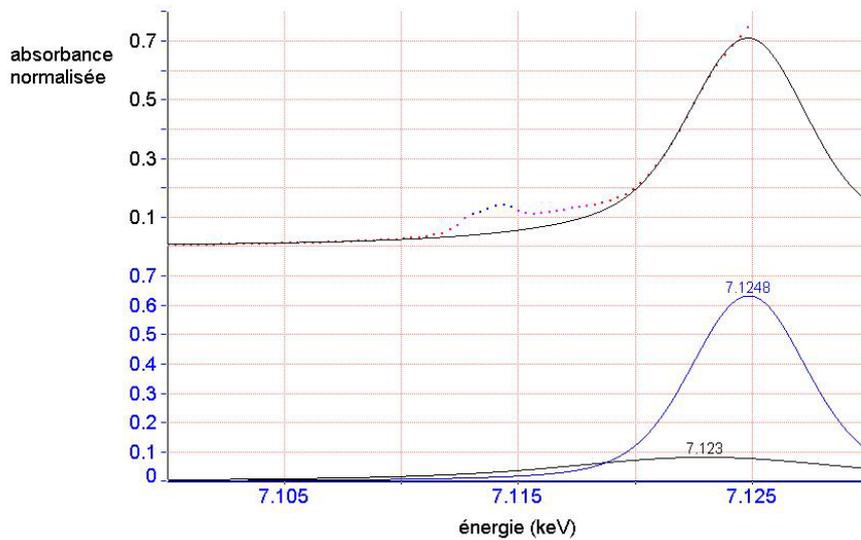


Figure 11 : extraction du pré seuil du spectres XANES par la méthode à 2 lorentziennes

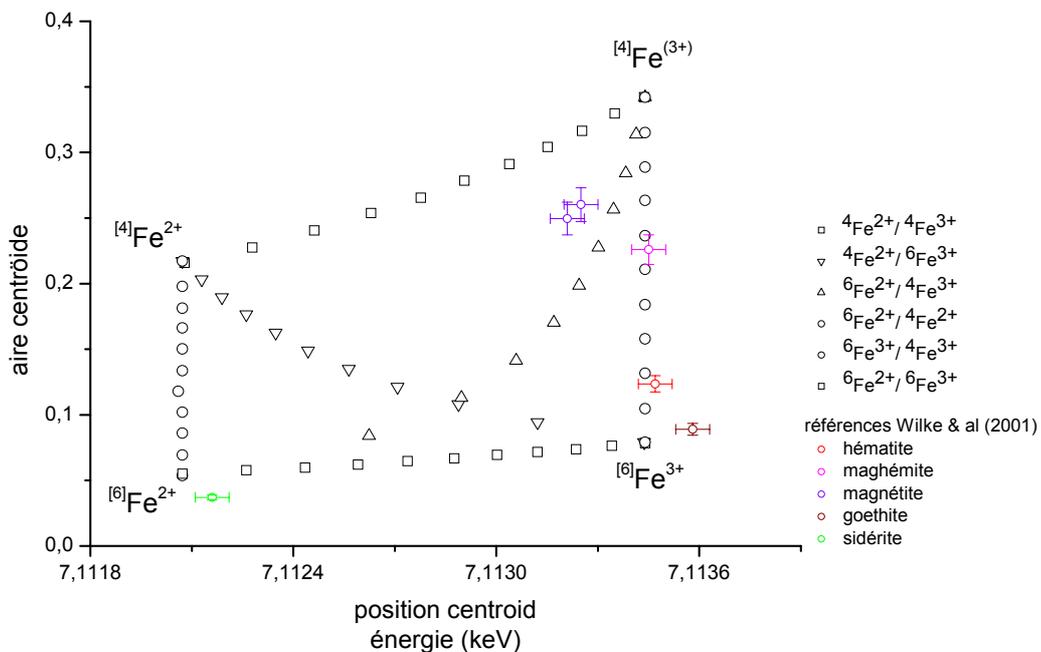


Figure 12 : caractéristiques du pré seuil pour les composés ferreux VIFe^{2+} et IVFe^{2+} et ferriques VIFe^{3+} et IVFe^{3+} d'après Wilke et al (Wilke et al., 2001)

La figure 12 montre les positions de centroïdes et des intensités intégrées de pré pics pour différents composés contenant exclusivement des atomes de fer au degré d'oxydation Fe^{2+} et Fe^{3+} dans des sites de différentes conformations (coordination 4 ou 6). Le pré seuil se déplace vers les hautes énergies quand le degré d'oxydation du métal augmente. Le graphique suggère que la variation des paramètres au pré seuil est linéaire à un degré d'oxydation constant, c'est à dire soit entre $^{\text{IV}}\text{Fe}^{2+}$ et $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ soit entre $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ et $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$. Ainsi, le centroïde est situé à 7112,1 eV pour les transitions électroniques 4F correspondant à l'état Fe^{2+} (en conformation octaédrique et tétraédrique) et de 7113,5 eV pour la transition 5D correspondant à l'état Fe^{3+} aussi bien en conformation tétraédrique que octaédrique. Les centroïdes respectifs sont donc séparés de 1,4 eV. De ce seuil K du fer, il est donc possible de déterminer les informations redox des composés. En revanche, la variation d'un état d'oxydation pour un nombre de coordination constant n'est pas linéaire, c'est à dire soit entre $^{\text{IV}}\text{Fe}^{2+}$ et $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ soit entre $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ et $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$. La taille des structures de pré seuil décroît avec la coordination de Fe^{2+} et avec le degré d'oxydation : de Fe^{2+} à Fe^{3+} . L'intensité du pré seuil est plus haute pour Fe^{3+} pur que pour Fe^{2+} pur. Ainsi, quand le composé analysé contient du fer dans un seul état d'oxydation, ce dernier est relativement simple à déterminer en analysant les composantes du pré seuil. Dans le cas de mélanges de phases, i.e. présence de fer sous ses deux états d'oxydation, le pré seuil sera la somme des contributions de chaque type d'atome. Ainsi, Wilke et al., en analysant un grand nombre de composés de référence, ont montré qu'en fonction du type de mélange, en tenant compte de l'aire de pré seuil et de la position de son centroïde, il était possible de remonter aux nombres de coordination ainsi qu'au rapport Fe^{3+}/Fe (Wilke et al., 2001).

Domaine de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)²

Le protocole de traitement appliqué aux analyses EXAFS est présenté sur la figure 13. Les différentes étapes nécessaires à l'exploitation de ces analyses EXAFS sont décrites ci après. Les traitements des résultats expérimentaux sont réalisés à l'aide du logiciel EXAFS 2001 (A.Michalowics et F.Champloy Groupe de Physique des Milieux Denses université de Paris XII).

Extraction du signal EXAFS

La première étape d'extraction consiste à éliminer le fond continu d'absorption du signal avant le seuil. Celui ci est créé par d'autres éléments chimiques que l'atome absorbeur, présents dans l'échantillon ainsi que par les autres seuils de l'atome considéré (L, M...). Lors de la deuxième étape d'extraction, l'absorption atomique de l'élément absorbant est simulée par une courbe ajustée pour passer au milieu des oscillations EXAFS comme le montre la figure 14. Ainsi, le terme μ_0 est représenté par un polynôme de degré 5, ou une fonction de type cubic spline, soustrait(e) au signal d'absorption d'après seuil. Le signal EXAFS est alors obtenu (figure 15).

² Des compléments sur le principe théorique de ce domaine sont reportés en annexe n°1

transformée de Fourier

La fonction de distribution radiale $TF(k\chi(k))$ est obtenue par transformée de Fourier (TF) du signal EXAFS ce qui permet de passer de l'espace des $k(\text{\AA}^{-1})$ à celui des distances $R(\text{\AA})$. La fonction de distribution radiale est constituée de différentes composantes correspondant aux différentes sphères de coordination de l'atome absorbeur (figure 16). Ces pics sont décalés par rapport aux distances réelles du fait du déphasage (Valeur de ce déphasage $\sim 0.4 \text{\AA}$). Dans l'akaganeite, qui présente une structure complexe, de nombreuses distances inter atomiques interviennent et des interférences de leurs contributions respectives vont apparaître dans la TF. En conséquence, les différents pics ne peuvent pas être attribués à des couches individuelles de voisins. Un filtre est utilisé sur les basses fréquences. Il permet de couper les modulations lentes qui peuvent exister sur tout le spectre et qui expliquent l'existence d'un pic sur la TF à basse fréquence.

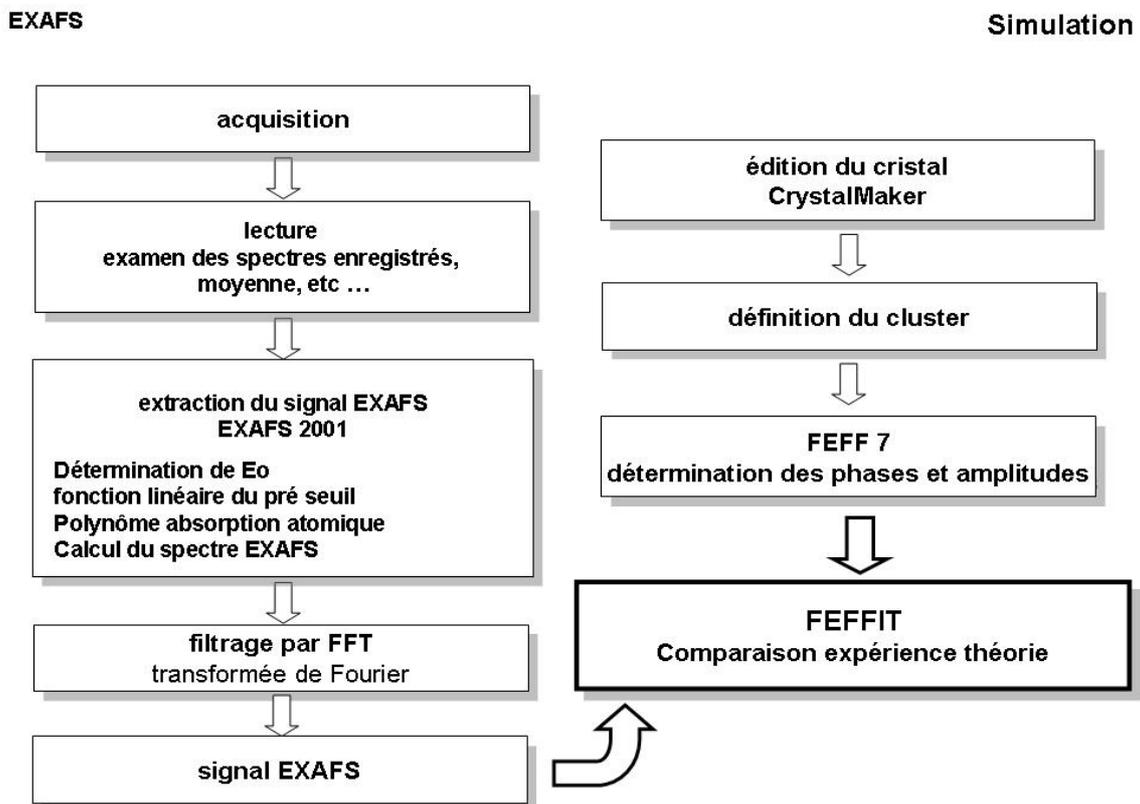


Figure 13 : protocole d'analyse des spectres EXAFS

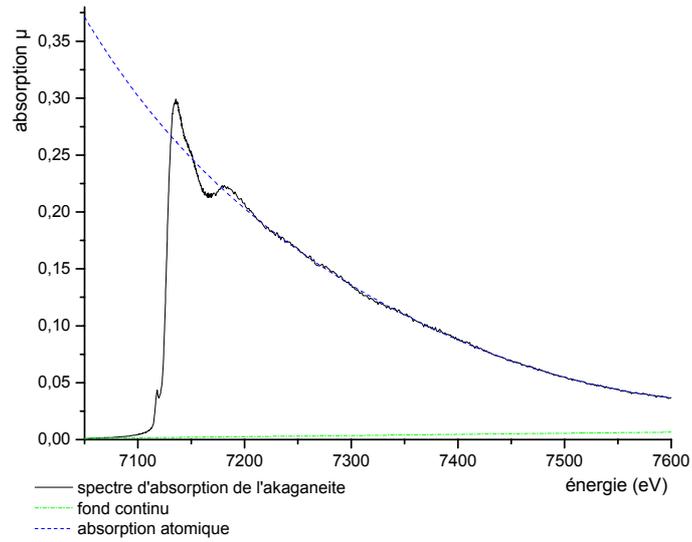


Figure 14 : extraction du signal EXAFS, spectre d'akaganeite au seuil K du fer

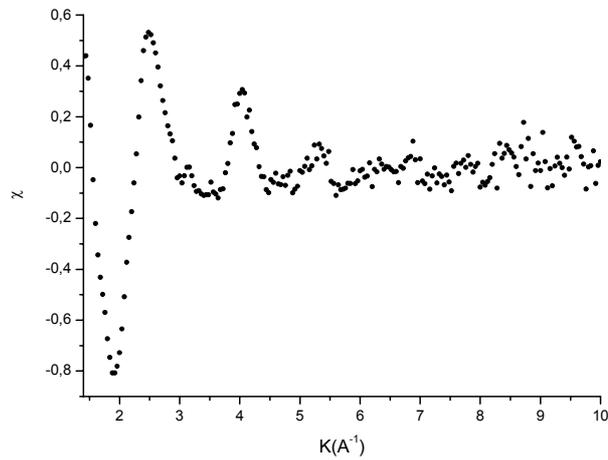


Figure 15 : signal EXAFS extrait

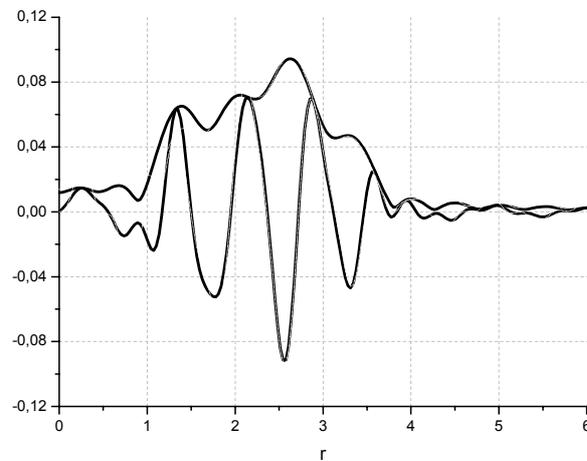


Figure 16 : fonction radiale obtenue par transformée de Fourier du signal EXAFS de l'akaganeite au seuil K du chlore.

simulation du signal

Les paramètres de structure (N le nombre de voisins, R la distance absorbeur voisins et le facteur de Debye Waller), sont obtenus utilisant l'expression de $\chi(k)$ et les paramètres atomiques $A_j(k)$, $\Phi_{i,j}(k)$ calculés à partir du système modèle. Le but étant, pour l'akaganeite, de vérifier que la structure locale du composé synthétisé correspond bien aux données de la littérature, et de comprendre l'évolution du chlore au cours de lavages successifs. L'analyse a consisté à comparer les résultats expérimentaux (spectres EXAFS et FFT) avec des spectres théoriques basés sur des structures cristallines connues (données présentées au chapitre de 1 de Post et al., 2003 et de Ståhl et al., 2003). Dans cet affinement, les données structurales (distances et nombre de voisins) sont déterminées, et seuls restent à ajuster les termes de désordre (non calculables correctement) et d'éventuelles contributions supplémentaires par rapport à la structure théorique, dues par exemple à la méthode de préparation.

Réalisation du modèle cristallin de l'akaganeite

L'édition du cristal a été effectuée avec le logiciel Crystal Maker en donnant les paramètres structuraux (paramètre de maille et coordonnées atomiques). Pour ce faire, les valeurs publiées par Ståhl et al. ont été utilisées (Ståhl et al., 2003). Par la suite, un agrégat est défini autour de l'atome central choisi (fer ou chlore), sa taille étant limitée à 5 Å. Puis un fichier qui génère les distances à l'atome central est créé et utilisé dans le code Feff qui calcule l'EXAFS dans un formalisme de diffusion multiple. Le code Feffit détermine ensuite les paramètres ajustables.

4.3.3. Dispositifs expérimentaux sous faisceaux de rayons X

a/ Dispositif expérimental de diffraction des rayons X haute résolution

Des études structurales précises sur les poudres d'akaganeite, afin d'évaluer l'effet de la teneur en chlore sur la structure du composé (voir chapitre III), ont été réalisées avec la technique de diffraction sur poudre sur la ligne BM2-D2AM (pour Diffraction et Diffusion Anomale Multi longueurs d'onde). Ces expériences ont nécessité l'utilisation d'une géométrie haute résolution pour obtenir des profils de raies très bien définis afin de faire des affinements de structure. Les acquisitions ont été réalisées grâce à un diffractomètre 7 cercles à une énergie de 17,9122 keV, ($\lambda = 0,6922$ nm). Un monochromateur Si(111) à deux cristaux est utilisé et positionné entre des miroirs cylindriques de manière à obtenir un macro faisceau focalisé en un spot de l'ordre de 0,3 mm x 1 mm, sur l'échantillon analysé. Le schéma de la ligne est présenté sur la figure 17.

Réaliser un affinement de structure par la méthode de Rietveld nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité. Il est préférable d'avoir un produit monophasé pour éviter la superposition des raies de diffraction avec les raies de phases parasites. De plus les cristallites doivent être homogènes et d'une taille faible, ce qui est résolu en passant par exemple la poudre au tamis. La surface de l'échantillon analysé doit éviter les orientations préférentielles, pour ce faire, pendant la mesure, l'échantillon placé en capillaire peut opérer une rotation sur lui-même, ce qui améliore la statistique de répartition des cristallites.

b/ Dispositifs expérimentaux de micro diffraction des Rayons X**Une microsonde photonique de laboratoire : l'anode tournante du LPS**

Le générateur de Rayons X se compose d'une enceinte sous vide dans laquelle sont placés une anode (la cible) et un filament. En faisant passer un courant dans le filament, des électrons sont produit par effet Joule et sont fortement accélérés par une différence de potentiel (quelques dizaines de kilovolts) appliqués entre le filament et la cible. L'interaction, entre les électrons et la cible, produit les Rayons X dont l'énergie est caractéristique de l'élément constituant la cible. Dans le cas présent, l'anode au Molybdène permet une énergie principale des photons d'environ 17,5 keV. Un capillaire guide d'onde permet de focaliser le faisceau de photons. Par ce montage, la taille du faisceau est de dimension $11 \times 11 \mu\text{m}^2$ au niveau du capillaire, tandis qu'au niveau de l'échantillon, le profil du microfaisceau obtenu est visible sur la figure 18. La figure 19 présente l'environnement échantillon. Les paramètres du montage sont les suivants :

angle de sortie du capillaire	1-2°	distance capillaire/échantillon.	3 mm
angle capillaire/détecteur	90°	distance échantillon/ détecteur Si(Li)	15 mm
angle échantillon/détecteur	45°	distance échantillon/Image Plate	93 mm

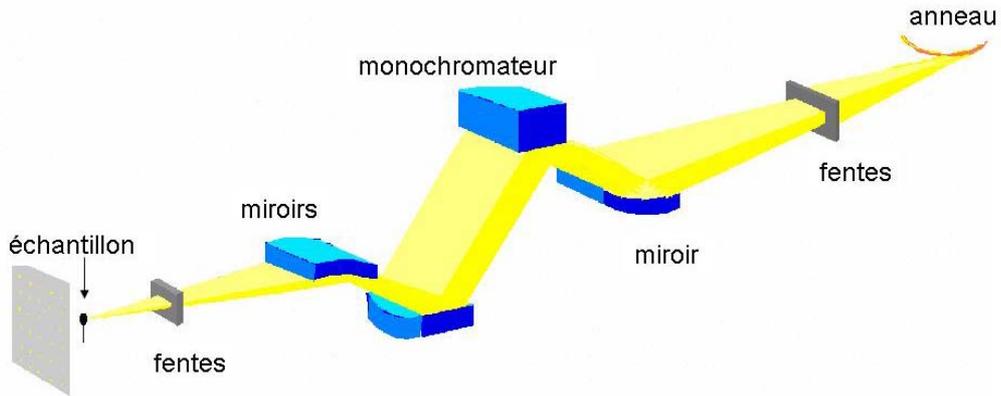


Figure 17 : schéma et photo du montage expérimental de diffraction des rayons X haute résolution de la ligne D2AM BM2, ESRF

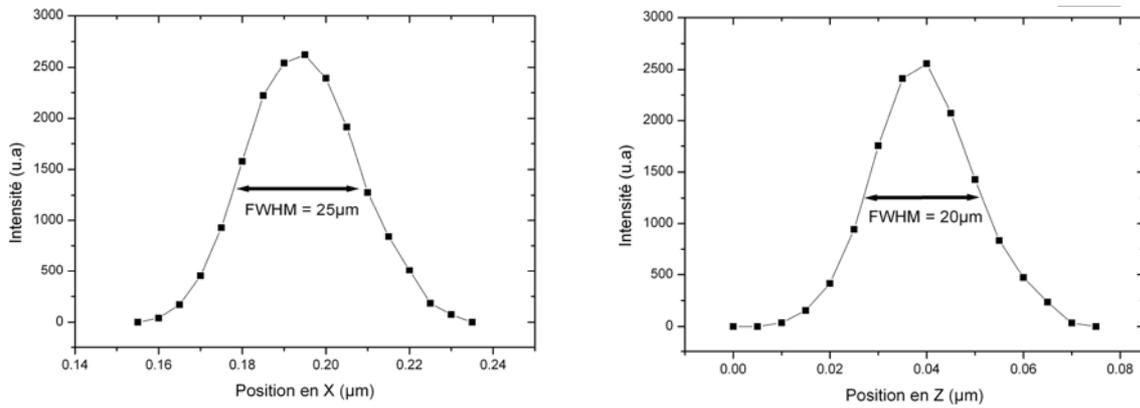


Figure 18 : profil du microfaisceau

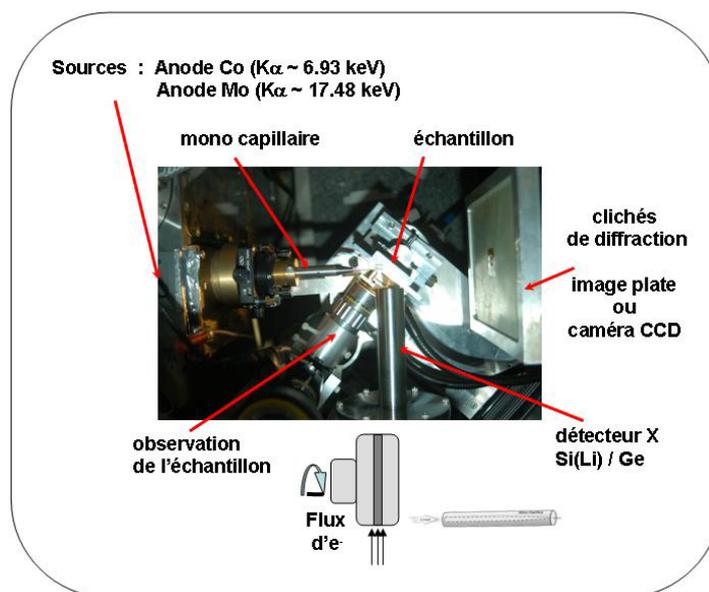


Figure 19 : station expérimentale, environnement échantillon sur la microsonde photonique du LPS

D15 beamline, DCI, LURE

Les expériences de micro diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron ont été réalisées au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) sur la ligne de lumière D15 de l'anneau DCI (Chevallier et al., 1996). Le schéma de la ligne de lumière D15 est présenté sur la figure 20.

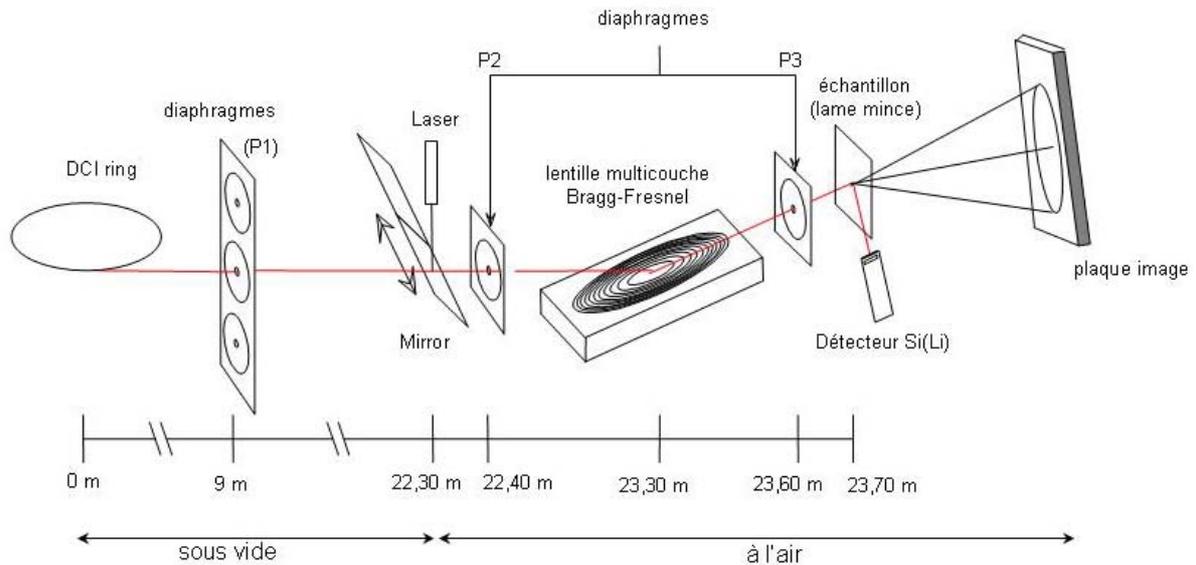


Figure 20 : schéma du montage expérimental de micro diffraction des rayons X de la ligne D15, (DCI, LURE)

Le faisceau blanc délivré par l'anneau DCI est focalisé et monochromatisé par une Lentille Multicouche de Bragg Fresnel (LMBF) constituée de miroirs préparés par des dépôts alternatifs de deux matériaux : carbone/tungstène. L'optique focalisante diffractive LMBF associe la diffraction sur des zones de Fresnel, gravées dans le substrat de la multicouche, et la réflexion de Bragg. Du fait de la trop large taille du faisceau de photons issu de l'anneau, il est nécessaire de placer un diaphragme (p1) intermédiaire qui joue le rôle de source pour le système focalisant. Selon la taille de ce diaphragme (50, 100, 400 μm) il est possible d'adapter le point focal pour obtenir un faisceau de diamètre de 3 à 20 μm . Un second diaphragme (P2) de 200 μm de diamètre est installé juste avant la lentille afin d'éliminer en partie les photons diffusés. Pour éliminer complètement le faisceau diffus et couper l'ordre zéro non diffracté de la LMBF, un autre diaphragme (P3) de 50 μm de diamètre est positionné après la lentille. Par ce montage, des photons d'énergie de 14 keV ($\lambda = 0.08857 \text{ nm}$) sont sélectionnés et focalisés en un faisceau de dimension de l'ordre de 20 x 20 μm^2 .

La calibration de la distance échantillon-détecteur est obtenue avec un capillaire contenant une poudre de Si. L'incertitude portant sur cette distance d peut être déduite de la dérivation de la loi de Bragg :

$$\Delta d/d = \Delta \lambda/\lambda + \Delta \theta \cotan \theta.$$

La bande passante du système optique contribue par une erreur de 2 % sur la longueur d'onde. De plus, le programme d'intégration circulaire opère avec un pas de $0,04^\circ$ pour un détecteur placé à 10mm de l'échantillon, ce qui induit une erreur angulaire de $0,01^\circ$. L'incertitude portant sur d est donc de l'ordre de :

$$\Delta d/d = 0,04 + 0,01 \cotan \theta$$

Les rayons X diffractés sont collectés en transmission par un détecteur 2D de type 'image plate' (FUJI). Celui-ci est placé environ 10 cm derrière l'échantillon. Le temps d'exposition pour chaque spectre est de 30 minutes. L'image acquise par l'image plate est numérisée avec un scanner MOLECULAR DYNAMIC (taille de pixel: $100 \times 100 \mu\text{m}^2$). Pour obtenir des fichiers donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction $I = f(\theta)$, exploitables par les programmes classiques de dépouillement, une intégration circulaire des cercles de diffraction est effectuée. Le programme employé est FIT2D (Hammersley et al., 1993 ; 1996) développé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Il calcule pour chaque cercle de rayon correspondant à un angle donné, l'intensité moyenne sur le cercle. La figure 21 présente un diffractogramme contenant plusieurs anneaux de diffraction et le spectre associé obtenu après intégration circulaire des cercles de diffraction. Chaque pic visible sur le spectre correspond à un plan de diffraction. L'identification des phases consiste à comparer le diagramme de l'échantillon inconnu à ceux des matériaux de référence répertoriés. Les spectres sont comparés avec les fichiers de la base de donnée JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards édité par l'International Center for Diffraction Data) en utilisant le programme Diffrac+.

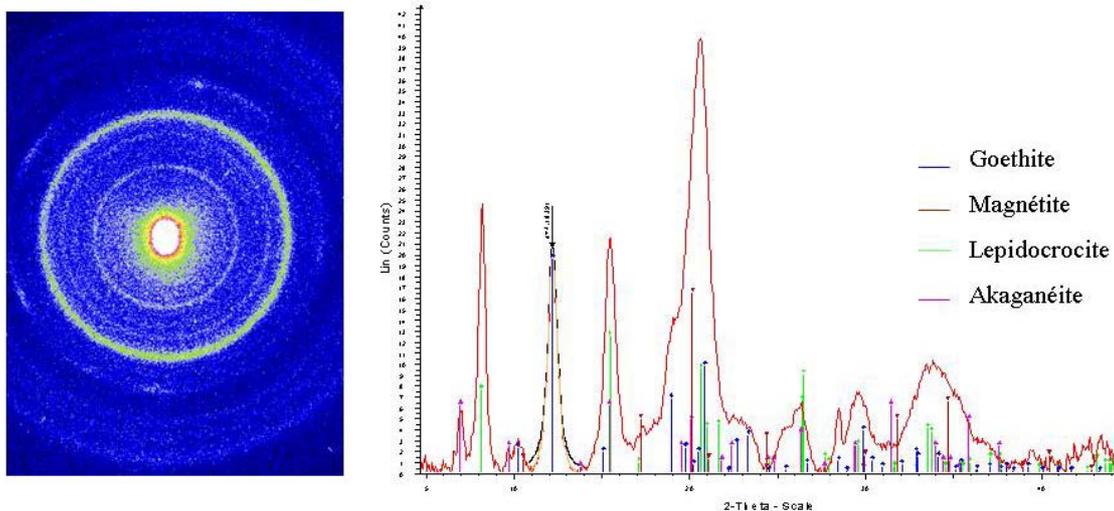


Figure 21 : diffractogramme 2D et spectre de diffraction des rayons X associé obtenu après intégration circulaire. Les traits verticaux représentent les intensités obtenues théoriquement avec un spectre de poudre de la même phase.

Pour les expériences de μ XRD, les échantillons sont analysés en transmission ce qui nécessite qu'ils soient suffisamment fins. Les lames minces sont réalisées à partir des coupes transversales d'échantillon. L'épaisseur de la lame représente un compromis entre la transmission (qui doit être maximale pour un bon rapport signal / Bruit) et la facilité de manipulation de l'échantillon.

Dans le cas des produits de corrosion du fer, la magnétite est la phase la plus dense susceptible d'être trouvée, c'est donc cet élément qui va limiter la transmission du faisceau. Pour avoir la meilleure transmission, en tenant compte de contraintes manuelles et techniques, et pour un faisceau incident d'énergie de l'ordre de 14 keV, l'épaisseur optimale de la lame mince est de l'ordre de 50 μ m. Pour ce faire, sur une lame de verre préalablement chauffée, l'échantillon est collé à l'aide d'un baume insoluble dans l'éthanol. Puis l'échantillon est aminci sur l'autre face jusqu'à obtenir l'épaisseur nécessaire. L'ensemble, constitué de la lame et de la section amincie et polie, est collé sur du scotch kapton transparent aux rayons X. Enfin, le tout est placé dans un bain d'acétone afin de décoller la lame de verre par dissolution du baume.

c/ Dispositif expérimentaux pour les analyses (μ)XANES et (μ)EXAFS au seuil K du fer et du chlore.

Les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X nécessitent une source de rayonnements intense. Les différentes expérimentations d'absorption X ont été réalisées sous rayonnement synchrotron sur les lignes ID21, à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France) et LUCIA (Line for Ultimate Characterisation by Imaging and Absorption) à SLS (Swiss Light Source, Villigen, Suisse).

La source de rayonnement est polychromatique. Or pour l'acquisition d'un spectre autour d'un seuil d'absorption choisi, l'énergie des photons incidents sur l'échantillon doit varier et être monochromatique. Dans le dispositif expérimental, le monochromateur, en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau sur une famille de plans réticulaires du cristal, sert à sélectionner la longueur d'onde du faisceau incident et donc son énergie. Les balayages en énergie sont assurés par rotation simultanée de deux cristaux. Selon les besoins des expériences, des cristaux Si[220] ou Si[111] ont été utilisés. La position de l'échantillon est ajustée grâce à un microscope optique permettant ainsi de voir correctement les régions d'intérêts dans les produits de corrosion. Une contrainte est la concentration de l'absorbeur au point d'impact du faisceau. Si celle-ci est trop forte, les phénomènes de réabsorption minimisent l'intensité réelle du flux. Un système de détection permet de mesurer l'intensité du faisceau I_0 avant l'échantillon ainsi que celle du faisceau transmis ou de fluorescence. Le type de détection utilisé dans le cadre de cette étude est le mode fluorescence. La résolution en énergie nécessaire pour exploiter toutes les données de la structure fine du spectre d'absorption doit être idéalement de l'ordre de 1,4 eV au seuil K du fer. Dans le cas présent, la résolution spectrale pour une énergie de 7112 eV est de $\Delta E/E = 10^{-4}$ soit $\Delta E = 1,1$ eV.

Ligne de lumière ID21, ESRF

Pour les expériences XANES réalisées à l'ESRF, le courant de faisceau disponible est de 200 mA (courant max) et l'énergie de 6,03 GeV. La ligne de lumière ID21 est dédiée à la micro spectroscopie et microscopie dans la gamme d'énergie 2-7 keV, la figure 22 en présente le montage expérimental (Susini et al., 2002). Le faisceau monochromatique est focalisé en un spot de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ par une lentille de Fresnel (flux 10^9 ph/s). Un détecteur HP (pour 'hyper pur') au Germanium (EDX) permet de collecter les spectres XANES au seuil K du fer (7,112keV).

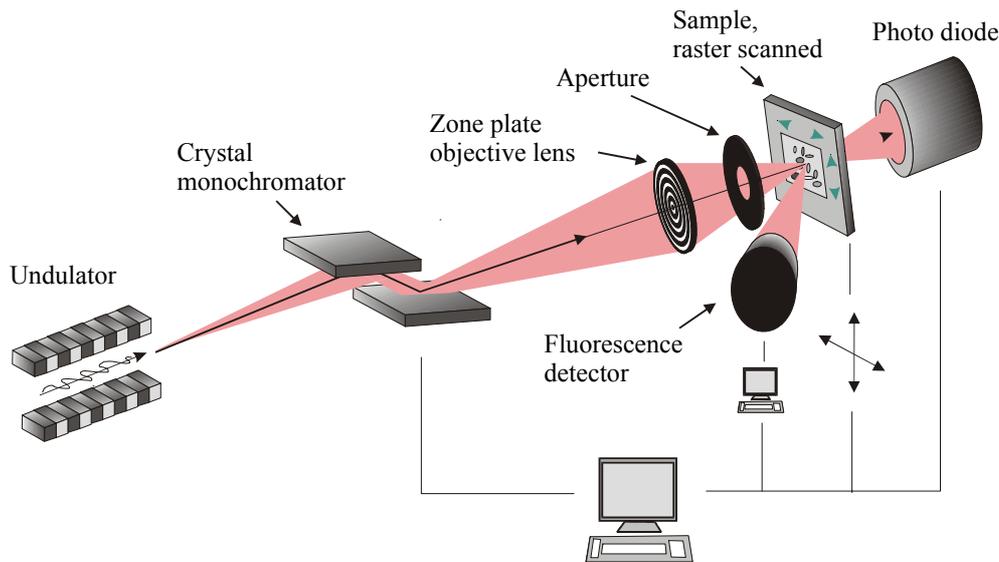


Figure 22 : schéma du montage expérimental d'absorption X de la ligne ID21, ESRF (J.Susini et al 2002)

Ligne de lumière LUCIA, SLS/SOLEIL

Pour les expériences EXAFS et XANES réalisées au SLS le courant de faisceau disponible est de 400 mA (courant Max) et l'énergie de 2,4 GeV. Le montage expérimental de la ligne de lumière LUCIA, Ligne Utilisée pour la Caractérisation par Imagerie et Absorption est présenté sur la figure 23 (flux 10^{11} ph/s). La chambre expérimentale, de dimensions: 400 mm ; \varnothing 300 mm, est maintenue sous vide. Le porte échantillon, de dimension $35 \times 25 \text{ mm}^2$, est monté sur une platine piézoélectrique permettant de faire des rotation et/ou translation. Deux microscopes optiques contribuent à ajuster la position de l'échantillon sous le faisceau. La détection de la fluorescence est faite par un monoélément de type "Silicon Drift Diode" (Roentec) d'une résolution énergétique d'environ 120 eV au seuil du fer.

LUCIA (X07M) Beamline Layout

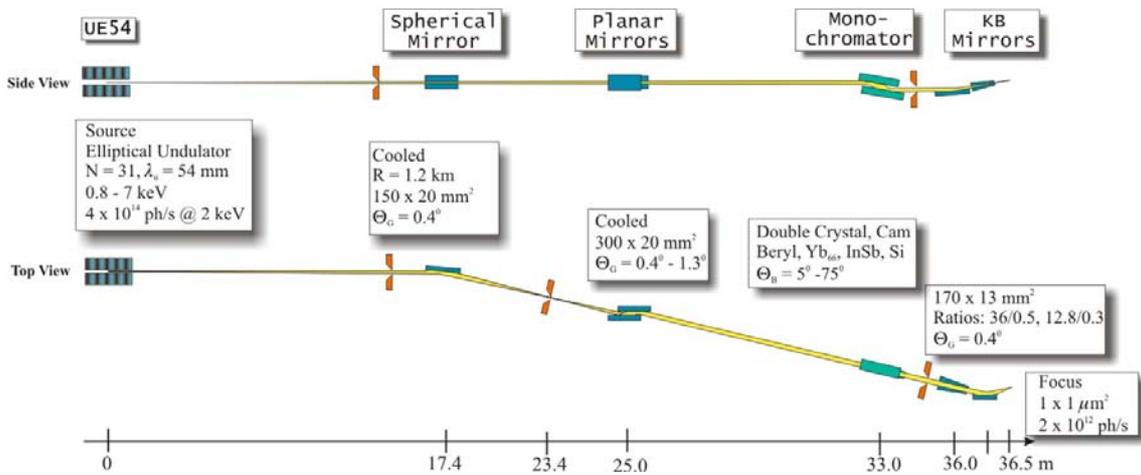


Figure 23 : schéma du montage expérimental d'absorption X de la ligne LUCIA, SLS/SOLEIL (Flanck et al 2005)

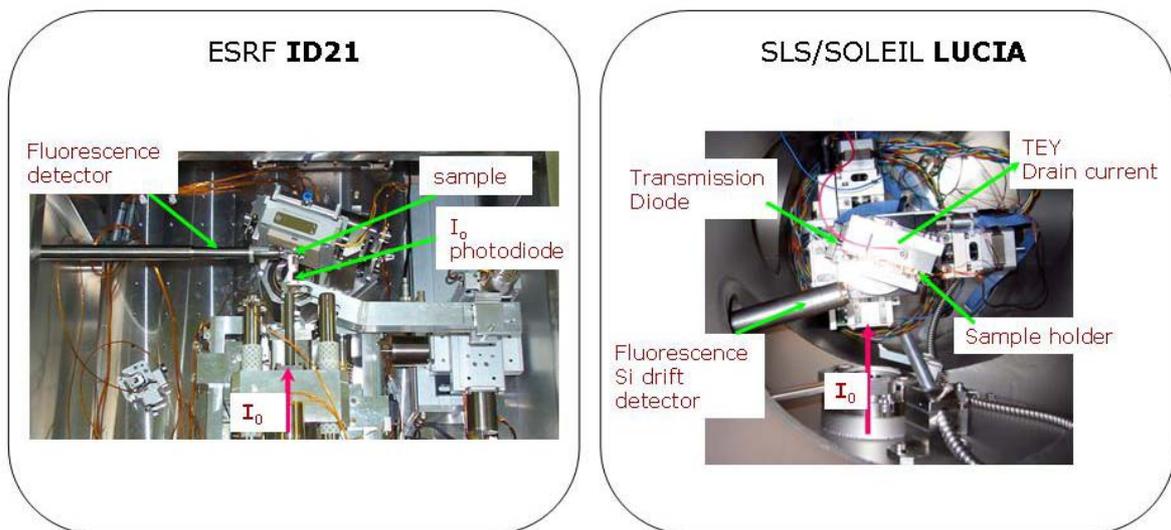


Figure 24 : environnement de l'échantillon au niveau des stations expérimentales des lignes de lumière a) ID21- ESRF, b) LUCIA - SLS/SOLEIL.

Les acquisitions de spectres d'absorption X ont été réalisées sur des poudres de références ainsi que sur les coupes transverses d'échantillons archéologiques, en mode macro, et micro faisceau respectivement. Les investigations μ XANES et μ EXAFS ont été réalisées afin de connaître la structure locale des produits de corrosion contenant des chlorures, sur les échantillons archéologiques ferreux. La méthode d'analyse consiste en un premier temps à définir précisément la répartition des deux éléments: Fe et Cl. Pour ce faire deux méthodes ont été employées. D'une part des cartographies acquises en mode fluorescence avec une excitation au delà du seuil K du fer permettent d'obtenir la répartition du chlore et du fer afin de délimiter précisément des régions d'intérêt. D'autre part, la réalisation de profils en fluorescence simultanément pour les deux éléments, Fe et Cl, donne la variation de chlore et de fer suivant une ligne transverse des oxydes depuis le MT jusque vers l'interface M/CPD. Sur le profil ou la cartographie précédemment définie, une acquisition de pointés μ XANES et/ou μ EXAFS est effectuée en mode fluorescence au seuil K du fer et/ou au seuil K du chlore. Les spectres acquis couvrent les intervalles d'énergie indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1 : intervalles définis pour l'acquisition des spectres EXAFS

seuil K du fer	avant seuil	XANES	EXAFS	totalité
intervalles	[7050-7100 eV]	[7100-7170 eV]	[7170-7800 eV]	[7050-7800 eV]
pas	1 eV	0,2 eV	1 eV	
seuil K du chlore	avant seuil et XANES		EXAFS	totalité
intervalles	[2800-2850 eV]		[2850-3500 eV]	[2800-3500 eV]
pas	0,5 eV		1 eV	

II. Corpus d'échantillons

1. Contextes archéologiques

Les phénomènes de corrosion sont totalement liés au système formé par le métal et le milieu d'enfouissement. Il est donc nécessaire de présenter ici les caractéristiques de chaque site archéologique d'où proviennent les objets sélectionnés pour l'étude.

1.1. Présentation des sites archéologiques

Les objets sont fournis par quatre sites archéologiques présentant des sols de natures différentes et dont les datations s'échelonnent du XII^{ème} au XVI^{ème} siècle après JC. Ces sites ont été choisis du fait de la facilité de prélèvement du système complet représenté par l'objet métallique entouré du sol adhérent. De plus, des produits de corrosion chlorés avaient déjà été identifiés sur certains objets provenant de ces sites (Neff, 2003 ; Vega, 2004). Le tableau 1 et la figure 25 indiquent les localisations et les datations pour chacun des sites.

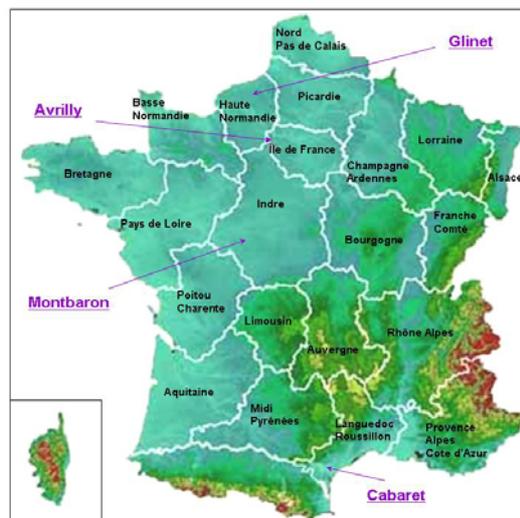


Figure 25 : localisation des sites archéologiques dont sont issus les objets de l'étude

Tableau 2 : présentation des sites archéologiques ; pour chaque site est donné le type, le lieu et la datation

sites archéologiques		localisation	datation
Ville d'Avrilly	zone artisanale, foyer	Eure et Loir	15 ^{ème} siècle
Las Tours, village castral de Cabaret	atelier de la forge du village	Aude	12-13 ^{ème} siècle
Glinet	ancienne forge sidérurgique	Seine Maritime	16 ^{ème} siècle
Montbaron, environs de la ville de Levroux	ancien village seigneurial	Indre et Loire	12-13 ^{ème} siècle

1.2. Textures des sols et analyses des eaux

Une étude des caractéristiques des sols a été préalablement menée pour chacun des sites (Neff, 2003 ; Vega, 2004). Ainsi le tableau 4 récapitule les résultats important en ce qui concerne le pH, la texture et la composition des sols.

Tableau 3 : paramètres caractéristiques des sols des sites : pH, texture et teneur en fer

site	pH	texture	teneur en Fe (%mas dosages EDS)
Avrilly	7,2	limon	2
Cabaret	8,3-8,5	sableux	
Montbaron	8-8,5	argileux	
Glinet	7-7,3	argileux sableux	26

Les analyses in situ de la composition de l'eau ont été réalisées sur le site de Glinet en utilisant un système de percolation (Vega, 2004). Ceci a principalement permis de mesurer les valeurs des paramètres tels que le pH, compris entre 7 et 8, la pression PCO_2 de l'ordre de 0,1 atm et l'alcalinité de l'ordre de 7 meq/L. De plus, des échantillons d'eau ont été prélevés et analysés par ICP-MS, les teneurs en fer dissous ont pu être ainsi déterminées, elles sont comprises entre 1 et 18 ppm. Enfin en ce qui concerne la capacité d'échange d'anions chlorures, elle a été mesurée de l'ordre de 3 à 20 ppm.

1.3. Présentation du corpus d'objets archéologiques en fer

Les quelques objets, ou fragments d'objets sélectionnés pour cette étude représentent un ensemble de 27 objets archéologiques issus de fouilles terrestres effectuées sur les quatre sites préalablement présentés. Ces objets sont de diverses natures : clous, pointes ou autres petites pièces métalliques mais tous sont ferreux, quelques uns sont présentés en exemple sur la figure 26. Sur le site d'Avrilly, les prélèvements des objets ont été réalisés en mai 2001. Dans le cas du site de Cabaret, les objets ont été sortis en août 2001, tandis que sur le site de Montbaron les prélèvements des objets ont été réalisés en août 2000. Enfin sur le site de Glinet, les objets ont été mis au jour durant plusieurs campagnes de fouilles de 1994, 1996, juillet 2003 et Juillet 2004. Le fait que les prélèvements soient échelonnés dans le temps devrait permettre de faire des comparaisons des produits de corrosion par rapport à la date de mise au jour.

Dans ce corpus, la majorité des échantillons proviennent du site archéologique de Glinet car il a été possible d'y réaliser récemment des prélèvements d'eau et de sol et les données nécessaires à l'évaluation de l'influence du milieu d'enfouissement sur l'altération de l'objet sont alors disponibles, notamment la teneur en fer et la capacité d'échange d'anions Cl^- ont été mesurés. Le tableau 4 présente l'ensemble de ces objets composant le corpus en précisant les noms, les sites de provenance, la datation, la date de mise au jour (date de fouilles archéologiques).

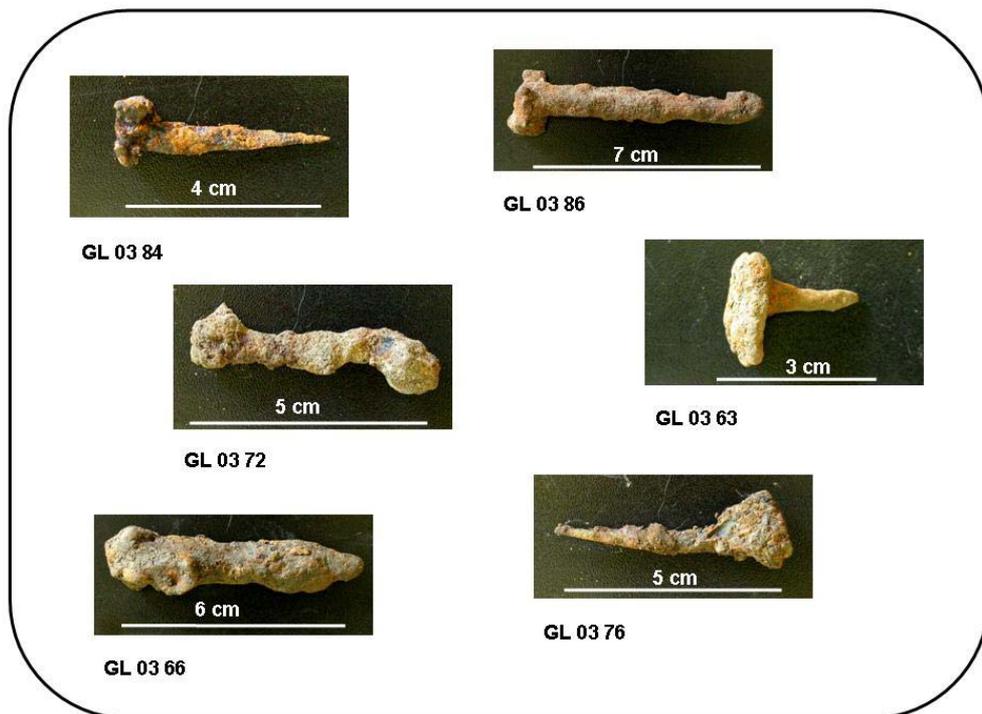


figure 26 : exemples d'objets archéologiques ferreux issus du site de Glinet (les sigles correspondent à : GL = Glinet, 03 = année 2003 de mise au jour des objets, puis n° d'enregistrement)

Tableau 4 : ensemble des objets du corpus. Le classement est présenté par site avec pour chacun la datation archéologique et la date de mise au jour des objets (date de fouilles archéologiques). Dans le cas des objets du site de Glinet, les objets sont rangés par ordre chronologique de mise au jour. De plus, est précisé le lieu de prélèvement sur le chantier.

site	datation	date de mise au jour	référence	milieux de prélèvement	description
Avrilly	15ème siècle	2001	AVRI 3 AVRI 21		objet informe clou
Cabaret	12-13ème siècle	2001	CAB 5 CAB 16		clou lopin de fer
Montbaron	12-13ème siècle	2000	MONT 5 MONT 6.2		tige tête de clou
Glinet	16ème siècle	1994	GL 94 102	soufflerie	barres de fer
			GL 94 103		
		1996	GL 96 135	soufflerie	barre d'acier plaque d'acier
			GL 96 303		
			GL 03 63		
		2003	GL 03 66	soufflerie	clou pointe clou
			GL 03 72		
			GL 03 76		
			GL 03 84		
			GL 03 86		
			GL 03 88		
			GL 03 86		
		2004	GL 03 88	massif du haut fourneau (Us 552, R25)	clou clou clou en fer
			GL 04 16		
			GL 04 53		
GL 04 69					
GL 04 71					
GL 04 76					
GL 04 79a					
GL 04 79b					
GL 04 90	fosse de la roue hydraulique (Us 528)	clou clou clou en fer			
GL 04 91					
GL 04 105					
GL 04 91	massif du haut fourneau (Us 801, Q23)	clou clou clou en fer			
GL 04 91					
GL 04 105					
GL 04 105	affinerie (Us 902)	barrette clou clou barrette			
GL 04 105					
GL 04 105					
GL 04 105	affinerie (Us 920)	pointe clou en fer pointe			
GL 04 105					
GL 04 105					
GL 04 105	affinerie (Us 935)	barrette pointe barrette			
GL 04 105					
GL 04 105					
GL 04 105	affinerie (Us 940)	clou clou clou			
GL 04 105					
GL 04 105					
GL 04 105	affinerie (Us 984, M13)	clou clou clou			
GL 04 105					
GL 04 105					
GL 04 105	affinerie (Us 984, M12)	clou clou clou			
GL 04 105					
GL 04 105					
GL 04 105	affinerie (Us 977, L13)	clou clou clou			
GL 04 105					
GL 04 105					
GL 04 105	affinerie (Us 977, M14)	clou clou clou			
GL 04 105					
GL 04 105					
GL 04 105	affinerie (Us 984, M13)	clou clou clou			
GL 04 105					
GL 04 105					
GL 04 105	affinerie (Us 969, O11)	clou clou clou			
GL 04 105					
GL 04 105					

2. Akaganeite de synthèse

La référence d'akaganeite est préparée sous forme de poudre selon les méthodes de synthèse issus de précédents travaux (Stahl et al, 2003 ; Cornell et Schwertmann, 2000).

2.1. Préparation : Synthèse de l'akaganeite

L'akaganeite est préparée par hydrolyse de cristaux de chlorure de fer III. La masse nécessaire pour obtenir une solution de concentration de 0,1M de chlorure de fer III est de $m = 48,6$ g de cristaux de $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ pour le becher de 1800 mL disponible. Le processus d'hydrolyse est amorcé par chauffage à 70°C par agitation de deux litres de la solution de FeCl_3 pendant 48 heures. Le récipient utilisé est un grand becher de 1800 mL, fermé à l'aide d'une feuille d'aluminium afin d'éviter l'évaporation de la solution. L'agitation permanente de la solution à l'aide d'un barreau magnétique permet de l'homogénéiser. Un thermostat contrôle en permanence la stabilité de la température. Le montage expérimental est présenté sur la figure 27. La valeur du pH varie entre 1 et 2 et un précipité de couleur orange se forme. Les particules étant très petites, la filtration est réalisée avec un papier filtre très fin (pores inférieurs à $1\mu\text{m}$). Enfin, le produit obtenu est séché à l'air ou en étuve à 40° . La quantité de poudre obtenue avec cette méthode de synthèse est d'environ 5 g.

2.2. Lavages

Afin d'évaluer l'influence de la teneur en chlore sur la structure et l'évolution de ce produit, la poudre initialement synthétisée est lavée plusieurs fois. La préparation de la poudre lavée consiste en une succession d'étapes de rinçage. Il s'agit d'un cycle durant lequel la poudre d'akaganeite est lavée à l'eau distillée puis, filtrée, séchée en étuve à 60°C . Ce cycle est répété jusqu'à extraction complète du chlore.



Figure 27 : photographie du montage expérimental utilisé pour réaliser la synthèse de l'akaganeite. a) solution initiale de chlorure ferrique, b) précipité orange d'akaganeite.

La description du corpus d'objets archéologiques et de composés de référence étant présentée, les résultats vont par la suite être amenés afin de mettre en évidence la morphologie, composition et structure des produits de corrosion chlorés.

Chapitre III

Résultats

I.	Etude de l'akaganeite et influence de la teneur en chlore	96
1.	Synthèse de l'akaganeite	96
2.	Influence de la variation du taux de chlore sur la structure de l'akaganeite	98
2.1.	Diffraction des rayons X	98
2.2.	Spectroscopie Raman	102
2.3.	Spectrométrie Mössbauer.....	109
2.4.	Spectroscopie d'absorption	116
2.4.1.	EXAFS au seuil du fer	116
2.4.2.	XANES au seuil du fer	119
2.4.3.	EXAFS au seuil du chlore.....	122
2.4.4.	XANES au seuil du chlore.....	125
2.4.5.	Synthèse des analyses d'absorption X.....	127
3.	Synthèse des analyses structurales	128
II.	Etude des échantillons archéologiques	133
1.	Les phases néoformées.....	133
1.1.	Description	133
1.2.	Caractérisation	133
2.	Les systèmes de corrosion	135
2.1.	Épaisseur des produits de corrosion.....	135
2.2.	Caractérisation des produits de corrosion non chlorés	136
3.	Morphologie et composition des produits de corrosion chlorés	138
4.	Identification structurale des phases chlorées.....	146
4.1.	Analyses structurales à l'échelle macroscopique	146
4.2.	Analyses structurales à l'échelle microscopique	147
4.2.1.	Micro diffraction des rayons X et micro spectroscopie Raman	147
4.2.2.	Spectroscopie d'absorption : μ XANES au seuil du fer	151
4.2.3.	Spectroscopie d'absorption : μ XANES au seuil du chlore	161
5.	Synthèse des analyses structurales	164

Chapitre III : Résultats

Comme cela a été présenté au premier chapitre, la caractérisation des produits de corrosion chlorés des fers anciens est indispensable pour déterminer leur mécanisme de formation et évaluer leur implication dans les problèmes de conservation et restauration. Le chapitre précédent a mis en place le protocole d'analyse appliqué à l'étude et décrit les techniques analytiques nécessaires pour répondre aux questions suscitées par le sujet. Les sites et objets constituant le corpus ont également été exposés. Dans ce troisième chapitre, la présentation des résultats est scindée en deux parties. Les questions soulevées à propos de la localisation du chlore dans l'akaganeite amène la première partie de ce chapitre à préciser l'influence de la teneur en chlore sur sa structure. Ceci se fera par l'étude de poudre synthétisée puis lavée pour obtenir différentes teneurs en chlore et observer l'effet de ce lavage. Pour cette partie de l'étude, différentes méthodes de caractérisation seront croisées afin d'obtenir des informations relatives à différents niveaux de la structure. La seconde partie présente les analyses effectuées sur le corpus d'échantillons archéologiques en fer corrodés dans les sols. Les caractérisations ont été menées sur des sections transverses de ces objets archéologiques en vue d'identifier l'épaisseur, la morphologie, la composition et la structure des phases constituant les couches de corrosion. La description des systèmes de corrosion observés conduira à établir une typologie.

I. Etude de l'akaganeite et influence de la teneur en chlore

Comme l'a évoqué le chapitre I, l'akaganeite est un oxyhydroxyde relativement représentatif des produits de corrosion formés en présence de chlore. Il est souvent considéré par les conservateurs comme responsable de la dégradation post fouilles des objets archéologiques ferreux, selon l'hypothèse qu'il puisse relâcher des ions chlorures. La composition de cette phase varie, en ce qui concerne sa teneur en chlore. C'est pourquoi il a paru essentiel d'évaluer l'influence de l'élément chlore sur la structure de l'akaganeite, afin de comprendre à terme le rôle du chlore dans les mécanismes de corrosion. Pour ce faire, une poudre d'akaganeite a été synthétisée puis lavée selon la méthode décrite au chapitre II, permettant ainsi d'obtenir des composés avec des teneurs en chlore différentes. Ces composés sont analysés précisément en utilisant les techniques développées au chapitre II.

1. Synthèse de l'akaganeite

La composition initiale de l'akaganeite synthétisée, en ce qui concerne le taux de chlore, est proportionnelle à la température et à la concentration en ions chlorure dans la solution de chlorure ferrique FeCl_3 utilisée pour la synthèse, suivant l'étude de D.G. Chambaere et E.D. Grave (Chambaere et Grave, 1984). Ainsi plus la concentration en ions Cl^- est importante dans la solution initiale, plus la concentration en chlore est forte dans le produit de synthèse. Dans le cas présent, le produit obtenu lors de la synthèse contient un taux relativement important, de l'ordre de 12 %mass de chlore, mesuré par EDS. Des lavages ont ensuite permis de faire varier cette teneur en chlore (voir chapitre II pour la méthode) et d'obtenir ainsi des composés avec des teneurs de l'ordre de ce qui peut être trouvé sur les échantillons archéologiques : variant entre 12 %mass et 4 %mass de chlore, comme indiqué dans le tableau 1a et la figure 1a.

En complément et pour vérifier la corrélation des résultats entre le chlore extrait lors des lavages et le chlore contenu dans la poudre, des mesures du taux de chlore des filtrats ont été réalisées par chromatographie ionique. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 1b. Tandis que la figure 1b représente la courbe du taux d'extraction du chlore en fonction du lavage. Il est ainsi mis en évidence que le taux de chlorure décroît très rapidement au premier lavage puis suit une décroissance linéaire. Les deux techniques donnent des résultats conformes.

Tableau 1: a) composition de l'ensemble des poudres lavées (analyses EDS), les valeurs sont données en pourcentage massique (%mass) ; b) composition des filtrats pour l'ensemble des poudres lavées (chromatographie ionique)

a)

nom	O	Cl	Fe	Fe/Cl
aka 0	25	12,0	63	5,2
aka 1	25	10,0	65	6,5
aka 2	23	9,5	67	7,0
aka 3	22	9,0	69	7,6
aka 4	22	8,5	69	8,1
aka 5	26	7,5	66	8,8
aka 6	27	7,0	65	9,4
aka 7	26	6,0	67	11,3
aka 8	25	5,5	69	12,5
aka 9	25	4,5	70	15,5

b)

nom	[Cl ⁻] (ppm)	[Cl ⁻] (ppm) cumulé
aka 0	12,90	12.9
aka 1	7,74	20.64
aka 2	5,57	26.21
aka 3	4,75	30.96
aka 4	5,80	36.76
aka 5	5,46	42.22
aka 6	5,11	47.33
aka 7	5,49	52.82

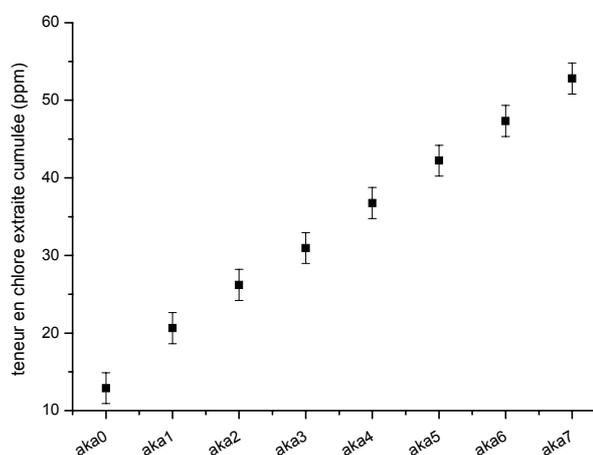
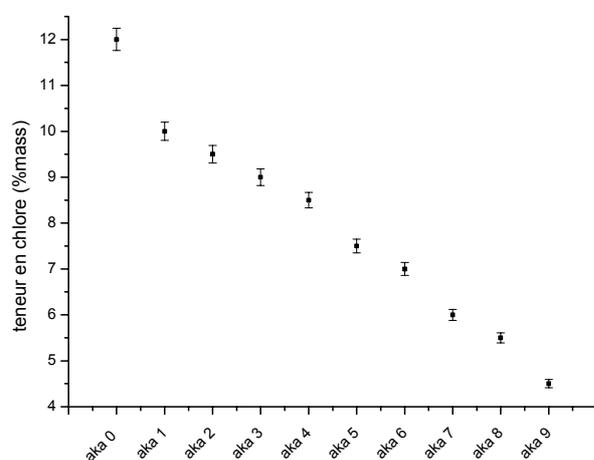


Figure 1 : a) représentation des teneurs en chlore des akaganeite synthétisées (mesures EDS) ; b) courbe représentant la quantité de chlore extraite de l'akaganeite synthétisée lors des lavages (chromatographie ionique), normalisé à 1g de poudre dans 1L

2. Influence de la variation du taux de chlore sur la structure de l'akaganeite

Dans l'optique de connaître et comprendre l'influence de variation de la teneur en chlore sur la structure de l'akaganeite, différentes analyses ont été effectuées en utilisant des techniques complémentaires présentées au chapitre II. Les résultats sont présentés pour chacune des techniques, dans l'ordre suivant : la diffraction des rayons X haute résolution sous rayonnement synchrotron, la spectroscopie Raman, la spectrométrie Mössbauer et la spectroscopie d'absorption X.

2.1. Diffraction des rayons X

En vue d'investigations sur la structure de l'akaganeite, des expérimentations de diffraction en géométrie haute résolution ont été menées sur la ligne D2AM à l'ESRF (voir chapitre II). Une vérification de la structure de la phase synthétisée a d'abord été effectuée. Puis des acquisitions longues pour les poudres à teneur en chlore variables ont été réalisées.

Dans un premier temps, des acquisitions ont été effectuées sur le domaine en 2θ de 4° à 60° , pour quatre poudres d'akaganeite possédant différentes teneurs en chlore : aka0, aka3, aka6 et aka9, contenant respectivement 12 %mass, 9 %mass, 7 %mass et 4,5 %mass de chlore. Une observation importante est faite : les raies de diffraction se déplacent vers les plus haut angles lorsque la teneur en chlore diminue (figure 2). Aussi, pour confirmer cette tendance les premières données ont été complétées dans un second temps par des acquisitions sur un domaine d'intérêt en 2θ de 22° à 30° pour trois autres poudres : aka1, aka4 et aka7 contenant respectivement 10 %mass, 8,5 %mass et 6 %mass. Le tableau 2 résume les domaines de ces différentes acquisitions.

Tableau 2 : DRX haute résolution, $\lambda = 0,6922$ nm, acquisitions effectuées sur les poudres d'akaganeite

poudre analysée	teneur en chlore (%mass)	domaine angulaire du diffractogramme	
aka0	12	$4^\circ - 60^\circ$	
aka1	10		$22^\circ - 30^\circ$
aka3	9	$4^\circ - 60^\circ$	
aka4	8,5		$22^\circ - 30^\circ$
aka6	7	$4^\circ - 60^\circ$	
aka7	6		$22^\circ - 30^\circ$
aka9	4,5	$4^\circ - 60^\circ$	

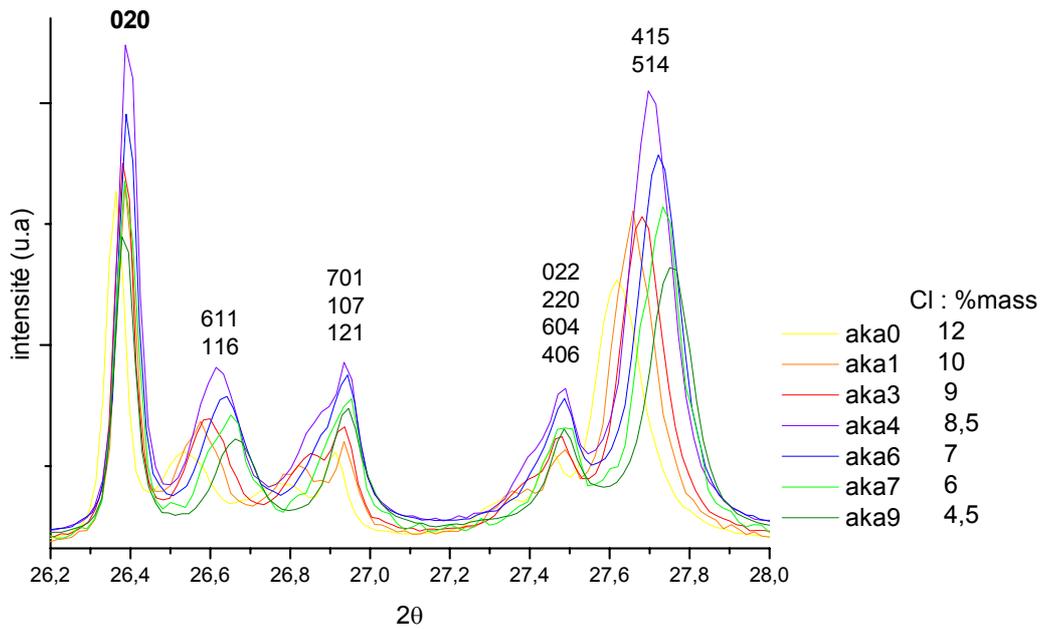


Figure 2 : DRX haute résolution, $\lambda = 0,6922$ nm, domaine du spectre où sont nettement observées les variations des position angulaires des raies de diffraction en fonction de la teneur en chlore

- Variation des paramètres de maille

Sur la figure 2 sont présentés les diffractogrammes obtenus dans la région en 2θ de 22° à 30° . Ils montrent une évolution représentative d'un changement structural : lorsque la teneur en chlore diminue, les raies de diffraction se déplacent vers les plus hautes valeurs en 2θ . Les différentes raies indexées qui se déplacent font intervenir des combinaisons des trois paramètres de maille a, b et c. Seule la raie 020 située à 26° sur le domaine angulaire en 2θ ne bouge pas. Or cette raie est caractéristique du paramètre de maille b, montrant ainsi qu'il ne varie pas quelle que soit la poudre d'akaganeite analysée alors que les paramètres a et c augmentent avec la teneur en chlore.

Afin d'évaluer les variations des paramètres cristallins de la structure en rapport avec la variation de la teneur en chlore, un affinement de Rietveld a été effectué pour les quatre diffractogrammes obtenus dans le domaine angulaire complet en 2θ (4° - 60°), en utilisant l'hypothèse structurale proposée par Ståhl (Ståhl et al., 2003) (voir chapitre I). Ces diffractogrammes et affinements sont présentés en annexe 2.

Le chlore de structure, situé dans les canaux, est localisé sur un site dont le facteur d'occupation est fixé à 0,3. Une approximation est donc utilisée puisque en réalité la teneur en chlore diminue dans les poudres analysées, mais en première approche, l'étude se restreint à l'observation des paramètres de maille (a, b, c et β). L'objectif étant seulement de quantifier leur variation en fixant le taux d'occupation du site du chlore et les positions atomiques et de comprendre ainsi l'influence du chlore dans cette structure.

L'affinement des spectres complets (incluant un domaine en 2θ supérieur à 60°) n'a pas été possible. En effet, des problèmes au niveau des analyses de profils de raies n'ont pas permis en particulier d'affiner la position atomique et le taux d'occupation du site du chlore. Ces difficultés rencontrées lors de l'affinement sont liées à la morphologie spécifique des cristallites d'akaganeite, sous forme de bâtonnets (voir annexe n°1 p223, concernant les compléments sur l'oxyhydroxyde akaganeite), qui induit une déformation des profils de raies. Celles-ci deviennent évasées à la base, augmentant ainsi la forme lorentzienne des raies. La variation possible de la position atomique et du taux d'occupation du site du chlore ne peut donc pas être déterminée ici tant que cette forme de raie n'est pas déterminée. Du fait que ces paramètres de forme de raies ne sont pas établis, ceci explique que les facteurs de corrélation soient encore assez élevés. Dans de futurs travaux, un travail d'affinement de plus haute précision prenant en compte ces paramètres sera effectué.

Les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau 3 et la figure 3 représente la variation des valeurs des paramètres a et c en fonction de la teneur en chlore. Des décalages de $0,06 \text{ \AA}$ et $0,05 \text{ \AA}$ sont observés pour les paramètres a et c respectivement entre aka0 (Cl : 12%mass) et aka9 (Cl : 4,5%mass) alors que les paramètres b et β ne varient pas.

Tableau 3 : DRX haute résolution, valeurs des affinements de Rietveld

	aka0 (Cl : 12%mass)	aka3 (Cl : 9%mass)	aka6 (Cl : 7%mass)	aka9 (Cl : 4,5%mass)	incertitude
a (Å)	10,569	10,539	10,522	10,508	± 0.001
b(Å)	3,0304	3,0287	3,0281	3,0289	± 0.0001
c(Å)	10,529	10,507	10,491	10,479	± 0.001
β (°)	90,15	90,11	90,11	90,10	± 0.01
R_{bragg} (%)	17	16	16	18	
R_p (%)	25	23	22	25	
R_{wp} (%)	24	23	22	24	

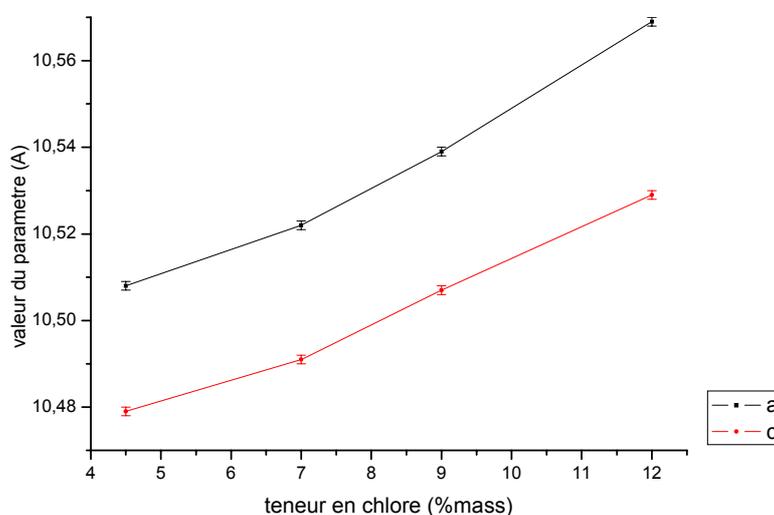


Figure 3 : DRX haute résolution, représentation de la variation des paramètres a et c en fonction de la teneur en chlore

Quelques observations supplémentaires pouvant être faites sur les données DRX concernent la périodicité du chlore dans les canaux ainsi que les effets de texture influençant les intensités relatives des raies. Il apparaîtrait des raies de sur-structure, s'il existait une périodicité au sein des canaux de la structure. Or la comparaison des spectres obtenus pour les poudres avec différentes teneurs en chlore n'indique la présence d'aucune raie de sur structure. Le chlore présent dans les canaux, n'influe donc pas de manière ordonnée sur la structure, sa répartition est aléatoire. De plus, dans le domaine à bas 2θ , une bosse de diffusion est observée, signature d'un certain désordre dans la structure, représentatif de la distribution aléatoire du chlore dans les sites des tunnels. Pour évaluer si il existe une corrélation entre les intensités relatives des raies avec la teneur en chlore il faut être sûr de s'être affranchi de toute possibilité d'effets de texturation. Il était préférable dans cette première approche d'affinement de structure de ne pas faire d'observation et interprétation évoquant les différences d'intensité relative.

Bilan sur l'analyse DRX haute résolution

Les analyses par diffraction des rayons X haute résolution permettent de conclure qu'il y a une modification de la structure. Plus particulièrement, la variation des paramètres de maille a et c implique une augmentation de la maille dans ces mêmes directions, ce qui correspond à l'élargissement du tunnel. Cette modification est corrélée avec l'augmentation de la quantité de chlore, ce qui peut être interprété par le fait que les tunnels contiennent de plus en plus de chlore. Cependant si cet effet est visible pour toutes les teneurs, il reste relativement petit. De plus, aucune raie de sur structure n'apparaît dans les spectres de diffraction des rayons X, ce qui indique qu'il n'existe aucune périodicité : chlore est réparti aléatoirement dans les canaux de la structure, et surtout qu'il est relâché aléatoirement lors des lavages.

2.2. Spectroscopie Raman

Ce paragraphe s'intéresse aux résultats d'analyses obtenus par spectroscopie Raman acquis pour chacune des poudres d'akaganeite contenant les différents teneurs en chlore de aka0 (Cl : 12%mass) à aka9 (Cl : 4,5%mass). Il se découpe en deux parties selon les régions d'intérêt du spectre Raman pour les composés oxydés du fer. C'est à dire une première région de 100 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} et une seconde région de 3000 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations des liaisons dépendantes du fer et des groupes hydroxyles.

a/ Région de 100 à 1800 cm^{-1}

Les spectres Raman des poudres d'akaganeite, aka0 (Cl : 12%mass) à aka9 (Cl : 4,5%mass), acquis dans la région des nombres d'ondes de 100 à 1800 cm^{-1} sont présentés sur la figure 4. Les différents spectres sont en très bon accord avec les données de la littérature (tableau 4). Cette région, qui correspond aux vibrations des liaisons Fe–O, O–Fe–O et Fe–O–H du composé a été étudiée de manière à évaluer les effets de la présence du chlore en teneurs variables dans la structure cristalline.

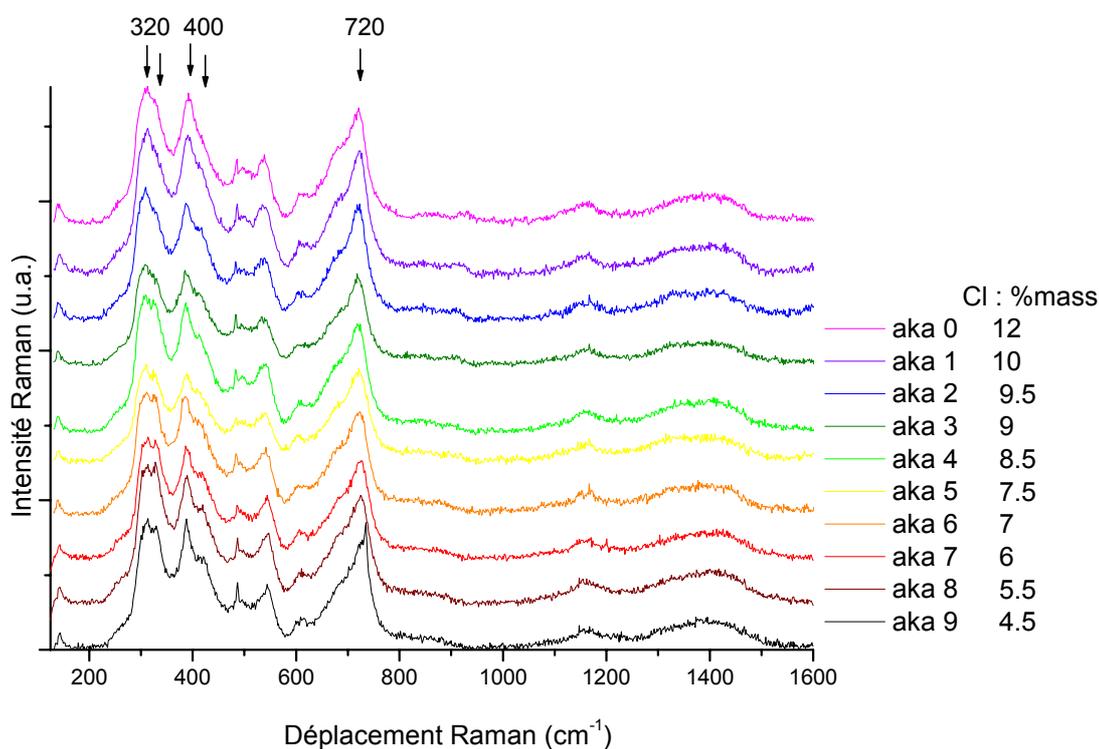


Figure 4 : spectres Raman obtenus sur les poudres d'akaganeite synthétisées et lavées ; Spectres acquis sur l'intervalle $[100 - 1800\text{ cm}^{-1}]$, objectif x50, puissance $75\text{ }\mu\text{W}$, temps d'acquisition 1200 s.

Tableau 4 : bandes Raman caractéristiques de l'akaganeite ; en gras : pic(s) le(s) plus intense(s)

	références bibliographiques ¹					étude présente
	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	
Déplacements Raman	330	310	310		314	310 – 320
	415	385 – 415	386	400	380	380 – 420
		480 – 535	497– 538		549	500 – 540
		615				610
		745	675 – 725	723	725	722

Pour quantifier les évolutions des pics, des décompositions de spectres ont été réalisées (voir méthodologie au chapitre II). L'objectif est d'obtenir un nombre minimum de bandes afin de décrire le spectre Raman et pouvoir ensuite quantifier les évolutions. Ainsi, dans l'intervalle de [200 à 800 cm^{-1}], ce traitement met en évidence que 10 bandes sont nécessaires pour simuler chacun des spectres. Leur largeur est de l'ordre de 40 cm^{-1} et le rapport Gaussien/Lorentzien est de l'ordre de 0,9. Un exemple de ce traitement, obtenu sur aka0 (Cl : 12%mass), est présenté sur la figure 5.

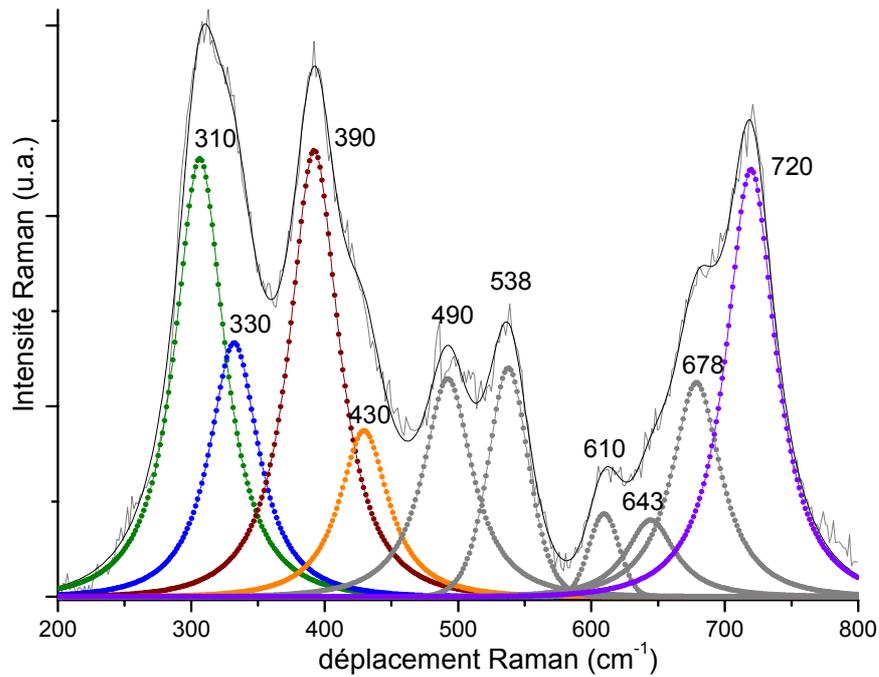


Figure 5 : spectroscopie Raman, décomposition du spectre de l'akaganeite aka0 (Cl : 12%mass)

¹ [1] : Nauer et al., 1985 ; [2] : Ohtsuka et al., 1986 ; [3] : Boucherit et al., 1989 ; [4] : Boucherit et al., 1991 ; [5] : Oh et al., 1998

Ainsi, l'analyse des spectres donne les contributions suivantes. Sur tous les spectres, les trois bandes principales se situent autour de 320 cm^{-1} , 400 cm^{-1} et 720 cm^{-1} . D'autres bandes moins intenses sont également visibles autour de 490 cm^{-1} , 540 cm^{-1} , et 610 cm^{-1} . Dans l'intervalle aux nombres d'onde supérieurs à 800 cm^{-1} , deux pics sont visibles à 930 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} . De plus, une très large bande couvre le spectre de 1300 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} . Les positions des contributions issues de ces décompositions sont reportées dans le tableau 5. Ceci permet de voir que les trois pics les plus intenses sont composés de deux bandes chacun. Celles-ci sont de mieux en mieux séparées avec la diminution de la teneur en chlore, c'est à dire de aka0 (Cl : 12 %mass) à aka9 (Cl : 4,5 %mass). C'est pourquoi la comparaison des spectres obtenus fait apparaître une évolution dans la forme des pics qui ont tendance à se dédoubler. Ainsi, il apparaît pour les deux premiers pics les plus intenses (320 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) les doubles positions notées 310 cm^{-1} et 330 cm^{-1} pour le premier, 390 cm^{-1} et 430 cm^{-1} pour le second. Tandis que le dernier pic (720 cm^{-1}) présente un épaulement sur sa gauche, à 680 cm^{-1} qui diminue. Enfin pour obtenir un meilleur ajustement des spectres, il est nécessaire d'ajouter une petite contribution au dernier pic, autour de 640 cm^{-1} .

Les différences observées entre les spectres sont donc principalement dues aux différences d'intensité relative entre les deux bandes qui constituent les deux premiers massifs (320 cm^{-1} et 400 cm^{-1}). Ces intensités relatives ont été comparées pour chaque bande à la totalité du massif. Les graphiques de la figure 6 représentent d'une part les intensités relatives des bandes 1 (305 cm^{-1}) et 2 (330 cm^{-1}) contribuant au premier massif (320 cm^{-1}) et d'autre part les intensités relatives des bandes 3 (390 cm^{-1}) et 4 (430 cm^{-1}) contribuant au second massif (400 cm^{-1}). Il est ainsi mis en évidence que si pour les premières poudres d'akaganeite (Cl : 12 à 9%mass) les contributions 1 et 3 sont plus importantes comparativement à 2 et 4, au contraire pour les poudres à moindre teneur en chlore (Cl : 7 à 4,5 %mass) les écarts sont moindres entre 1 et 2 d'une part et entre 3 et 4 d'autre part. Les contributions des bandes 2 et 4 augmentent donc avec la diminution du taux de chlore.

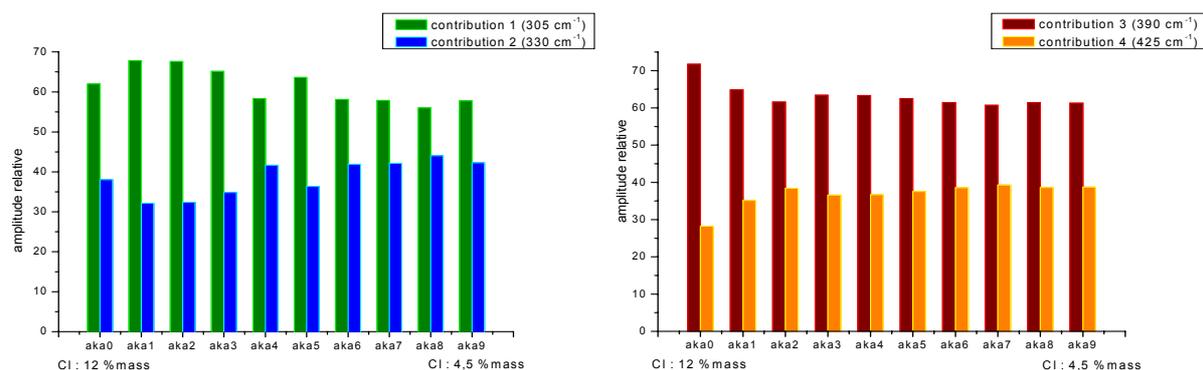


Figure 6 : spectroscopie Raman, graphiques représentatifs des intensités relatives des contributions aux pics les plus intenses du spectre Raman de l'akaganeite. a) pic 1, contribution des bandes à 310 cm^{-1} et 330 cm^{-1} , b) pic 2, contribution des bandes à 390 cm^{-1} et 430 cm^{-1} .

La variation du taux de chlore influence les vibrations de la phase cristallisée en agissant sur les liaisons des octaèdres : Fe–O, Fe–O–H, O–Fe–O. Or dans la structure de l'akaganeite, le chlore dit des canaux forme des liaisons hydrogènes avec les groupes hydroxyles des octaèdres. Cette variation observée sur les pics pourrait donc correspondre à une variation du chlore à l'intérieur même de la structure, dans les canaux, qui se rapproche des octaèdres.

Tableau 5 : positions des raies Raman obtenues par décomposition dans la région [100 - 1800 cm⁻¹] (voir figure 5)

poudre analysée (%mass de Cl)	Contributions Fe_O & Fe_O_H									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
aka0 (12)	306	332	392	430	492	538	610	644	679	720
aka1 (10)	308	335	391	426	492	538	611	656	681	722
aka2 (9,5)	306	333	388	423	488	535	613	662	685	721
aka3 (9)	305	332	387	423	487	535	615	662	686	720
aka4 (8,5)	305	331	388	424	488	537	614	663	689	721
aka5 (7,5)	305	331	388	424	488	536	610	657	685	722
aka6 (7)	305	329	387	423	487	537	614	663	689	723
aka7 (6)	308	333	389	426	490	541	614	661	689	726
aka8 (5,5)	308	332	388	424	496	545	612	658	690	726
aka9 (4,5)	307	332	389	426	489	541	611	662	692	729

b/ Région des vibrations hydroxyles O–H , de 3000 à 4000 cm⁻¹

Des spectres ont été acquis dans la région située de 3000 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹, qui correspond aux vibrations d'élongation des liaisons hydroxyles O–H du composé. Les études de K. Ståhl et al et J.E. Post et al (Ståhl et al., 2003 ; Post et al., 2003) relatives au chapitre I ont menées à déterminer la position des atomes d'hydrogène H dans la structure cristalline notamment. Les résultats sont confrontés ici. Cette étude pourrait également mettre en évidence la présence d'ions OH⁻ dans les tunnels, susceptibles d'être échangés avec les ions Cl⁻.

La figure 7 montre les spectres obtenus pour les poudres contenant différentes teneurs en chlore : aka0 (Cl : 12%mass) à aka9 (Cl : 4.5 %mass) dans l'intervalle de 3000 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹. Pour tous les spectres, un large massif peu structuré est observé autour de 3500–3550 cm⁻¹. Le signal enregistré est faible et présente un rapport signal sur bruit important malgré un temps d'acquisition relativement long.

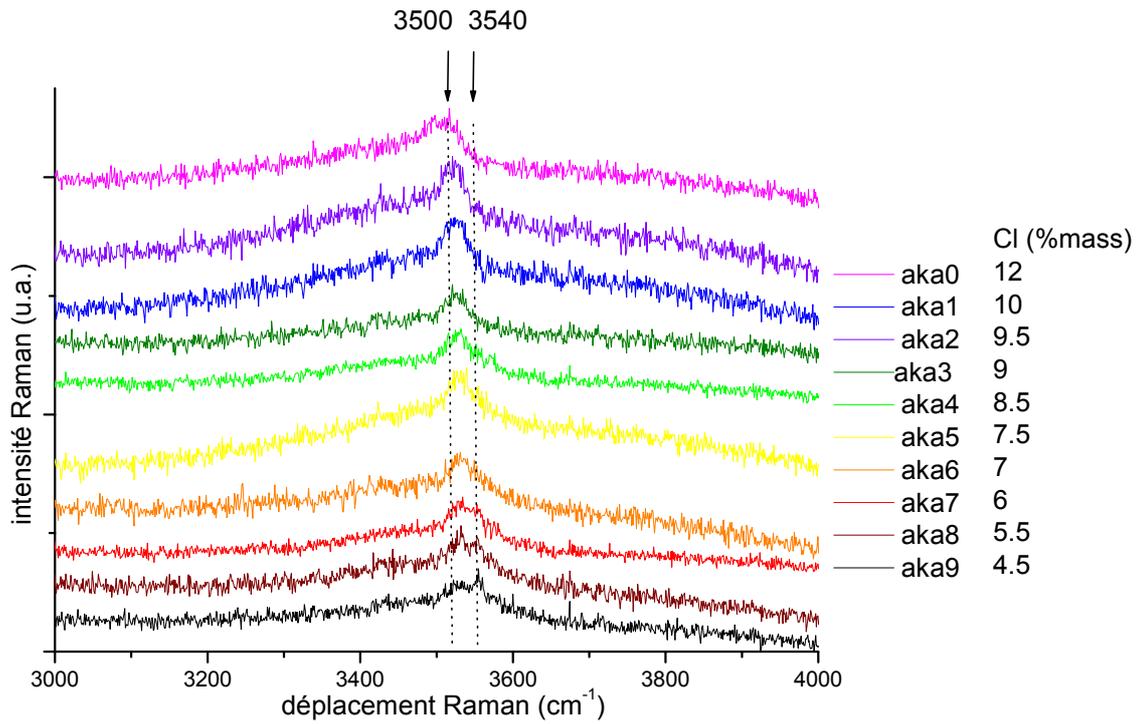


Figure 7 : spectres Raman obtenus sur les poudres d'akaganeite synthétisées puis lavées, aka0 (Cl : 12 mass) à aka9 (Cl : 4,5 %mass) ; Spectres acquis sur l'intervalle 3000 à 4000 cm^{-1} avec : objectif x 50, puissance 75 μW , temps d'acquisition 600s x 2.

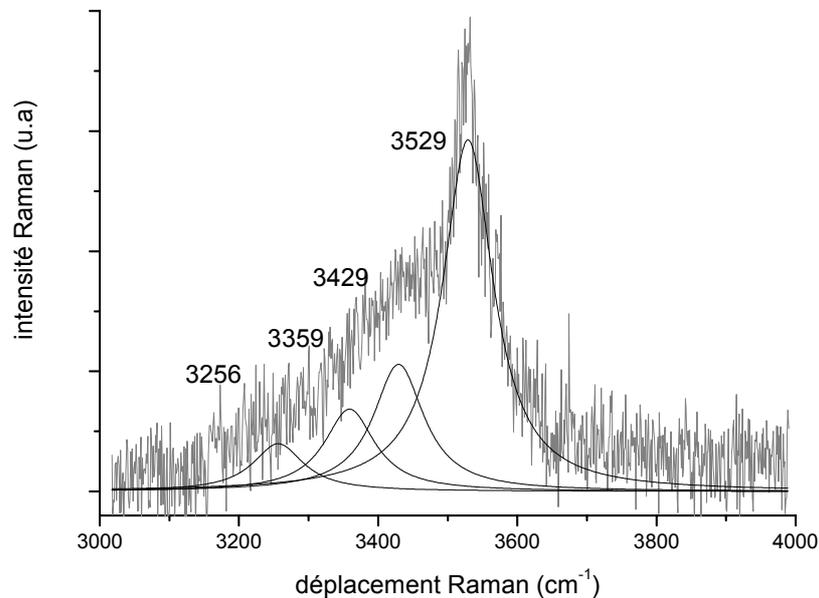


Figure 8 : exemple de décomposition du spectre Raman de la région des vibrations d'élongation des liaisons hydroxyles O-H sur une poudre d'akaganeite : aka4 (Cl : 8 %mass) ; Spectre acquis sur l'intervalle 3000 à 4000 cm^{-1} avec : objectif x 50, puissance 75 μW , temps d'acquisition 600s x 2.

Ståhl et al (Ståhl et al., 2003) suggèrent quatre sites possibles pour les hydrogènes dans la structure de l'akaganeite (voir chapitre I). D'une part, deux sites entièrement occupés H1 et H3 sont respectivement liés à O1 et O3, puisque les liaisons Fe-O les plus longues correspondent à Fe-O1 et Fe-O3 et sont donc les sites les plus probables pour les groupes hydroxyles. D'autre part, deux sites H2 et H4 sont liés à O2 et O4 mais avec un taux d'occupation de 0,08 et 0,18 respectivement. Suivant cette seconde hypothèse, quatre groupes OH présents dans la structure doivent donner quatre bandes sur le spectre Raman. Ce qui conduit à la décomposition du pic sur la figure 8, qui semble en effet en bon accord avec le spectre.

Après traitement des spectres correspondants aux poudres d'akaganeite à différentes teneurs en chlore, cette même décomposition des spectres utilisant quatre contributions a conduit, aux valeurs de position des pics indiquées dans le tableau 6. Il n'apparaît pas de corrélation entre la teneur en chlore et la position des trois premiers pics. En revanche, la figure 9 montre nettement un déplacement du pic principal, qui de la position 3500 cm^{-1} pour l'akaganeite contenant la plus forte teneur en chlore, aka0 (Cl : 12 %mass), rejoint la position 3540 cm^{-1} pour l'akaganeite contenant la moindre teneur en chlore, aka9 (Cl : 4,5 %mass). Des liaisons hydrogènes O-H...Cl se forment entre les groupes hydroxyles et les atomes de chlore (Weckler et Lutz, 1998) Il est supposé que le chlore de structure diminue entre aka0 (Cl : 12 %mass) et aka9 (Cl : 4,5 %mass) impliquant donc une diminution des liaisons hydrogène O-H...Cl. Ceci induit l'effet observé sur les vibrations Raman.

Tableau 6 : spectroscopie Raman, positions des raies obtenues par décomposition dans la région des vibrations des hydroxyles [$3000\text{ à }4000\text{ cm}^{-1}$]

poudres analysées (Cl: %mass)	contributions O-H			
	1	2	3	4
aka0 (12)	3232	3322	3401	3501
aka1 (10)	3199	3310	3405	3515
aka2 (9,5)	3253	3352	3430	3521
aka3 (9)	3246	3343	3427	3521
aka4 (8,5)	3256	3359	3429	3529
aka5 (7,5)	3223	3330	3427	3529
aka6 (7)	3203	3293	3416	3533
aka7 (6)	3256	3372	3437	3537
aka8 (5,5)	3271	3376	3445	3539
aka9 (4,5)	3240	3345	3441	3542

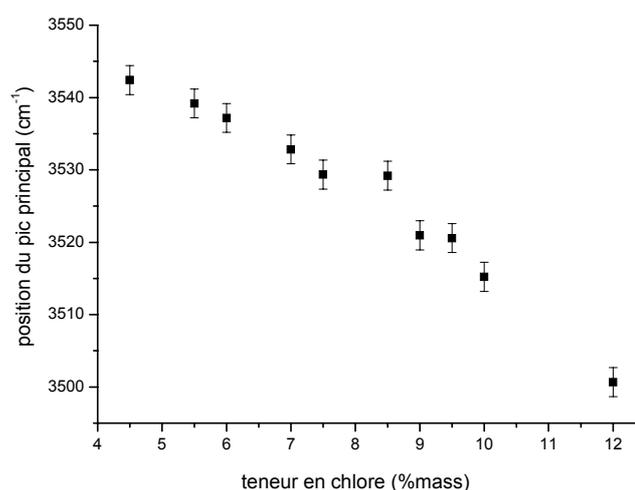


Figure 9 : Spectroscopie Raman, déplacement de la position du pic 4 (3500 cm^{-1}) en fonction de la teneur en chlore

c/ Bilan des analyses Raman

Les spectres Raman sont complexes et de ce fait difficiles d'interprétation physique. De plus il manque des données théoriques de spectroscopie Raman susceptibles de nous fournir des indications quand à l'attribution des raies. Cependant, au regard des observations précédentes et des résultats de décomposition des spectres, il semble que les variations des spectres Raman en fonction de la teneur en chlore des poudres sont visibles du point de vue de l'intensité relative de différentes raies, et ceci dès les premières étapes de lavage de l'akaganeite, entre aka0 (Cl : 12%mass) et aka1 (Cl : 10 %mass).

Les bandes de la région des nombres d'onde de l'intervalle de 100 à 1800 cm^{-1} , sont essentiellement associées aux vibrations correspondantes aux élongations des liaisons Fe-O et aux déformations angulaires au niveau des liaisons Fe-OH. Aussi, le fait que les bandes de cette région évoluent en fonction du taux de chlore indique donc que la variation de ce taux de chlore influence les vibrations de la phase cristallisée en agissant sur ces mêmes liaisons à l'intérieur même de la structure. Ce point sera à éclaircir dans de futures études. L'étude de la région des nombres d'onde située de 3000 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations d'élongation des liaisons hydroxyles O-H du composé, peut expliquer la présence des quatre sites pour les atomes d'hydrogène H dans la structure cristalline confirmant ainsi les hypothèses de Ståhl et al. relatées au chapitre I (Ståhl et al., 2003). De plus l'étude présente a montré un déplacement du pic principal vers les plus hauts nombres d'onde parallèlement avec la diminution de la teneur en chlore révélant ainsi l'effet de cette dernière, et principalement l'action du chlore de structure. Les effets pourraient être dus aux liaisons hydrogènes créés dans les canaux de la structure entre les groupes hydroxyles et Cl. Cependant dans les deux cas, l'interprétation reste très délicate quant au rôle exact du chlore dans les variations observées.

2.3. Spectrométrie Mössbauer

Les spectres Mössbauer des échantillons de poudres d'akaganeite avec différents teneurs en chlore, ont été enregistrés à température ambiante ainsi qu'à 77°K. Les résultats de ces analyses sont présentés ci dessous.

a/ Analyses à température ambiante

A température ambiante, les spectres obtenus dans les échantillons d'akaganeite synthétisée et lavée sont très similaires et sont constitués de deux doublets quadrupolaires. La figure 10 montre le spectre obtenu dans l'échantillon aka6 (Cl : 7%mass). L'ajustement des spectres conduit à déterminer les paramètres hyperfins : largeur de raie à mi hauteur Γ , déplacement isomérique δ et écart quadrupolaire ΔE_Q , dont le tableau 7 regroupe les valeurs.

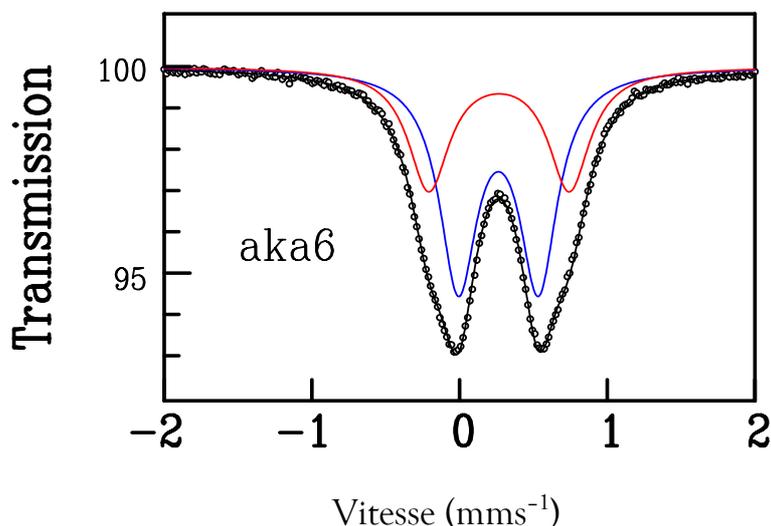


Figure 10 : spectre Mössbauer acquis à température ambiante dans l'échantillon d'akaganeite aka6 (Cl : 7 %mass), avec indication des sous spectres correspondant aux deux sites : en bleu Fe1, en rouge Fe2

L'interprétation de ces spectres, au regard des valeurs numériques obtenues pour les paramètres hyperfins au cours des lavages (tableau 7), confirme donc l'existence d'au moins deux sites cristallographiques distincts pour le fer : Fe1 et Fe2. Ces résultats sont à mettre en relation avec l'hypothèse selon laquelle l'akaganeite est de structure monoclinique. L'environnement octaédrique des atomes de fer peut en effet présenter des déformations plus ou moins grandes qui expliquent la présence de deux sites.

Tableau 7 : spectrométrie Mössbauer, valeurs des paramètres hyperfins obtenus par ajustement des spectres Mössbauer , aka0 (Cl : 12 %mass) à aka6 (Cl : 7%mass)

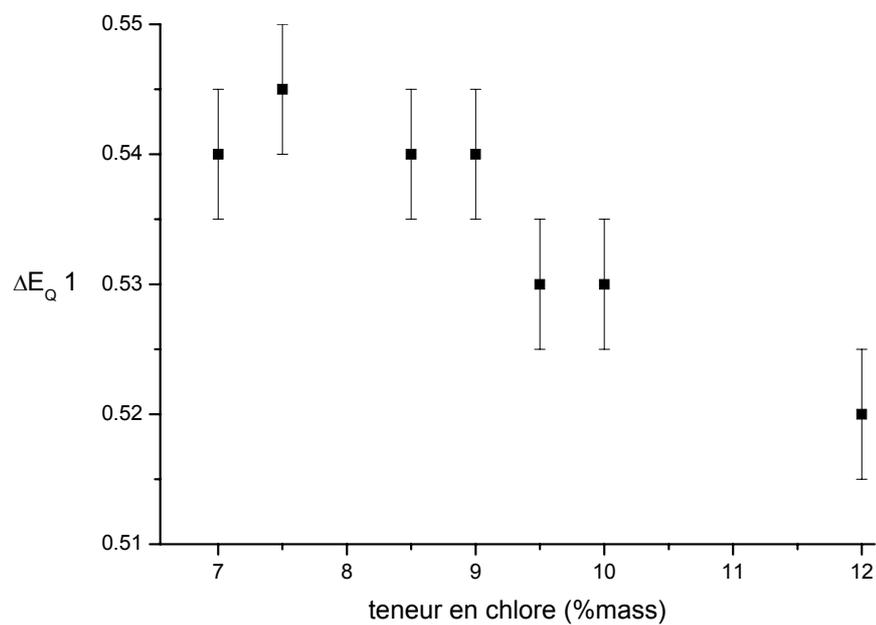
poudre analysée (%mass de Cl)	δ (mms ⁻¹)		ΔE_Q (mms ⁻¹)		Γ (mms ⁻¹)		Fractions relatives	
	δ 1	δ 2	ΔE_Q 1	ΔE_Q 2	Γ 1	Γ 2	% 1	% 2
aka0 (12)	0,37	0,38	0,52	0,92	0,30	0,35	53	47
aka1 (10)	0,37	0,38	0,53	0,94	0,30	0,31	60	40
aka2 (9,5)	0,37	0,37	0,53	0,93	0,30	0,32	60	40
aka3 (9)	0,37	0,38	0,54	0,94	0,30	0,32	62	38
aka4 (8,5)	0,37	0,37	0,54	0,94	0,30	0,32	62	38
aka5 (7,5)	0,37	0,38	0,54	0,95	0,31	0,33	63	37
aka6 (7)	0,37	0,37	0,54	0,95	0,31	0,34	62	38

Les valeurs des différents paramètres sont comparables à celles données par Murad (Murad, 1979) (tableau 8) qui indique que le spectre Mössbauer pris à température ambiante présente deux doublets avec les paramètres respectifs : $\delta_1(\text{Fe}) = 0,39 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0,95 \text{ mms}^{-1}$ et $\delta_2 = 0,38 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0,55 \text{ mms}^{-1}$. Cependant, quelques variations sont mises en évidence et notamment que les valeurs des paramètres obtenues pour la poudre aka0 (Cl : 12 %mass) sont quelque peu différentes de l'ensemble des autres poudres.

Le déplacement isomérique δ_1 est de l'ordre de $0,37 \text{ mms}^{-1}$ tandis que δ_2 est égal à $0,38 \text{ mms}^{-1}$ pour Fe1 et Fe2 respectivement. Il n'y a pas de variation significative en relation avec la teneur en chlore de ce paramètre δ . Celui-ci reste à une valeur caractéristique de la présence d'atome de fer au degré d'oxydation III. La valeur de l'éclatement quadrupolaire ΔE_Q est plus élevée dans le cas de Fe2 que dans le cas de Fe1, avec une moyenne de l'ordre de $0,95 \text{ mms}^{-1}$ et $0,53 \text{ mms}^{-1}$ respectivement. Par ailleurs une légère augmentation de la valeur de ΔE_Q1 et ΔE_Q2 est observée lorsque la teneur en chlore diminue : ΔE_Q1 passe de $0,47 \text{ mms}^{-1}$ à $0,54 \text{ mms}^{-1}$ (figure 11a) et ΔE_Q2 passe de $0,92 \text{ mms}^{-1}$ à $0,95 \text{ mms}^{-1}$ (figure 11b) entre aka0 (Cl : 12 %mass) et aka6 (Cl : 7 %mass). Il existe donc une augmentation du gradient de champ électrique qui correspond à une déformation plus importante de la répartition de charge autour du fer. Enfin, en ce qui concerne les contributions des sites, ils sont de l'ordre de 60 % pour le plus abondant, Fe1, et 40 % pour le moins abondant, Fe2.

Les valeurs de δ et ΔE_Q déterminées ci-dessus sont comparables à celles obtenues dans la littérature (tableau 8). Cependant ces dernières ne semblent indiquer aucune variation des paramètres Mössbauer corrélée à la variation de la teneur en chlore de l'akaganeite. En revanche, dans les échantillons analysés dans la présente étude, les mesures montrent une corrélation faible, mais avérée entre d'une part la variation de la teneur en chlore et d'autre part les valeurs des écarts quadrupolaires.

a)



b)

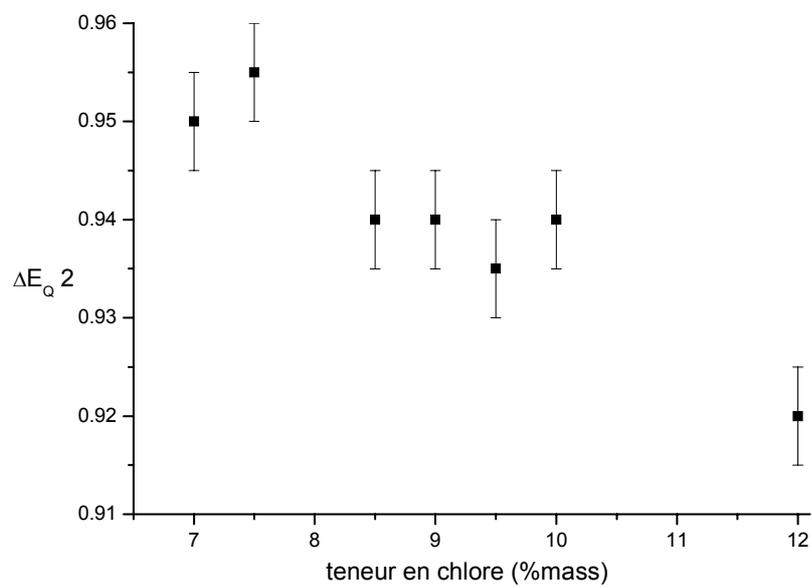


Figure 11 : spectrométrie Mössbauer, variation des valeurs des paramètres d'éclatement quadrupolaire ΔE_{Q1} pour le site Fe1 et ΔE_{Q2} pour le site Fe2 en fonction des teneurs en chlore des poudres d'akaganeite

Tableau 8 : spectrométrie Mössbauer, valeurs de la littérature pour les paramètres hyperfins δ et ΔE_Q de l'akaganeite à température ambiante

	δ (mms ⁻¹)	ΔE_Q (mms ⁻¹)	Γ (mms ⁻¹)	composé teneur en chlore (%mass)	références
douplet 1	0,39	0,95		akaganeite synthétique 7,3	Murad, 1979
douplet 2	0,38	0,55			
douplet 1 = doublet 2	0,37	0,57		akaganeite minérale 3,5	Yabuki et Shima, 1979
	0,40	0,57		akaganeite synthétique	
douplet 1	0,38	0,96		akaganeite synthétique	Johnston et Logan, 1979
douplet 2	0,38	0,53		6,9	
	0,38	0,94			
	0,38	0,54		5,4	
	0,38	0,96			
	0,38	0,55		4,5	
	0,37	0,93			
	0,37	0,55		3,5	
				akaganeite synthétique <i>en forme de fuseau</i>	Childs et al., 1980
douplet 1	0,38	0,93	0,35	7,6	
douplet 2	0,37	0,53	0,29		
	0,37	0,92	0,36	1,8	
	0,37	0,55	0,27		
				<i>akaganeite synthétique en forme de latte</i>	
	0,38	0,95	0,32	4,3	
	0,37	0,55	0,27		
	0,37	0,93	0,33	4,1	
	0,37	0,55	0,28		
	0,38	0,95	0,31	4,0	
	0,37	0,55	0,26		
	0,37	0,95	0,31	3,9	
	0,37	0,55	0,27		
	0,38	0,95	0,32	3,5	
	0,37	0,54	0,27		

b/ Analyses à 77°K

A 77°K, les spectres de la série sont similaires et montrent six raies caractéristiques d'une interaction hyperfine magnétique. Ceci est dû à l'ordre antiferromagnétique observé dans l'akaganeite en dessous de 290°K, qui conduit à une levée de dégénérescence totale des niveaux nucléaires des noyaux de ^{57}Fe (Murad, 1979). Une observation détaillée indique qu'une décomposition correcte du spectre nécessite trois sextuplets magnétiques (3 x 6 raies) correspondant à trois environnements non équivalents pour le fer, notés ici Fem1 Fem2 et Fem3 (figure 12). Les trois sites correspondent aux cations Fe^{3+} situés dans les octaèdres². Les ajustements des spectres conduisent à déterminer les paramètres hyperfins (δ , ΔE_Q , Γ et le champ hyperfin H) dont les tableaux 9 et 10 regroupent les valeurs.

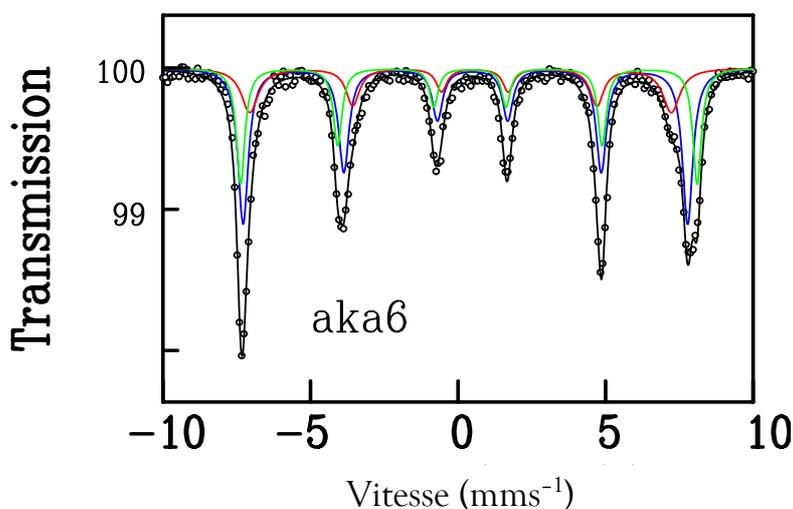


Figure 12 : spectres Mössbauer acquis à 77°K, aka6 (Cl : 7%mass), indication des sous spectres correspondant aux trois environnements : en bleu Fem1, en rouge Fem2 et en vert Fem3.

Pour les différentes poudre d'akaganeite, les valeurs moyennes obtenues pour les déplacements isomériques sont : $\delta_1 = 0,47 \text{ mms}^{-1}$, $\delta_2 = 0,45 \text{ mms}^{-1}$ et $\delta_3 = 0,50 \text{ mms}^{-1}$ pour Fe1, Fe2 et Fe3 respectivement. Les valeurs sont comparables à celle donnée par Rezel et Genin (Rezel et Genin, 1990) : $0,46 \text{ mms}^{-1}$, $0,51 \text{ mms}^{-1}$ et $0,50 \text{ mms}^{-1}$ (tableau 9). Les valeurs obtenues pour le champ Hyperfin sont en moyenne de : $\text{CH}_1 = 467,95 \text{ kOe}$, $\text{CH}_2 = 446,22 \text{ kOe}$ et $\text{CH}_3 = 477,27 \text{ kOe}$ pour Fem1, Fem2 et Fem3 respectivement. Ceci est en accord avec les résultats de Rezel et Genin (Rezel et Genin, 1990) qui indiquent les valeurs suivantes : 465 kOe , 440 kOe et 473 kOe pour chacun des trois sites.

² L'utilisation, pour la décomposition des spectres à température ambiante, de seulement deux doublets est la solution la plus simple et qui correspond à la faible résolution des doublets. Il est possible bien sûr d'obtenir des ajustements satisfaisants avec trois doublets ou plus, mais les résultats ne sont alors pas univoques.

Tableau 9 : spectrométrie Mössbauer, valeurs des paramètres hyperfins obtenus à partir des ajustements des spectres Mössbauer acquis à 77°K, aka0 (Cl : 12%mass) à aka6 (Cl : 7%mass)

poudre analysée (%mass de Cl)	δ (mms ⁻¹)			ΔE_Q (mms ⁻¹)			Γ (mms ⁻¹)		
	δ_1	δ_2	δ_3	Δ_1	Δ_2	Δ_3	Γ_1	Γ_2	Γ_3
aka0 (12)	0,45	0,46	0,51	-0,15	-0,51	-0,07	0,41	0,56	0,36
aka1 (10)	0,46	0,44	0,50	-0,32	-0,44	0	0,37	0,60	0,39
aka2 (9,5)	0,46	0,45	0,50	-0,34	-0,52	0	0,38	0,54	0,41
aka3 (9)	0,47	0,45	0,49	-0,32	-0,47	0	0,39	0,60	0,40
aka4 (8,5)	0,47	0,44	0,5	-0,31	-0,45	0	0,37	0,36	0,41
aka5 (7,5)	0,46	0,44	0,51	-0,30	-0,44	0	0,40	0,36	0,40
aka6 (7)	0,48	0,43	0,49	-0,24	-0,48	-0,03	0,40	0,60	0,35

En prenant compte des incertitudes des mesures, les contributions des sites sont estimés de l'ordre de 35%, 25% et 40% respectivement pour les sites Fem1, Fem2 et Fem3, sauf pour aka0 (Cl : 12 %mass) et aka6 (Cl : 7 %mass) qui présentent des valeurs respectives de l'ordre de 48%, 22%, 29% et 36%, 33%, 31%. Ståhl indique effectivement l'existence de ces trois sous spectres avec les poids : 42%, 13% et 42%. Ces résultats peuvent s'interpréter par le fait que deux des trois doublets sont représentatifs des deux sites cristallographiques déjà vus lors des analyses des spectres obtenus à température ambiante ; le dernier doublet serait dû aux effets de désordre sur les sites du fait que le chlore est aléatoirement réparti dans la structure. Du fait de cette répartition particulière des charges électriques, le fer voit en moyenne trois environnements.

Tableau 10 : spectrométrie Mössbauer, valeurs de paramètres Mössbauer obtenus pour les ajustements des spectres Mössbauer, aka0 (Cl : 12%mass) à aka6 (Cl : 7%mass)

Poudre analysée (%mass de Cl)	Champ Hyperfin			Fractions relatives		
	CH1	CH2	CH3	% 1	% 2	% 3
aka0 (12)	468,23	453,87	481,36	36	33	31
aka1 (10)	469,34	446,95	476,38	31	28	40
aka2 (9,5)	468,36	444,68	475,3	33	24	43
aka3 (9)	468,76	446,31	476,7	34	25	40
aKa4 (8,5)	467,44	445,94	474,82	32	26	41
aKa5 (7,5)	467,08	443,93	475,42	38	24	37
aKa6 (7)	466,13	442,08	478,79	48	22	29

Les valeurs des différents champs hyperfins ne révèle pas de variation corrélée avec la teneur en chlore. De même, Childs (Childs et al., 1980) a comparé deux spectres magnétiques de poudres d'akaganeite qui ne diffèrent que par leur degré de lavage (7,6 % et 1,8 %) et il ne met en évidence aucune variation malgré la forte différence de teneur en chlore (tableau 11).

Tableau 11 : valeurs de la littérature pour les paramètres Mössbauer δ , Γ et CH de l'akaganeite à $T = 77^\circ\text{K}$

pics	δ (mms^{-1})	Γ (mms^{-1})	CH (kOe)	composé et teneur en chlore %mass akaganeite synthétique	Références bibliographiques
1	0,49	0,42	460	akaganeite synthétique	Childs et al., 1980
2	0,50	0,70	432		
3	0,52	0,32	475		
1	0,48	0,33	467	akaganeite synthétique	Rezel et Genin, 1990
2	0,46	0,58	436		
3	0,52	0,37	474		
1	0,46	0,27	462	akaganeite synthétique	Rezel et Genin, 1990
2	0,48	0,65	442		
3	0,51	0,45	470		
1	0,46		465		
2	0,51		440		
3	0,50		473		

c/ Bilan des analyses de spectrométrie Mössbauer

Les observations et résultats des décompositions des spectres, montrent que les variations des paramètres hyperfins en fonction de la teneur en chlore sont peu importantes. Cependant, du fait que les variations observées sont très faibles sur ΔE_Q et inexistantes sur les autres paramètres, l'interprétation reste très délicate quant à une possible corrélation due à la perte de chlore du composé suivant un phénomène particulier (insertion ou substitution). Il est difficile de se prononcer sur ces variations et donc sur la nature des modifications structurales ou électroniques.

A température ambiante et pour les différentes poudres, le déplacement isomérique δ reste à une valeur caractéristique de la présence d'atome de fer au degré d'oxydation III. Deux sites cristallographiques distincts pour le fer : Fe1 et Fe2 sont mis en évidence. Ceci est à mettre en relation avec l'hypothèse selon laquelle l'akaganeite est de structure monoclinique. L'environnement octaédrique des atomes de fer peut présenter des déformations plus ou moins grandes qui expliquent la présence de deux sites. Parallèlement à la décroissance en chlore, les valeurs des paramètres ΔE_Q des deux sites augmentent. Cette augmentation du gradient de champ électrique pourrait correspondre à une accentuation de la déformation de l'ellipsoïde de charges électriques autour des atomes de fer correspondant à la variation de la position du chlore ou au passage en solution de celui-ci. Il est semblable donc que la diminution du taux de chlore correspond à des variations de la structure. Qui restent cependant de faible ampleur. Les spectres obtenus à 77°K ont été déconvolués en utilisant trois sites, indiquant ainsi trois environnements différents pour le fer, ce qui peut être interprété par le fait que deux des trois doublets sont représentatifs des deux sites cristallographiques mais le dernier doublet serait dû aux effets de désordre sur ces sites, causé par la répartition aléatoire du chlore dans la structure. Du fait de cette répartition particulière des charges électriques, le fer voit donc en moyenne trois environnements. En revanche, cette analyse à basse température n'a permis d'observer aucune variation qui soit corrélée à la teneur en chlore.

2.4. Spectroscopie d'absorption

Les analyses de diffraction des rayons X, de spectroscopie Raman ont mis en évidence des variations structurales corrélées à la teneur en chlore. Cependant, ces techniques ne donnent des informations que sur l'organisation à longue distance ne rendant compte que de la structure cristalline, mais ne sont pas sensibles aux éventuels effets d'ions adsorbés, non inclus dans cette structure. Or les données bibliographiques ont indiqué une hypothèse d'adsorption d'ions Cl à la surface du composé pour expliquer les fortes teneurs en chlore bien supérieur à la teneur obtenue lorsque les canaux de la structure son remplis. Aussi il a semblé important de réaliser de nouvelles investigations. Pour ce faire, la spectroscopie d'absorption a été mise en oeuvre permettant de sonder à la fois les atomes adsorbés et les atomes de structure. Les spectres EXAFS et XANES ont été acquis au seuil du fer et du chlore sur les poudres d'akaganeite contenant différentes teneurs en chlore : de aka0 (Cl : 12%mass) à aka9 (Cl : 4,5 %mass).

2.4.1. EXAFS au seuil du fer

Les signaux EXAFS extraits des spectres acquis au seuil du fer pour les poudres d'akaganeite aka0 (Cl : 12 %mass), aka3 (Cl : 9 %mass), aka6 (Cl : 7 %mass), aka8 (Cl : 5,5 %mass) et aka9 (Cl : 4,5 %mass) sont présentés sur la figure 13.

La transformée de Fourier (FFT) des signaux EXAFS donne une fonction de distribution radiale autour de l'atome absorbeur, qui est l'atome de fer dans le cas présent (figure 14). Elle consiste principalement en trois pics d'intensité variable selon les poudres dont les contributions correspondent aux sphères de coordination de l'atome absorbeur.

De manière à caractériser la structure locale du produit, les spectres EXAFS sont comparés à ceux déduits théoriquement de l'hypothèse structurale de l'akaganeite proposée par Ståhl (Ståhl et al., 2003). Un agrégat a été défini par un rayon de 5 Å autour d'un atome de fer (figure 15). Les distances calculées à partir de cette hypothèse structurale sont indiquées dans les tableaux 12 et 13. La structure proposée est confirmée par le bon accord du spectre simulé et le spectre expérimental (figure 15) où seuls les paramètres de désordres ont été autorisés à fluctuer. Cet accord s'améliore de aka0 (Cl : 12 %mass) à aka8 (Cl : 5,5 %mass), puisque le facteur de corrélation r passe de 0,086 à 0,0052 (tableau 14).

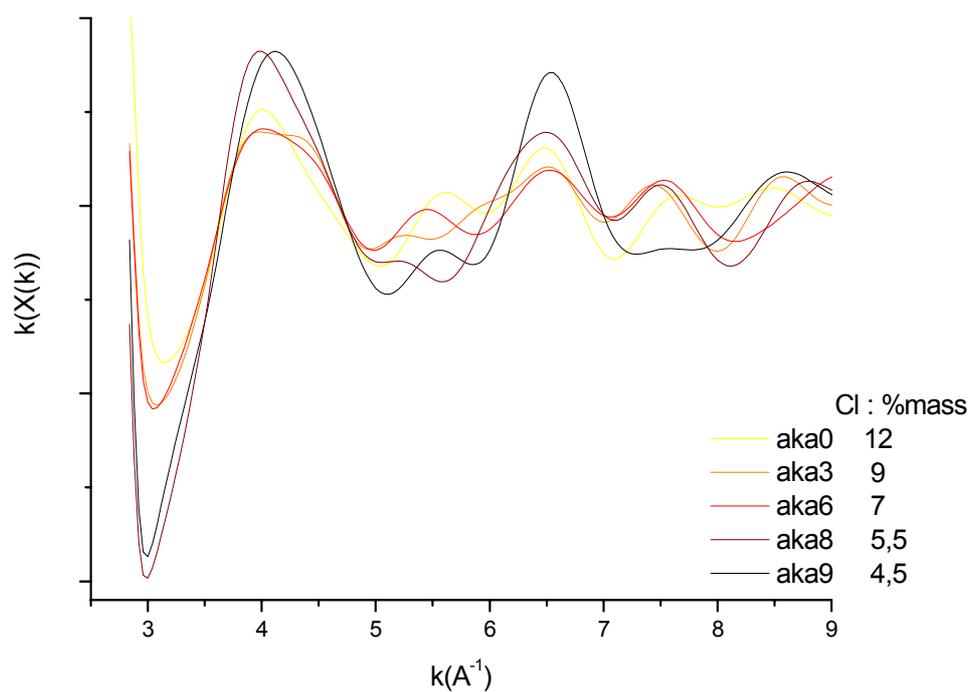


Figure 13 : EXAFS au seuil K du fer, comparaison des signaux extraits, aka0 (Cl : 12 %mass) , aka3 (Cl : 9%mass) , aka6 (Cl : 7 %mass), aka8 (5,5%mass) et aka9 (Cl : 4,5 %mass)

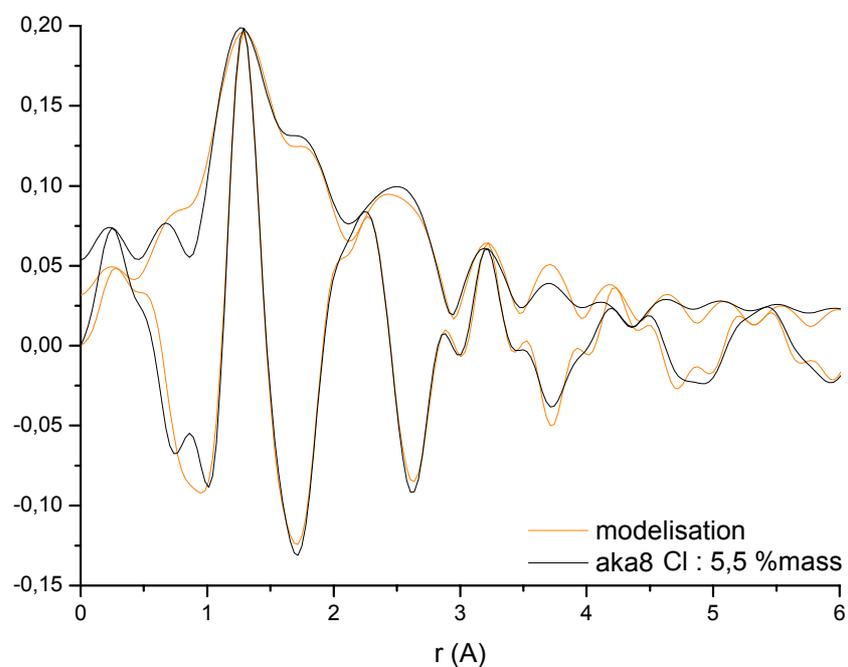


Figure 14 : EXAFS au seuil K du fer, module et partie imaginaire de la FFT, aka8 (Cl : 5,5 %mass). (non corrigé de la phase)

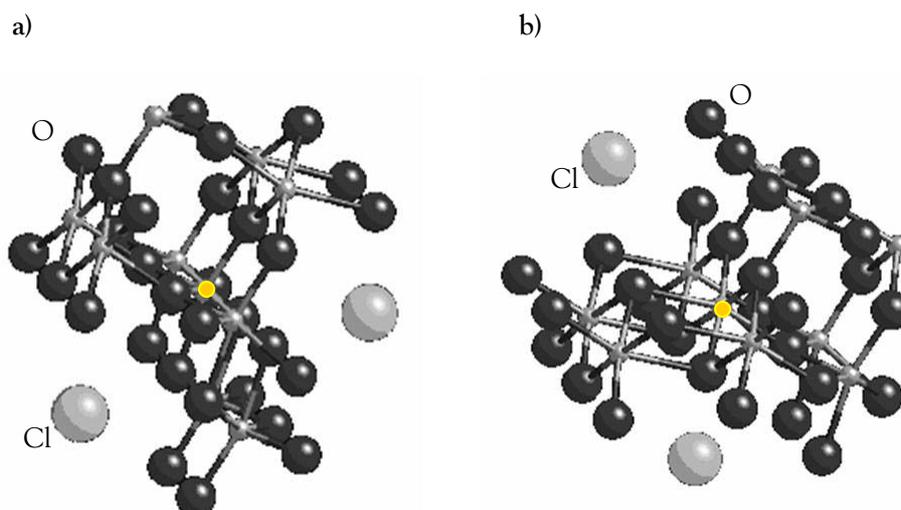


Figure 15 : agrégat d'atomes autour du fer (atome central en jaune) d'un rayon de 5 Å a) site Fe1, b) site Fe2

Tableau 12 : distances calculées pour le cluster de rayon 5 Å autour du fer déduit des données structurales de l'étude de Ståhl (Ståhl et al., 2003)

	Fe1_Fe			Fe1_O2	Fe1_O4	Fe1_O1	Fe1_O1	Fe1_O			Fe1_Cl
R (Å)	3,03	3,39	3,51	1,92	1,89	2,05	2,20	3,5	3,57	3,67	3,96
N	2	2	4	2	1	1	2	1	3	3	1
	Fe2_Fe			Fe2_O4	Fe2_O2	Fe2_O3	Fe2_O3	Fe2_O			Fe2_Cl
R (Å)	3,03	3,32	3,51	1,98	2,03	2,04	2,26	3,65	3,78	3,82	3,94
N	2	2	4	2	2	2	1	3	2	2	1

Tableau 13 : distances à l'atome central Fe utilisées pour la modélisation

	Fe_O	Fe_O	Fe_Fe	Fe_Fe	Fe_O	Fe_Fe	Fe_O
R (Å)	1,98	2,2	3,03	3,39	3,5	3,5	3,66
N	4	2	2	2	1	4	6

Tableau 14 : facteurs de corrélation obtenus lors des comparaisons des spectres expérimentaux avec les spectres simulés

	R (Å)
aka0 (Cl : 12 %mass)	0,086
aka8 (Cl : 5,5 %mass)	0,0052

- Distances Fe_Fe

Dans la structure de l'akaganeite, deux sphères de coordination du fer sont considérées. La première sphère est elle-même divisée en deux sous-sphères situées à 3,03 Å, et 3,39 Å (ou 3,32 pour Fe²⁺) de l'atome central. La seconde sphère est située à 3,51 Å. Ces sphères de coordination du fer correspondent à la présence de deux types de liaisons des octaèdres de l'oxyhydroxyde β -FeOOH: les liaisons hydroxo par les arêtes Fe-[OH]₂-Fe ou par les sommets Fe-O-Fe.

- Distances Fe_O

Une première sphère d'atomes d'oxygène correspond à 4 atomes d'oxygènes à des distances se rapprochant de 1,92 Å à 2,05 Å, tandis qu'une seconde sphère composée de 2 atomes d'oxygènes est placée à une distance de l'ordre de 2,2 Å de l'atome central. Ces sphères de coordination sont interprétées comme correspondant à la présence de liaisons Fe-O et Fe-OH dans les octaèdres.

- Distances Fe_Cl

Au seuil du fer il est assez difficile de voir l'influence du chlore car celui-ci est assez éloigné. Selon les études de Ståhl et al (Ståhl et al., 2003) en effet, la distance d(Fe1_Cl) serait de 3,96 Å et d(Fe2_Cl) de 3,94 Å. De plus, l'accord entre les données issues des études de Ståhl et al et les résultats de l'expérience présente, est amélioré lorsqu'une contribution supplémentaire de type Fe-Cl avec une distance de l'ordre de 2,3 Å est ajoutée. Cette distance correspond à la liaison Fe-Cl dans un composé de type FeCl₃. Le nombre d'atomes correspondant est de l'ordre de 2 ± 1 pour aka0 (Cl : 12 %mass) et inférieur à 1 pour aka8 (Cl : 5,5 %mass).

2.4.2. XANES au seuil du fer

Les spectres XANES acquis au seuil du fer pour les poudres d'akaganeite contenant des teneurs en chlore différentes, aka0 (Cl : 12 %mass), aka3 (Cl : 9 %mass) et aka6 (Cl : 7%mass), sont présentés sur la figure 16. Le seuil à 7121 eV est calculé en prenant la première dérivée du spectre XANES. Au niveau de ce seuil, le spectre possède deux pics. Le pic principal d'absorption est positionné à 7130 eV. Ce pic est dû à la transition $1s \rightarrow 4p$. Le second pic, situé à 7145 eV, à 15 eV du premier, est moins intense et attribué à des transitions vers les niveaux d'énergie plus élevés. Une oscillation principale est située à 55 eV du seuil, autour des 7185 eV. Aucune variation significative (décalage de plus de 0,3 eV) sur la position du seuil et sur les positions ou l'amplitude des oscillations n'est observée. Il n'apparaît pas d'influence notable de la teneur en chlore.

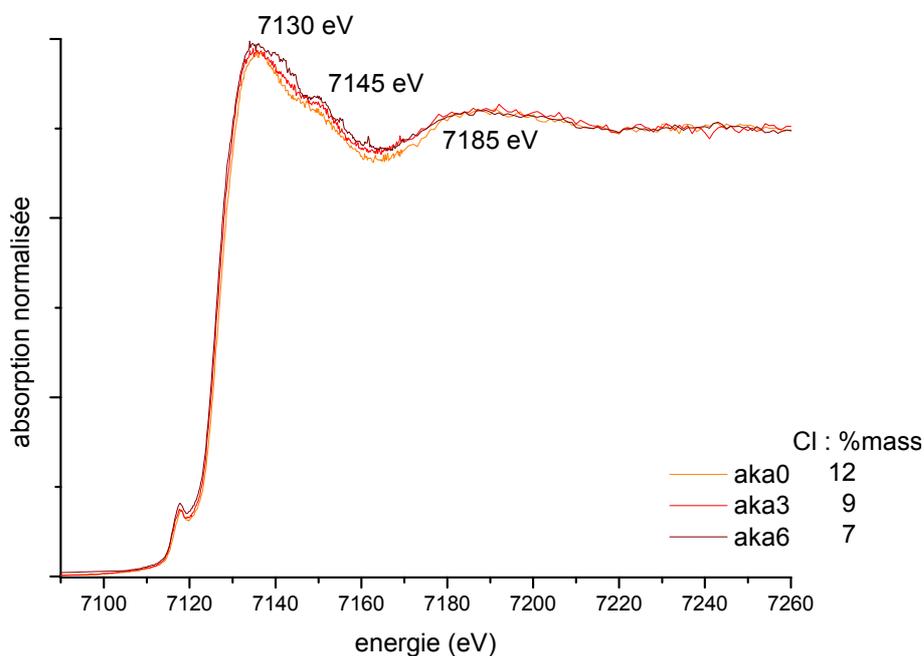


Figure 16 : spectre XANES au seuil K du fer, aka0 (Cl : 12 %mass), aka3 (Cl : 9%mass) et aka6 (7%mass)

Au niveau du pré seuil, les données cristallographiques de l'akaganeite indiquent une symétrie de coordination VI autour du fer (III), ce qui est confirmé par la décomposition du pré pic qui nécessite quatre contributions (figure 17). La méthodologie employée est décrite au chapitre II. Deux contributions correspondent à deux transitions électroniques $1s \rightarrow 3d$. Deux autres sont observées au dessus de 7115 eV et résultent de processus autres que les transitions $1s \rightarrow 3d$, faisant probablement intervenir des seconds voisins. Les figures 17 et 18 illustrent le traitement effectué sur le pré pic et indiquent le centroïde pour aka0 (Cl : 12 %mass) et aka8 (Cl : 5,5 %mass). Une très légère diminution de l'amplitude calculée pour le centroïde du pré pic entre aka0 et aka8 est observée. Ceci peut être interprété par la diminution de la participation du chlorure ferrique à la structure moyenne observée, du fait qu'il est éliminé par les lavages.

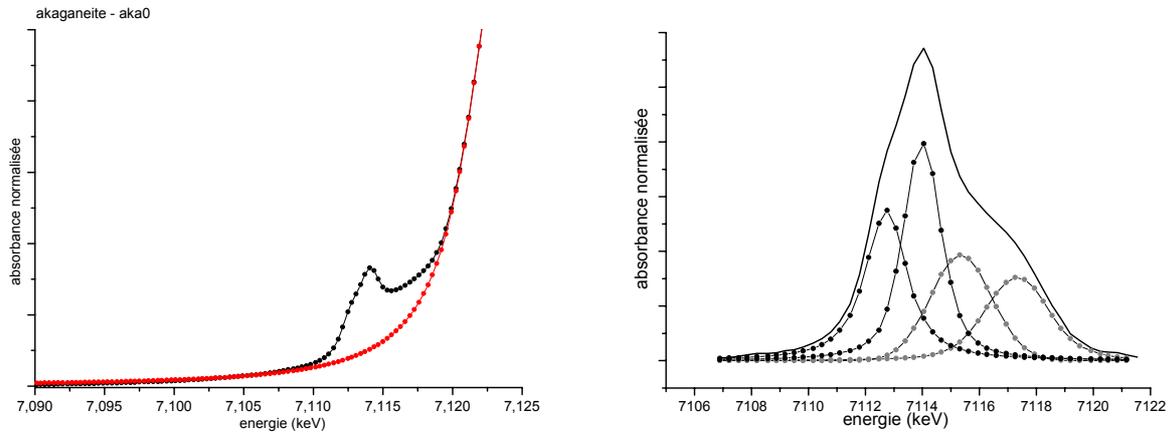


Figure 17 : XANES au seuil du fer : contributions au pré pic, aka0 (Cl : 12 %mass)

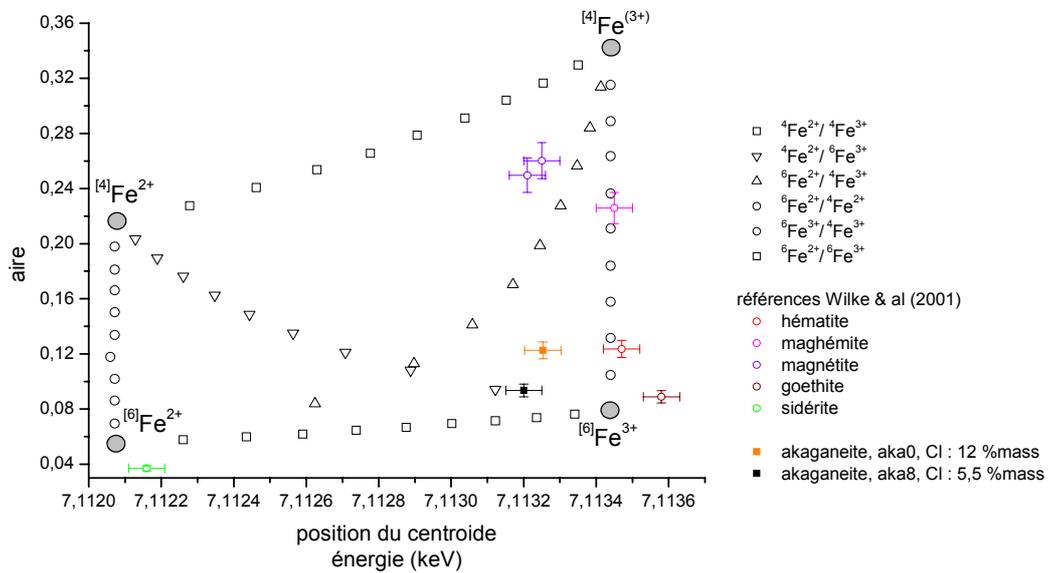


Figure 18 : caractéristiques du pré pic : aire et position du centroïde, aka0 (Cl : 12 %mass) et aka8 (Cl : 5,5 %mass)

2.4.3. EXAFS au seuil du chlore

Les signaux EXAFS extraits des spectres acquis au seuil du chlore pour différentes poudres d'akaganeite sont présentés sur la figure 19. La comparaison des signaux EXAFS montre des différences au niveau de l'amplitude des oscillations. En effet, celle-ci augmente avec la diminution de la teneur en chlore.

La transformée de fourrier (FFT) des signaux EXAFS donne une fonction de distribution radiale autour de l'atome absorbeur, qui est l'atome de chlore dans le cas présent. De manière à caractériser la structure locale du produit, les spectres EXAFS sont comparés à ceux déduit théoriquement de la structure de l'akaganeite proposée par Ståhl et al (Ståhl et al., 2003), en définissant comme pour le cas du seuil du fer, un agrégat de rayon égal à 5 Å autour d'un atome de chlore (figure 20). Les distances utilisées sont données dans le tableau 15. La comparaison, au seuil du chlore, entre les spectres expérimentaux acquis sur les poudres et la simulation réalisée par Feffit (voir chapitre II) montre un bon accord (figure 21).

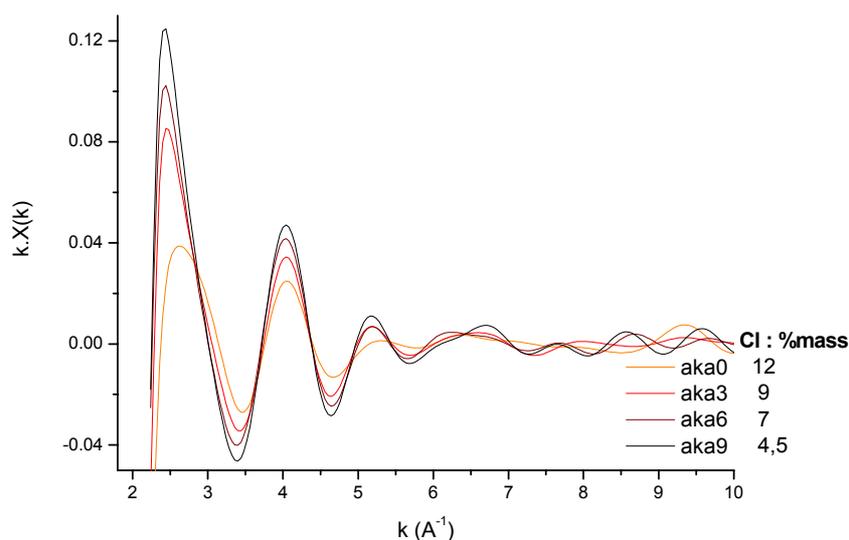


Figure 19 : EXAFS au seuil du chlore, comparaison des signaux extraits, aka0 (Cl : 12 %mass), aka3 (Cl : 9 %mass), aka6 (Cl : 7 %mass), aka9 (Cl : 4,5 %mass)

Tableau 15 : distances aux atomes situés autour du chlore à moins de 5 Å , calculées à partir du cluster déduit des données structurales de l'étude de Ståhl (Ståhl et al., 2003)

	Cl_O	Cl_O	Cl_O	Cl_O	Cl_Cl	Cl_Fe	Cl_Fe
	4 atomes	4 atomes	2 atomes	2 atomes	1 atome	2 atomes	2 atomes
	sites O1 ou O3	sites O1 ou O3	site O2	O4		site Fe2	site Fe1
R (Å)	2.98	3.30	3.51	3.63	3.70	3.94	3.96

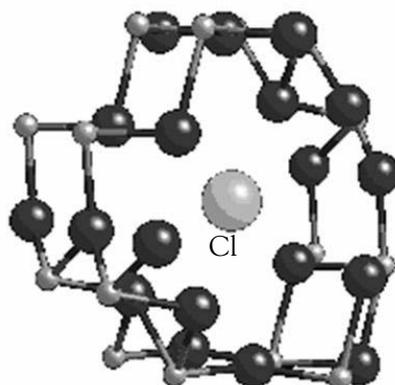


Figure 20 : agrégat d'atomes d'un rayon de 5 Å autour du chlore

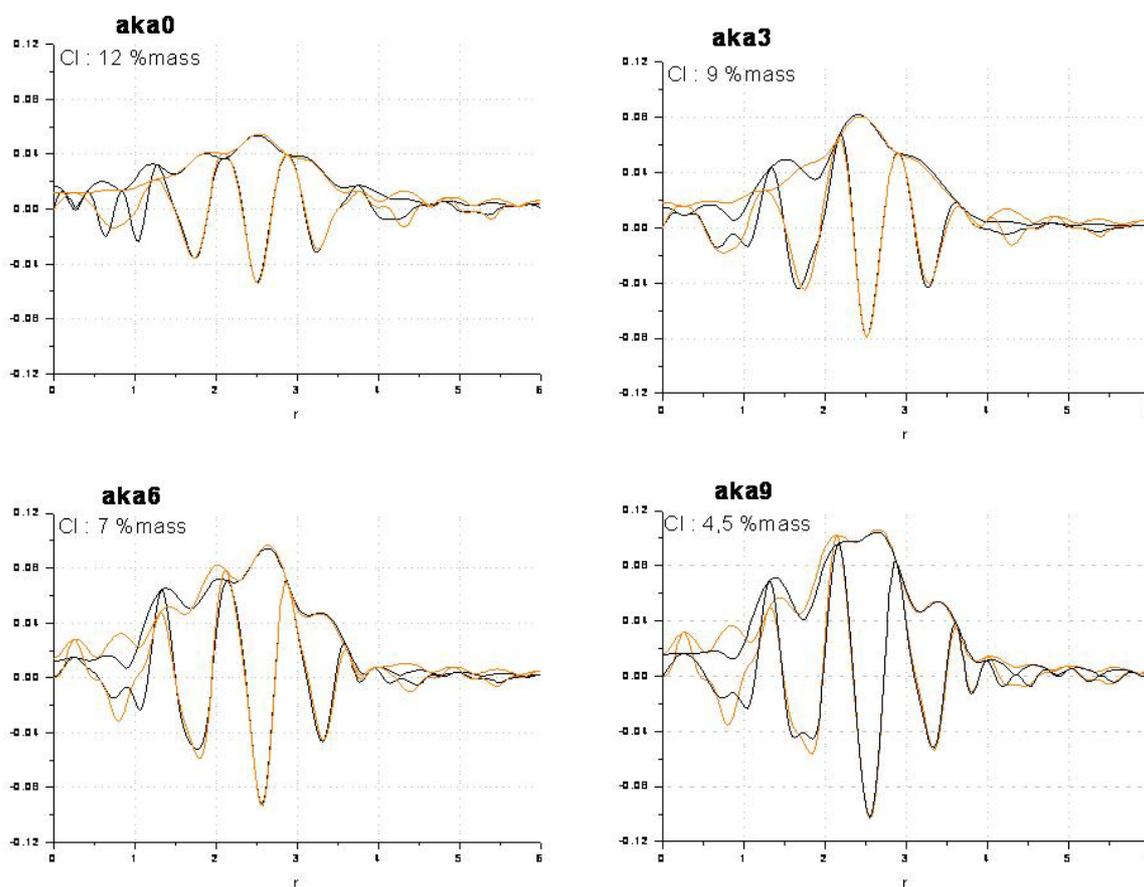


Figure 21 : EXAFS au seuil du chlore, représentation du module et de la partie imaginaire de la FFT, comparaison des modélisations, aka0 (Cl : 12 %mass), aka3 (Cl : 9%mass), aka6 (Cl : 7 %mass) et aka9 (Cl : 4,5 %mass)

Aucune variation sur les positions des contributions à la FFT n'est observée en corrélation avec la variation du taux de chlore. En revanche, une diminution de l'amplitude de la FFT est nettement observée et parallèlement à l'augmentation de la teneur en chlore (figure 22). Cet effet n'est pas linéaire. L'augmentation de la FFT correspond à une augmentation du nombre d'atomes sondés présents dans un environnement plus ordonné, c'est-à-dire appartenant à la structure cristalline (les contributions situées au delà de 4 Å étant négligeables et peu exploitables). Les spectres ont été normalisés, ce qui signifie que les comparaisons sont faites sur le même nombre d'atomes sondés, quelque soit la teneur en chlore de la poudre d'akaganeite. De plus, il est observé que l'accord entre la simulation et les résultats expérimentaux s'améliore de aka0 (Cl : 12 %mass) à aka9 (Cl : 4,5%mass) puisque le facteur de corrélation r diminue : il passe d'une valeur de 0,0516 à 0,0277.

L'analyse par spectroscopie d'absorption X sonde tous les atomes de chlore présents dans le composé. Le signal observé représente donc une moyenne de l'environnement des atomes de chlore. La diminution des amplitudes des oscillations au seuil du chlore est corrélée à l'augmentation de la teneur en chlore. Comme la position de ces amplitudes ne varie pas, cela signifie que la majorité des chlores possède un environnement invariant. Les chlorures relâchés lors des lavages, correspondent principalement à des ions adsorbés à la surface du composé, n'ayant donc pas d'effet notable sur la structure, mais une contribution peut aussi provenir d'ions de structure pris de manière aléatoire dans les canaux dont la répartition n'a pas d'influence sur la structure.

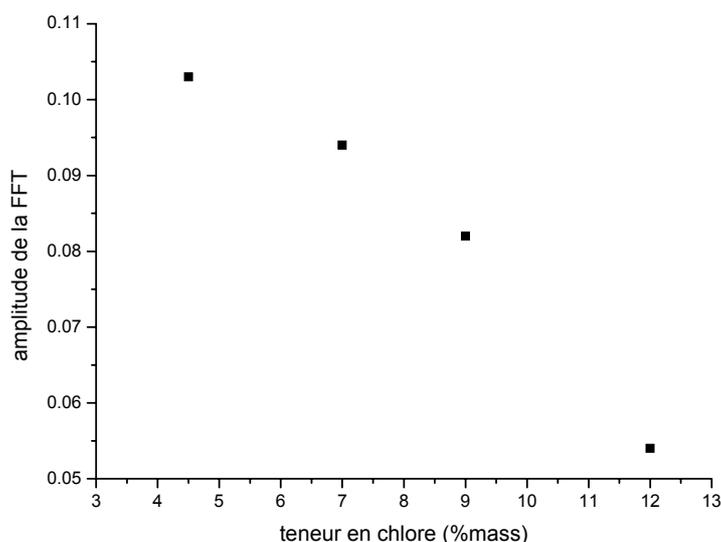


Figure 22 : EXAFS au seuil du chlore, variation de l'amplitude de la FFT en fonction de la teneur en chlore

Tableau 16: facteurs de corrélation obtenus lors des comparaisons des spectres expérimentaux avec les spectres simulés

	r
aka0 (Cl : 12 %mass)	0.0516
aka3 (Cl : 9 %mass)	0.0553
aka6 (Cl : 7 %mass)	0.0338
aka9 (Cl : 4,5 %mass)	0.0277

Afin d'améliorer considérablement le modèle, il est nécessaire d'ajouter une distance $d(\text{Cl}_\text{O})$ de l'ordre de 3,14 Å, bien que cette distance n'appartienne pas à la structure de l'akaganeite proposée par Ståhl et al. (Ståhl et al., 2003). De plus, du fait que la modélisation au seuil du fer nécessite une distance $d(\text{Fe}_\text{Cl})$ de 2,3 Å, pouvant correspondre à un composé de type FeCl_3 issu de la méthode de synthèse. Elle a été également ajoutée dans le cas du seuil du chlore. Une quantification exacte du nombre d'atomes correspondant à ces distances supplémentaires à la structure reste très délicate, il est petit et très peu variable. En effet, il n'est pas possible d'avoir une précision sur cette mesure meilleure que environ 0,7 atome, il est seulement possible de dire que la valeur de cette contribution complémentaire ne varie pas fondamentalement (de l'ordre de 1,5 atomes) avec la teneur en chlore.

Cette distance $d(\text{Cl}_\text{O})$, de l'ordre de 3,10 Å, pourrait correspondre à un déplacement très faible du chlore positionné dans les canaux. En effet, un déplacement d'un atome de chlore de 0.2 Å le long de l'axe b (le long des canaux) conduit à rendre son environnement local beaucoup plus sphérique, les atomes d'oxygène voisins étant alors tous à une distance de l'ordre de 3.1 Å, l'environnement plus distant restant inchangé. En modifiant la structure locale autour de certains octaèdres, cet atome de chlore déplacé modifierait ainsi, l'environnement de charges électriques autour du fer. Cette même distance $d(\text{Cl}_\text{O})$ de 3,10 Å, peut également correspondre au cas où le chlore adsorbé est situé dans les octaèdres de surface, en substitution aux OH, selon la suggestion de Jolivet (Jolivet et al., 1994 ; voir chapitre I). Ces hypothèses permettent d'expliquer l'effet observé en Mössbauer à basse température : trois environnements du fer sont visibles du fait de ces petits déplacements du chlore. Cependant la quantification exacte du nombre de ces atomes 'déplacés' ou adsorbés ne semble pas possible à partir des données de spectroscopie X.

2.4.4. XANES au seuil du chlore

Les spectres obtenus pour les poudres d'akaganeite, aka0 (Cl : 12 %mass) à aka9 (Cl : 4,5 %mass) sont présentés sur la figure 23. Au niveau du seuil d'absorption, tous les spectres montrent deux pics (figure 23). Le pic principal d'absorption est positionné à 2827,2 eV, ce qui est comparable avec les données obtenues lors des expérimentations de Konishi et al. (Konishi et al 2004), qui indiquent un seuil entre 2825,9 eV et 2827,4 eV pour les différents composés chlorés qu'ils ont analysés. Ce pic est dû à la transition $1s \rightarrow 4p$. Le second pic, situé à 2831,7 eV, à 4 eV du premier, est moins intense et attribué à des transitions vers les niveaux d'énergie plus élevés. Il est de plus en plus marqué lorsque la teneur en chlore diminue.

Les principales oscillations sont situées respectivement à 20 eV et 60 eV du seuil, autour des positions 2846,8 eV et 2886,0 eV. Aucune variation de position de ces oscillations n'est observée, mais il semble qu'il y ait une corrélation entre l'amplitude des oscillations et la teneur en chlore puisque les amplitudes de ces oscillations des spectres entre aka0 (Cl : 12 %mass) et aka9 (Cl : 4,5 %mass) augmentent alors que la teneur en chlore des poudres analysées diminue. Ces observations rejoignent les analyses d'EXAFS présentées précédemment, qui indiquent que l'augmentation des amplitudes des oscillations correspond à une augmentation du nombre d'atomes sondés présents dans un environnement plus ordonné.

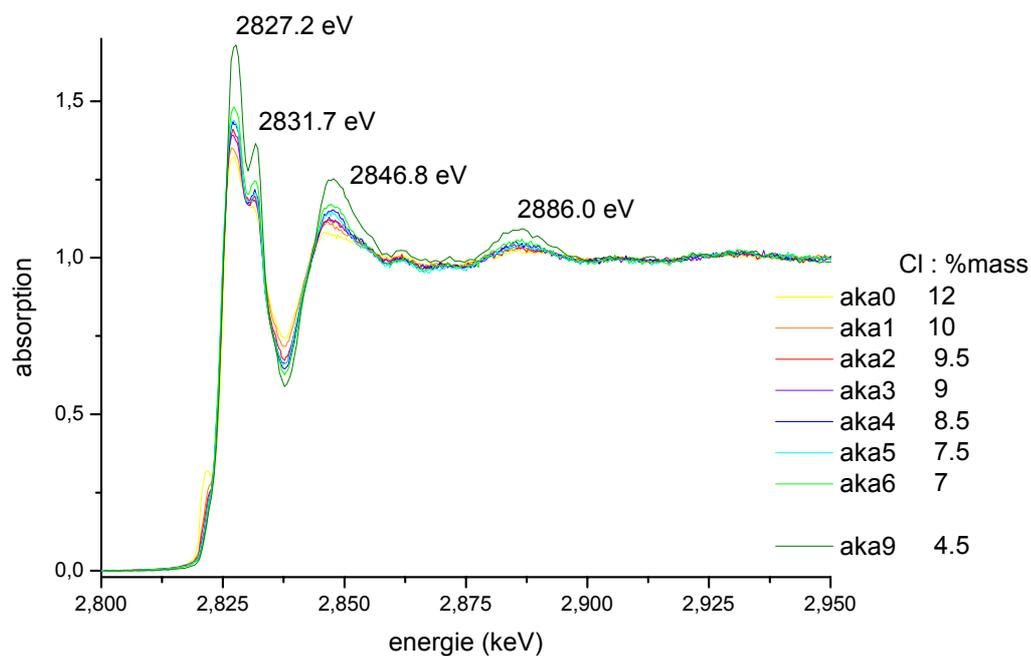


Figure 23 : spectres XANES au seuil du chlore des poudres d'akaganeite

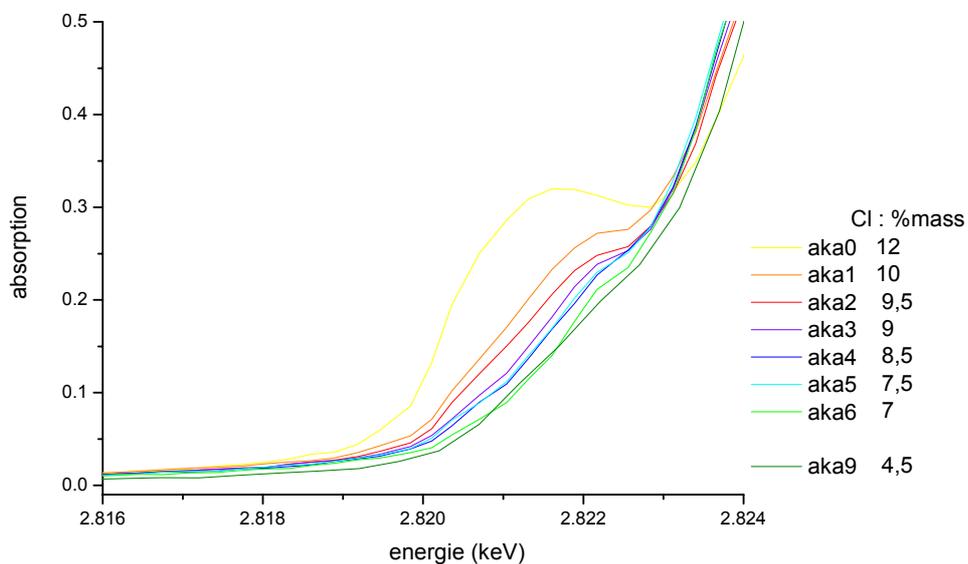


Figure 24 : XANES au seuil du chlore, pré seuil issus des spectres XANES acquis pour les poudres d'akaganeite à différentes teneurs en chlore

De nettes variations sont visibles au niveau du pré seuil (figure 24). Un pré pic est présent et est en effet beaucoup plus marqué pour une teneur en chlore importante (Cl : 12 %mass à 9 %mass), que pour les poudres à moindre teneur (Cl : 7%mass à 4,5 %mass). La présence d'un pré pic au seuil du chlore a été signalée par les travaux de Konishi et al (Konishi et al., 2004) qui montrent des spectres de différents composés chlorés et notamment de chlorure ferrique FeCl_3 et d'akaganeite. Le composé FeCl_3 possède effectivement des structures de pré seuil importantes, en revanche, celui de l'akaganeite est beaucoup moins marqué. De tels pré pics ont également été observés par Sugiura et al (Sugiura et al., 1981 ; 1973 ; Muramatsu et Sugiura , 1982) sur différents composés di et tri - chlorés. Ainsi, le pré pic résulte, de la transition Cl 1s vers les orbitales moléculaires composées des orbitales 3d du fer et des orbitales 3p du chlore. Il convient donc peut-être de considérer un mélange d'akaganeite et de chlorure ferrique FeCl_3 , reliquat de la méthode de préparation, dans la poudre synthétisée, le second composé étant en proportion assez faible (< 5 à 10%) ce qui expliquerait qu'il n'est pas identifié par les autres techniques d'analyses utilisées, exception fait de l'EXAFS. Cependant, comme le pré pic diminue avec la teneur en chlore, ceci signifie que si présence du composé FeCl_3 il y a, alors celui-ci est peu à peu éliminé au profit d'une akaganeite plus pure.

2.4.5. Synthèse des analyses d'absorption X

En ce qui concerne l'environnement local du fer étudié par EXAFS, aucune variation de la forme de la FFT en corrélation avec la variation de la teneur en chlore n'est observée. Ceci est conforme à la faible influence du chlore, distant de presque 4 Å, dans l'environnement du fer. En revanche, il existe une nette variation de l'amplitude de la FFT qui augmente quand la teneur en chlore diminue. Cela signifie que le nombre d'atomes sondés appartenant à un environnement ordonné, c'est-à-dire ceux de la structure, augmente par lavage successif du produit, ou que cette structure s'ordonne de mieux en mieux. De plus, l'existence de distance Fe-Cl à environ 2.3 Å semble correspondre à des entités FeCl_3 de synthèse. Ainsi, il est possible d'émettre l'hypothèse de la présence d'atomes adsorbés à la surface du produit. Ces derniers étant peu à peu éliminés.

La même tendance de l'organisation de la structure autour des atomes sondés, traduite par une augmentation de l'amplitude des oscillations EXAFS, est encore plus nette dans l'environnement local du chlore. Mais surtout, l'analyse des données au seuil du chlore fait apparaître des atomes de chlore entourés d'oxygènes à environ 3.1 Å, que l'on peut expliquer par un faible déplacement du chlore dans les canaux ou par la présence de chlore adsorbé par substitution aux OH dans les octaèdres à la surface du composé, et qui doit être mis en relation avec le troisième environnement du fer trouvé par spectrométrie Mössbauer.

En ce qui concerne les analyses XANES au seuil du chlore, une variation du pré seuil est observée : l'amplitude de celui-ci diminue avec la diminution du taux de chlore. La présence de ce pré seuil peut provenir de la présence d'un autre composé en proportion minoritaire, tel que FeCl_3 , qui est éliminé au cours des lavages. L'hypothèse est cohérente avec les résultats EXAFS au seuil du fer.

3. Synthèse des analyses structurales

Les analyses réalisées sur l'oxyhydroxyde akaganeite ont apporté des renseignements importants et complémentaires concernant l'influence de la teneur en chlore sur la structure cristalline de cette phase. Elles ont permis d'évaluer à la fois la présence du chlore adsorbé et du chlore de structure. Le bilan de cette étude est présenté dans le tableau 17.

En premier lieu, trois techniques donnent des renseignements concernant le chlore de structure. Les analyses de diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer et de spectroscopie Raman ont en effet mis en évidence des variations de paramètres corrélées avec la teneur en chlore. Dans le cas de la diffraction des rayons X, la modification de structure correspond à une augmentation de la maille dans les directions a et c en corrélation avec l'augmentation de la quantité de chlore contenue dans le produit. Dans le cas de la spectroscopie Raman, la variation de la teneur en chlore induit des variations d'intensité relative des bandes pour les vibrations associées aux liaisons des octaèdres (Fe – O, Fe–OH, etc). De plus un déplacement du pic principal de la région des vibrations des groupes hydroxyles est observé avec la diminution de la teneur en chlore. Les effets observés indirectement à travers les variations induites sur les bandes correspondant aux groupes hydroxyles, sont sans doute transmis par les liaisons hydrogènes créés dans les canaux de la structure entre les groupes hydroxyles et les anions chlorure. Dans le cas de la spectrométrie Mössbauer, les valeurs des paramètres d'éclatement quadrupolaire des deux sites du fer, augmentent parallèlement à la décroissance en chlore, traduisant une augmentation du gradient de champ électrique et donc une accentuation de la déformation de la distribution des charges autour du fer. L'effet est dû au chlore de structure car le chlore adsorbé n'étant pas lié au réseau, il ne peut y avoir d'absorption sans recul et donc pas d'effet Mössbauer. Les effets indiqués précédemment sont mis en évidence dès les premiers lavages.

En compléments, les analyses d'absorption X, ont mis en évidence différents types d'ions chlorures. Un léger déplacement du chlore de structure, dans les canaux, va le rapprocher des octaèdres. Les distances d(Cl–O) et l'environnement de charges du fer sont ainsi modifiées. Les variations d'amplitude des signaux EXAFS et XANES ont révélé la présence de chlore adsorbé, dont la proportion diminue avec la teneur en chlore. L'adsorption peut se faire par substitution des groupes hydroxyles des octaèdres impliquant la déformation de ceux-ci. Les analyses de spectrométrie Mössbauer et d'absorption X se rejoignent dans le sens où elles font apparaître des modifications qui représentent un certain désordre de la structure du à la position chlore : apparition de trois sites pour le fer. De plus, les analyses d'absorption X, ont montré qu'un reste de cristaux de chlorure ferrique FeCl_3 est présent, mais en proportion suffisamment faible pour ne pas pouvoir être identifié formellement avec les autres techniques.

Tableau 17 : apport des analyses et observations obtenues par les différentes techniques sur l'influence de la teneur en chlore dans la structure de l'akaganeite

Technique	Type d'analyses	Observations parallèlement à la diminution du taux de chlore	Interprétation
Diffraction des Rayons X		diminution des paramètres de maille a et c le paramètre b reste stable dès les premiers lavages la taille de la maille diminue dans les directions a et c	dès les premiers lavages, le chlore est enlevé de la structure de l'akaganeite
Spectroscopie Raman	région 100-1800 cm ⁻¹	dédoublment des raies lié aux différences d'intensité relative des bandes correspondant aux vibrations des liaisons des octaèdres : Fe-O, Fe-OH et O-Fe-O	Disparition du chlore des canaux qui est distribué de manière aléatoire
	région 3000-4000 cm ⁻¹	déplacement du pic principal vers les plus hauts nombres d'onde	les liaisons hydrogènes OH..Cl sont modifiées, conséquence de la diminution du chlore présent dans les canaux
Spectroscopie Mössbauer	T ambiante	Légère augmentation de l'éclatement quadripolaire pour les deux sites Fe1 et Fe2	le gradient de champ électrique augmente, ce qui correspond à une variation de la répartition de charges dues au chlore autour de l'atome de fer
	T = 77°K	pas de variations visible	

Technique	Type d'analyses	Observations parallèlement à la diminution du taux de chlore	Interprétation
Spectroscopie D'absorption	EXAFS au seuil Cl	pas de variation de la position des contributions mais variation de l'amplitude de la FFT qui augmente	il y a augmentation du nombre d'atomes sondés qui appartient à un environnement ordonné, i.e. ceux inclus dans la structure les atomes adsorbés sur le produit sont peu à peu éliminés
	XANES seuil chlore	diminution du pré seuil	Le pré seuil provient peut être de la présence d'un autre composé minoritaire, tel FeCl ₃ , qui petit à petit est éliminé
	EXAFS seuil fer	pas de variation de position visible, en revanche l'amplitude des oscillations augmente	Le fer sondé appartient à un environnement de plus en plus ordonné
	XANES seuil Fe	pas de variations visible	valence du fer et symétrie de son environnement local stables

Suite à ces observations, des hypothèses de relâchement des anions par l'akaganeite sont proposées sur la figure 25. La variation de la teneur en chlore est représentée en abscisse, les extrémités étant fixées par les poudres aka0 (Cl : 12 %mass) et aka9 (Cl : 4,5 %mass). L'axe des ordonnées correspond aux variations observées des paramètres. Cependant il faut noter que cette représentation ne veut en aucun cas quantifier les proportions de chlore adsorbé ou de structure mais suggère simplement des tendances déduites des analyses détaillées précédemment.

Lorsque la quantité de chlore du produit augmente, les amplitudes de FFT observées en EXAFS diminuent. La proportion de chlore adsorbée est donc de plus en plus importante (courbe rouge). Parallèlement à cela, une augmentation des paramètres de maille a et c est observée. La taille des canaux augmente donc avec la teneur en chlore, laissant supposer que de plus en plus de chlore est entré dans la structure. Cependant comme il n'y a pas de variation notable de l'environnement du chlore et du fer qui soit corrélée à la teneur en chlore, il n'y a pas de distorsion de la structure. Ceci peut être interprété par le fait que lors des lavages, le chlore adsorbé est éliminé plus rapidement que le chlore de structure, qui est dans les canaux de l'akaganeite.

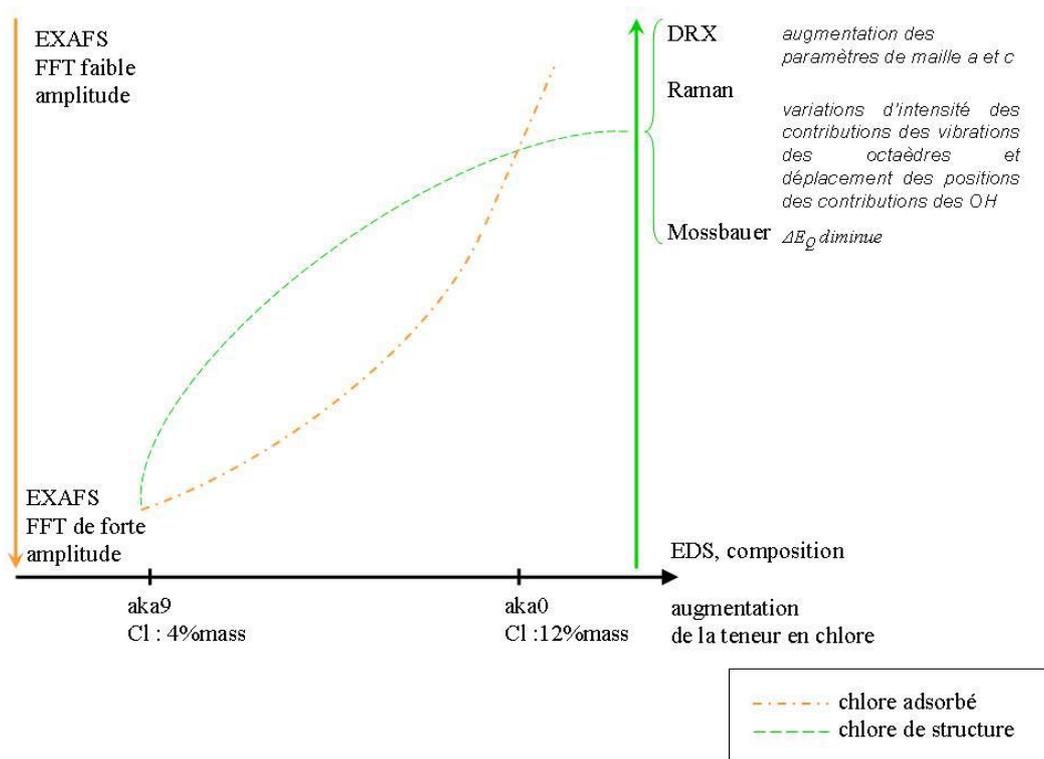


Figure 25 : schéma des effets de la teneur en chlore de l'akaganeite sur sa structure

II. Etude des échantillons archéologiques

Les objets, ou fragments d'objets sélectionnés pour cette étude composent le corpus présenté au chapitre II. Etant donné le grand nombre d'analyses effectuées sur les objets du corpus, seule une synthèse des résultats est présentée ici. Pour plus de détails, il est possible de se reporter aux annexes (annexe 3, p241) dans lesquelles une fiche synthèse présente les principaux résultats pour les objets étudiés.

1. Les phases néoformées

1.1. Description

Après découpe et polissage de l'objet, l'interface M/CPD est exposée à l'air. Un phénomène particulier peut alors se manifester au niveau de cette interface : le développement rapide de produits de corrosion apparaissant souvent sous forme d'écailles sphériques. Leur diamètre est de l'ordre de la dizaine de micromètres et elles se répartissent de manière relativement uniforme à l'interface M/CPD. La figure 26 présente des micrographies de ces écailles et cratères de corrosion observés sur les échantillons Avri 3 et GL0416x. Ce phénomène, est observé sur plusieurs échantillons, en présentant les mêmes caractéristiques quel que soit le site archéologique d'origine de l'objet. Il peut mener à une importante dégradation des objets.

1.2. Caractérisation

Les cartographies X (MEB/EDS) de la figure 27 présentent la répartition des éléments : oxygène, chlore et fer dans une zone de reprise de corrosion des échantillons Avri 3 et GL0416x. Elles mettent en évidence que les zones chlorées sont corrélées avec la présence des sphéroïdes, visibles en microscopie optique. Dans ces zones, l'analyse EDS indique une teneur en chlore de l'ordre de 12 %mass. Ce phénomène semble démontrer la présence d'ions chlorure dans les pores et fissures au niveau de l'interface métal/oxydes. Aussi, dans le cas où ces phases néoformées apparaissent, il est nécessaire de bien nettoyer la surface et de la polir jusqu'à ne plus observer le développement de ces sphéroïdes afin de poursuivre les observations.

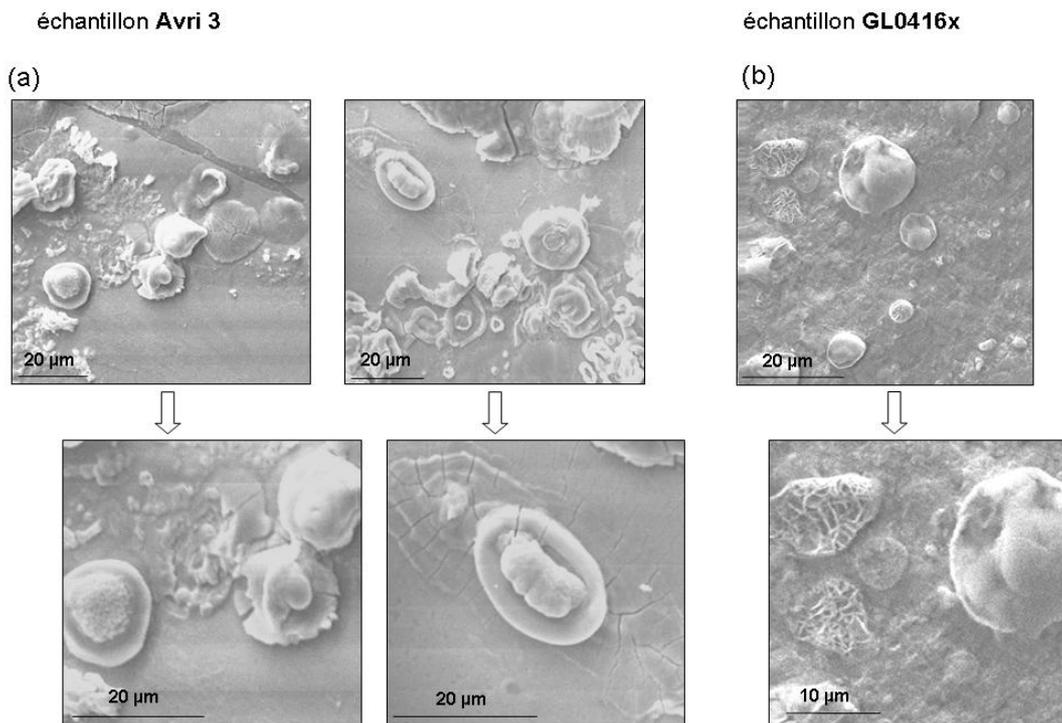


Figure 26 : micrographies MEB (e^- secondaires) représentant des écailles et cratères sur les échantillons (a) Avri3 et (b) GL0416x

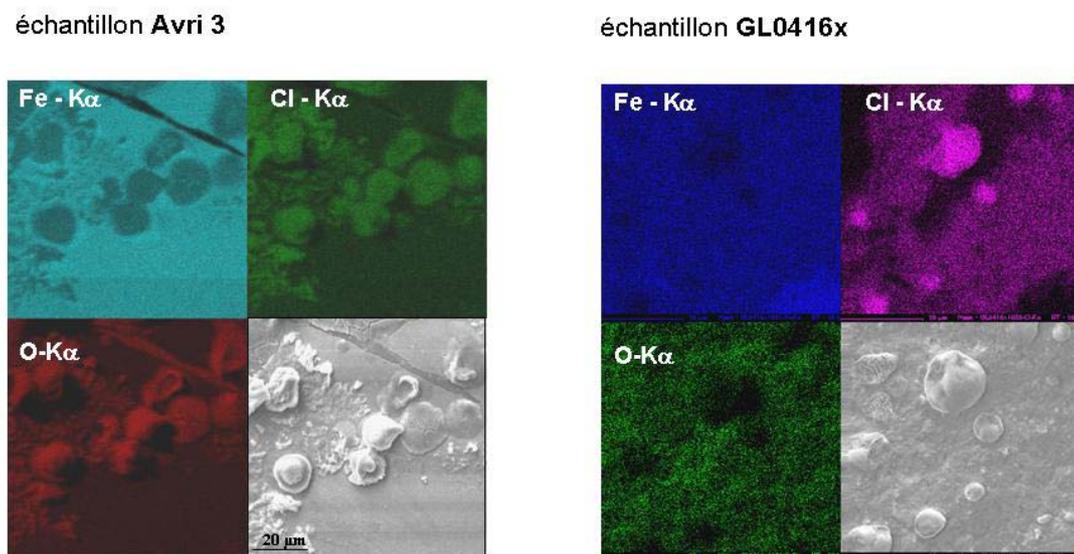


Figure 27 : images et cartographies élémentaires MEB/EDS ($K\alpha$) des écailles sphériques observées sur les échantillons Avri 3 et GL0416x

2. Les systèmes de corrosion

Cette section présente la morphologie, la composition et la structure des produits de corrosion des objets du corpus. Elle s'intéresse en premier lieu aux phases majoritaires composant les CPD, puis s'attache à la description des produits de corrosion chlorés.

2.1. Epaisseur des produits de corrosion

Pour chacun des objets analysés, les épaisseurs des couches de produits de corrosion ont été évaluées. Elles sont définies d'une part par l'interface M/CPD et d'autre part par l'interface MT/S. Les mesures sont réalisées en plusieurs points car pour un même échantillon les épaisseurs varient du fait de l'hétérogénéité des couches de corrosion, et notamment par l'irrégularité de l'interface M/CPD. Les résultats des mesures sont indiqués sur la figure 28. Sur ce graphique, les barres correspondent aux valeurs extrêmes rencontrées sur le même échantillon.

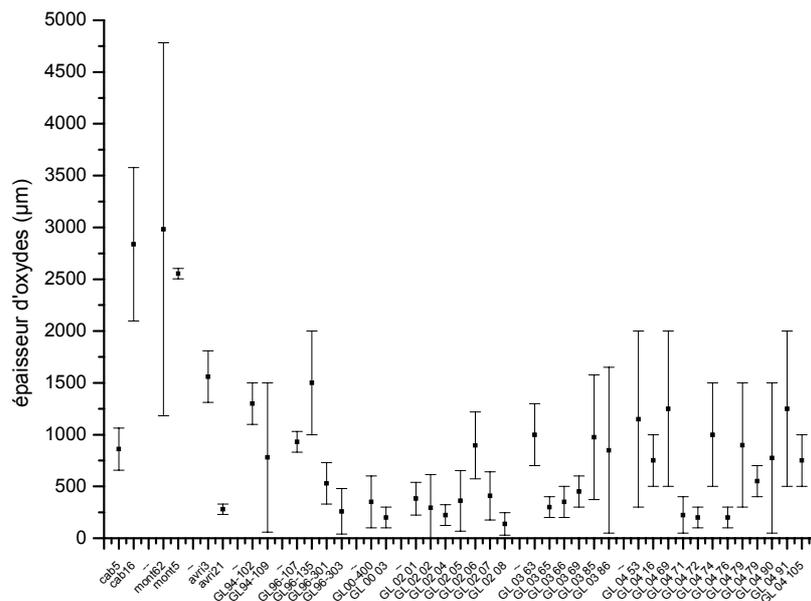


Figure 28 : épaisseurs de corrosion mesurées sur les échantillons des sites de Cabaret, Montbaron, Avrilly et Glinet

De fortes variations des épaisseurs sont ainsi mises en évidence pour chacun des échantillons étudiés. Pour les échantillons d'Avrilly et de Cabaret. Les valeurs sont très variables d'un échantillon à l'autre mais également pour un même échantillon. Dans le cas du site de Montbaron, les épaisseurs sont en moyenne de 2770 μm , mais l'échantillon Mont6-2 présente un très fort écart (1800 μm) entre les valeurs extrêmes. Enfin, pour le site de Glinet, dont provient une majorité des échantillons, les variations sont de 140 à 1500 μm avec une valeur moyenne de 670 μm . Il est assez fréquent d'observer sur les clous du site archéologique de Glinet qu'une des faces est beaucoup plus corrodée (figure 29). Dans ce cas, il est intéressant de noter que les produits de corrosion chlorés se distribuent toujours dans la partie où les CPD sont les plus importantes.

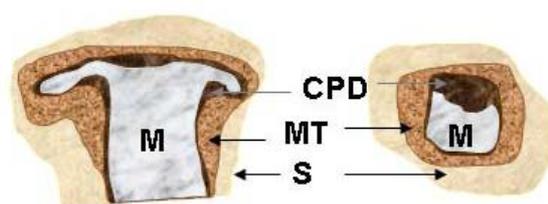


Figure 29 : schématisation des couches de corrosion pour les clous issus du site archéologique de Glinet

2.2. Caractérisation des produits de corrosion non chlorés

Ce paragraphe présente les analyses et observations faites sur l'ensemble des objets du corpus en ce qui concerne les produits de corrosion non chlorés. Ainsi, les composition et structure des produits de corrosion constituant la CPD seront présentés pour chaque site, permettant d'établir les faciès de corrosion, hors produits de corrosion chlorés, ceux-ci étant détaillés dans la partie suivante. Ces résultats ont été obtenus en combinant les méthodes citées dans le chapitre II. Ils recourent les résultats obtenus lors d'études précédentes (Neff et al., 2005 ; Vega, 2004 ; Neff, 2003) réalisées sur des objets provenant des mêmes sites archéologiques et ne seront donc pas détaillés ici (voir annexe 3, p241).

Site d'Avrilly

Les deux objets Avri 3 et Avri 21, qui proviennent de ce site ont des CPD nettement différentes tant du point de vue de la morphologie et composition que de la structure. Dans le cas de l'échantillon Avri 3, la présence de sidérite en contact avec le métal a été identifiée, elle n'est cependant pas présente sur tout le pourtour de l'échantillon. Les autres parties des CPD sont majoritairement constituées de magnétite et goéthite sous un aspect marbré. Une particularité a aussi été mise en évidence, il s'agit de la présence de phosphore et de calcium, évoquant l'hypothèse de la présence d'un phosphate mixte de fer et de calcium dans les produits de corrosion. L'échantillon Avri 21 possède quant à lui une CPD non uniforme que l'on peut séparer en deux sous couches, la première étant moins poreuse que la seconde ; le tout est cependant majoritairement composé de magnétite.

Site de Cabaret

Les deux échantillons Cab 5 et Cab 16 provenant de ce site, sont très semblables du point de vue de la composition et structure des produits de corrosion constituant la CPD. Ceux ci sont d'aspect marbrés, la phase majoritaire étant la goethite, qui inclue des liserés clairs de magnétite et/ou de maghémite. Cependant, une particularité de l'échantillon Cab 16 a été mise en évidence : la présence de calcium le long des fissures présentes dans la CPD ; l'analyse structurale a permis d'identifier de la calcite entourée de magnétite.

Site de Montbaron

Les deux échantillons en provenance de ce site, sont totalement dissemblables d'un point de vue morphologie, composition et structure des phases en présence. L'échantillon Mont 5 présente une typologie assez proche de celle observée pour les échantillons des sites présentés précédemment, c'est à dire qu'il possède une CPD majoritairement constituée de marbrures de magnétite incluses dans une matrice de goethite. Cependant la sidérite est également présente à certains endroits de l'interface M/CPD, et des zones de carbonate de calcium ont pu être localisées dans la CPD. En revanche, l'objet Mont 6.2 est très différent en ce qui concerne l'agencement des phases constituant la CPD. En effet, celle ci contient, en plus des deux phases communes aux autres échantillons (goethite et magnétite), des carbonates sous forme de sphérules de sidérite.

Site de Glinet

Les objets issus du site de Glinet représentent un ensemble important, constitué de 20 objets. Ils possèdent une répartition des phases relativement homogène. L'analyse structurale montre pour ces échantillons que la CPD est majoritairement constituée de sidérite, et une bande constituée d'un mélange de goethite et de magnétite formant des marbrures sépare la CPD du MT.

La corrosion généralisée observée sur les échantillons provenant des trois sites archéologiques d'Avrilly, de Cabaret et de Montbaron présente une certaine homogénéité. Cette homogénéité se vérifie autant du point de vue des nuances de couleur que de l'agencement des couches. En effet, les CPD sont, dans la plupart des cas, constituées d'un mélange de phases dans lesquelles sont identifiées majoritairement la goethite et la magnétite. Dans ce cas, la phase sombre majoritaire est la goethite et elle inclue des liserés clairs de magnétite et/ou de maghémite. Ainsi les résultats obtenus pour les échantillons de ces sites rejoignent les observations et résultats mis en évidence dans les travaux de Neff (Neff, 2003).

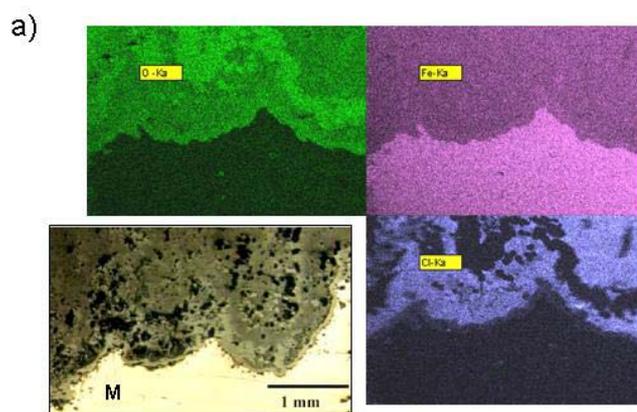
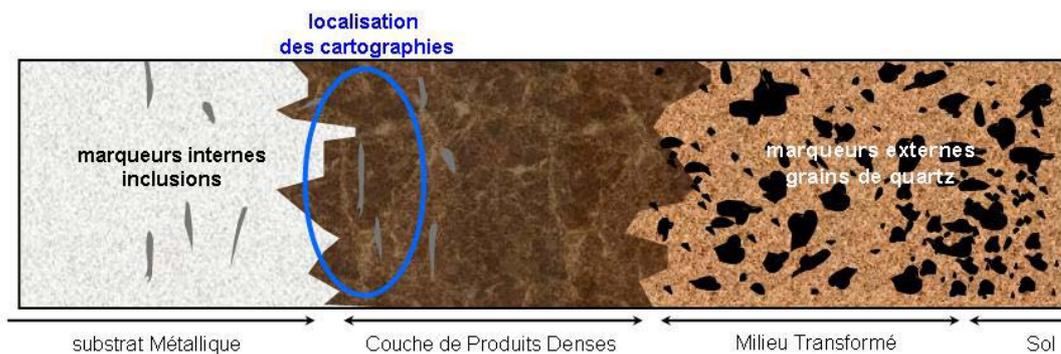
En ce qui concerne les objets issus du site de Glinet, différents faciès de corrosion classés en quatre types avaient été définis par Vega (Vega, 2004) :

- type 1 : la CPD est constituée de goethite incluant quelques liserés de magnétite et maghémite.
- type 2 : la CPD est constituée de sidérite, goethite et magnétite. La sidérite est présente à l'interface M/CPD en couche continue ou discontinue.
- type 3 : la CPD est majoritairement constituée de goethite incluant de la magnétite et de la sidérite à l'interface CPD/MT.
- type 4 : la sidérite est la phase majoritaire dans la CPD.

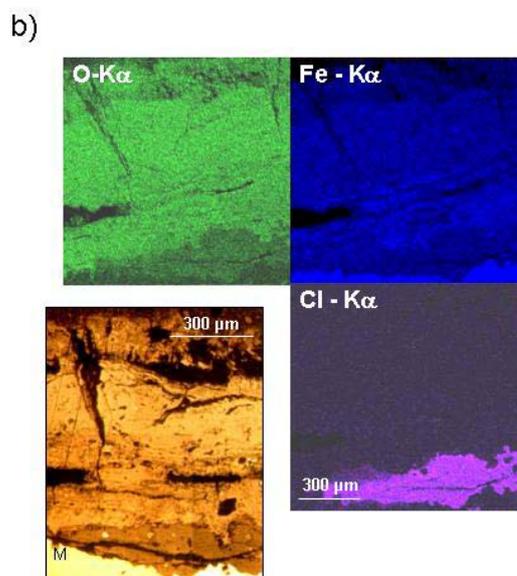
Dans le cas des échantillons du site de Glinet étudiés présentement, les types 2 et 4 sont identifiés : il y a toujours de la sidérite à l'interface M/CPD en quantité plus ou moins importante.

3. Morphologie et composition des produits de corrosion chlorés

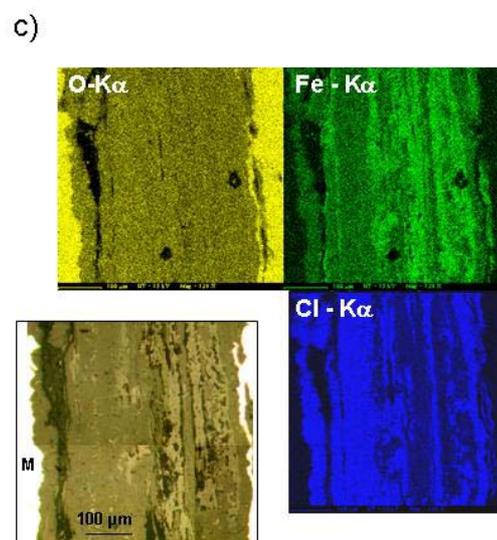
Les produits de corrosion chlorés peuvent être rencontrés sous différentes morphologies. Ainsi, selon les échantillons, des bandes parallèles à l'interface M/CPD avec une alternance de la teneur en chlore, des sphérules et autres zones informes discontinues ont pu être observées. La figure 30 présente des micrographies optiques et des cartographies X élémentaires MEB/EDS réalisées sur trois échantillons représentatifs du corpus : Mont 6-2, GL0363y et Avri 3. La répartition des éléments majeurs : fer, oxygène et chlore met ainsi en évidence les différentes morphologies qui peuvent être rencontrées. Les zones chlorées se présentent sous forme arrondies sur l'échantillon Mont6-2, sous forme de taches discontinues sur l'échantillon GL0363y ou encore sous la forme de bandes parallèles à l'interface M/CPD sur l'échantillon Avri 3. Dans ces trois cas les phases chlorées sont effectivement associées aux zones les plus foncées des CPD observées en microscopie optique. Elles se situent au contact du métal, mais ne sont pas continues tout au long de cette interface. Lorsqu'ils sont exposés sous une lumière polarisée au microscope optique, les produits de corrosion chlorés ont la particularité d'apparaître de couleur rouge, ainsi que le montre la figure 31 pour les échantillons Avri 3 et Cab 5. Ceci est très commode pour leur repérage.



échantillon Mont 6.2



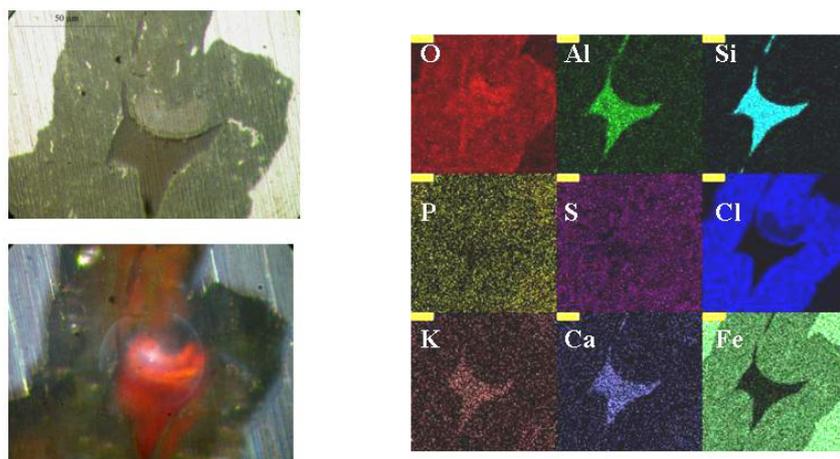
échantillon GL0363y



échantillon Avri 3

Figure 30 : localisation et morphologie des produits de corrosion chlorés ; micrographies optiques et cartographies élémentaires MEB/EDS obtenues pour les échantillons GL0363y, Mont6-2 et Avri 3.

échantillon avri 3



échantillon Cab 5

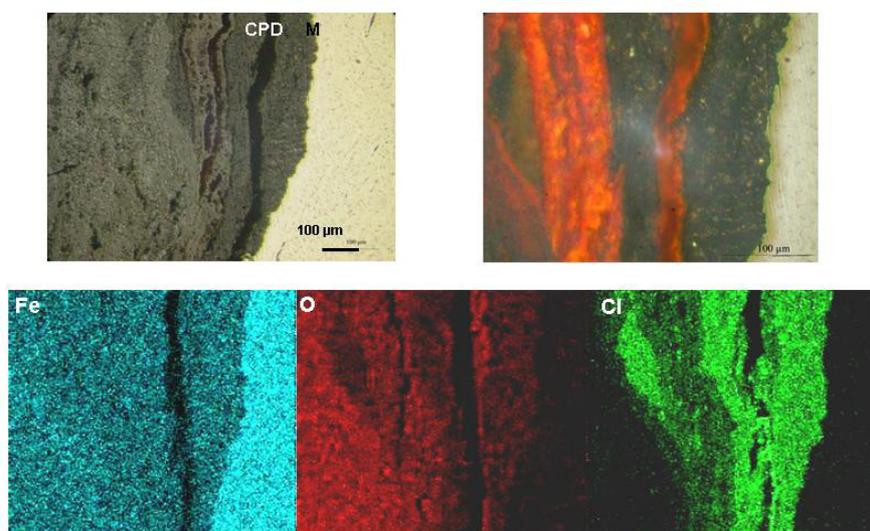


Figure 31 : micrographie optique en lumière blanche et polarisée et cartographies X de zones chlorées observées sur les échantillons Avri 3 et Cab 5

Afin de déterminer les teneurs élémentaires de ces zones chlorées, des profils de concentration ont été réalisés sur les coupes transversales d'échantillons, depuis l'interface M/CPD jusqu'au MT. Cette interface M/CPD correspond alors à l'origine des distances des graphiques visibles sur les figures 32, 33 et 34.

Les différentes parties du système de corrosion définies précédemment (voir chapitre I) sont retrouvées ici d'après la distribution sur les profils des éléments majeurs que sont le fer, l'oxygène, le chlore et le silicium. Comme dans les précédentes études de D. Neff et E. Vega (Neff, 2003 ; Vega, 2004), une décroissance de la teneur en fer de 100 %mass à 60 %mass environ est observée parfois dans les premiers micromètres. Cet effet correspond à une irrégularité de la couche. Puis les teneurs en fer et oxygène sont quasi stables, respectivement de l'ordre de 60 %mass et 30 %mass. Ces teneurs sont représentatives de compositions d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer et permettent d'identifier la CPD. Enfin, sur la fin du profil, la quantité de silicium croît, indiquant une quantité de grains de quartz de plus en plus importante, et est associée à une diminution du taux de fer, caractéristique du MT.

Cependant, s'ajoute à ce profil une quantité non négligeable de chlore au niveau de l'interface M/CPD. La comparaison des profils permet de voir que le taux de chlore varie énormément d'un échantillon à l'autre mais également sur un même échantillon. Ainsi, certains échantillons mettent en évidence des zones chlorées, de différentes teneurs. Très souvent, deux zones sont identifiables. La première (zone 1) contient de l'ordre de 5 %mass à 8 %mass tandis que la seconde zone (zone 2) met en évidence un taux beaucoup plus élevé, de l'ordre de 15 %mass à 20 %mass. Par exemple les échantillons GL0363y et Cab 5 possèdent ces deux zones dissociées, respectivement en zones informes discontinues et en zones alternées, tandis que les échantillons Mont 5 et Cab 16 présentent des zones mélangées l'une dans l'autre. Enfin, certains échantillons ne possèdent qu'une seule de ces zones. Ces exemples sont détaillés ci dessous.

Les observations faites pour l'échantillon GL0363y sont reportées sur la figure 32. Les couches chlorées sont formées par deux taches accolées l'une à l'autre, comme l'indique la cartographie X (figure 32a). Le profil moyenné réalisé en EDS (figure 32b) permet d'évaluer les teneurs de ces zones. La plus large et visible mesure environ 100 μm et est située au niveau de l'interface M/CPD directement au contact du métal. Elle contient le plus fort taux de chlore, avec une teneur de l'ordre de 15%mass. L'autre zone mesure environ 50 μm et contient une teneur moindre en chlore, de l'ordre de 5%mass. Elle est située entre la première zone et les autres produits de corrosion constituant la CPD.

En ce qui concerne l'échantillon Cab 5, comme l'a montré la cartographie de la figure 33, deux zones de taux de chlore très différents apparaissent également nettement. Ces deux zones, sont présentes en alternance depuis l'interface M/CPD jusque 400 μm dans les CPD. Les largeurs des bandes sont de l'ordre de 150 μm /100 μm /50 μm . Le profil élémentaire (figure 33b), réalisé par pointé en EPMA indique les teneurs de ces zones. La première montre un taux de l'ordre de 8 %mass alors que la seconde a une teneur de 18 %mass.

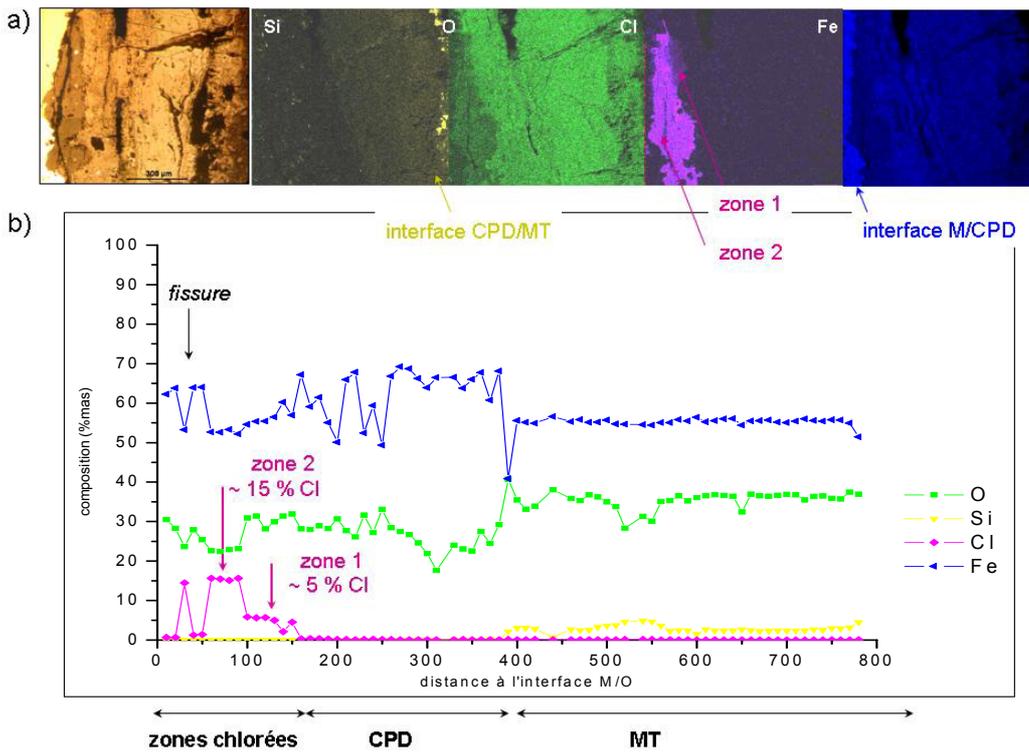


Figure 32 : échantillon GL0363y, a) micrographie optique, cartographie MEB/EDS, b) profil élémentaire en pointés EPMA.

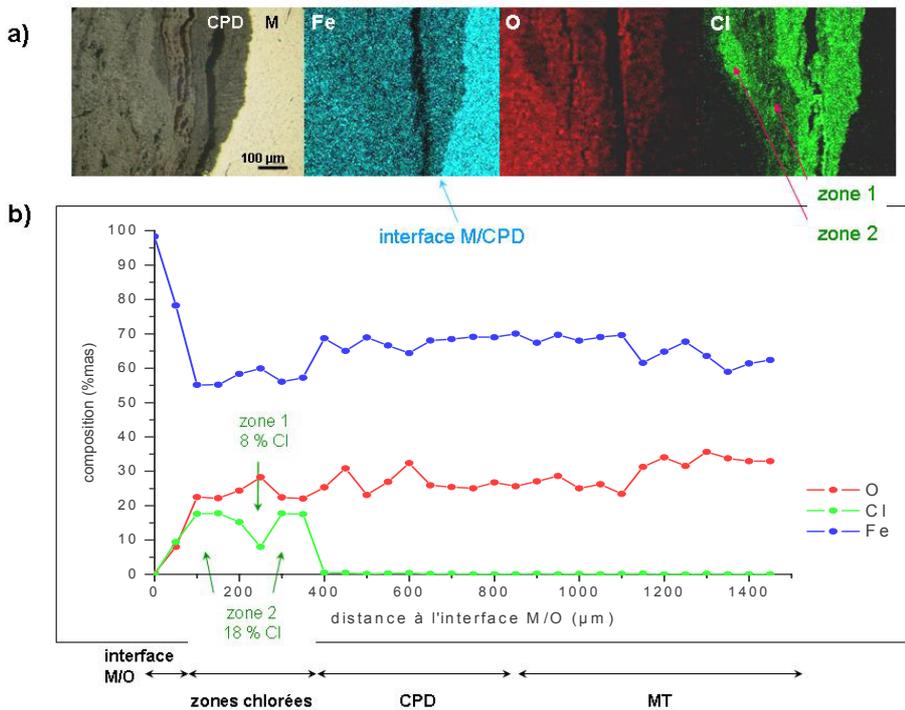
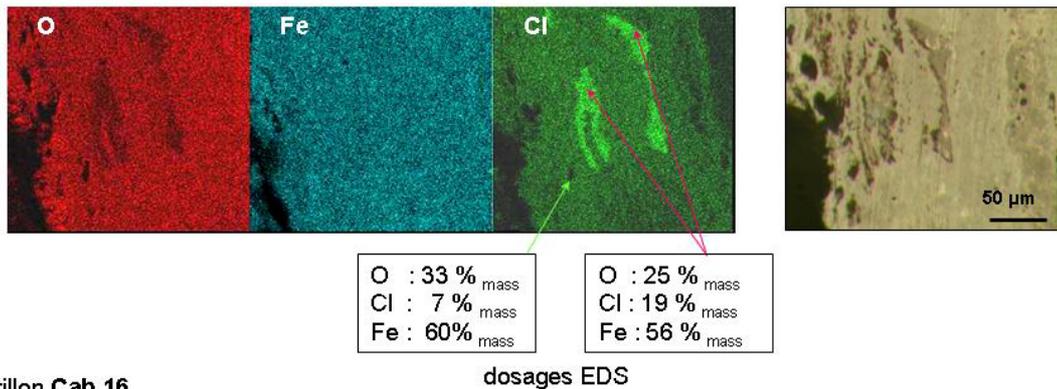


Figure 33 : échantillon Cab 5, a) micrographie optique et cartographie EDS, b) profil moyenné élémentaire EDS

Pour d'autres échantillons, tels que les échantillons Mont 5 et Cab 16 indiqués sur la figure 34, ces deux zones à différentes teneurs sont imbriquées l'une dans l'autre. Ainsi, pour l'échantillon Mont 5 elles se localisent dans de petites zones de l'ordre de la dizaine de micromètres, qui contiennent un fort taux de chlore de près de 20 %mass. Elles sont incluses dans une zone plus large d'environ 190 μm , présentant un moindre taux de chlore, de l'ordre de 7 %mass. Inversement, pour l'échantillon Cab 16, une zone de forte teneur, à 18 %mass de chlore, entoure une zone à moindre teneur, de 8 %mass de chlore. Leurs largeurs varient de 10 à 100 μm selon la localisation dans la couche comme le montre la cartographie.

échantillon Mont 5



échantillon Cab 16

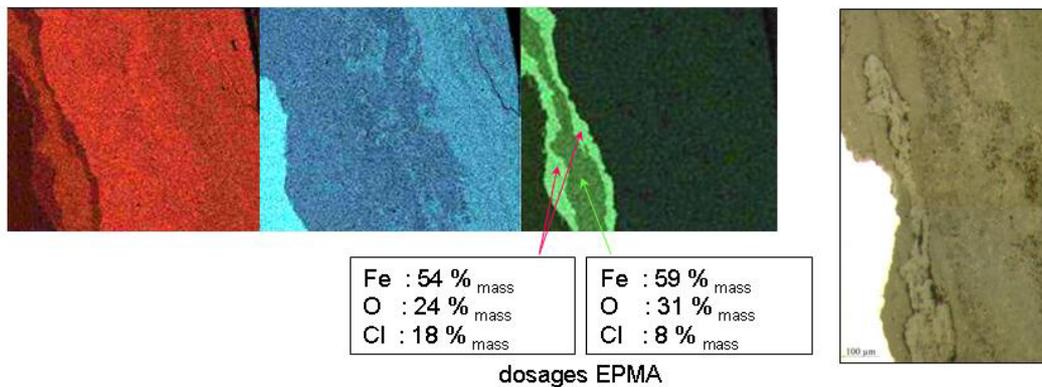


Figure 34 : micrographie optique et cartographie MEB/EDS des échantillons Mont5 et Cab 16

Des échantillons pour lesquels la teneur en chlore est uniforme peuvent également être rencontrés. Ainsi pour l'échantillon GL0386x, présenté sur la figure 35, il apparaît une seule mais très large zone, de 500 μm , qui semble constituer toutes les CPD. Elle possède une forte teneur en chlore, de 15 %mass en moyenne. Cependant il faut noter que cet échantillon montre certaines particularités avec la présence supplémentaire de liserés de Si, S et P inclus dans cette zone chlorée.

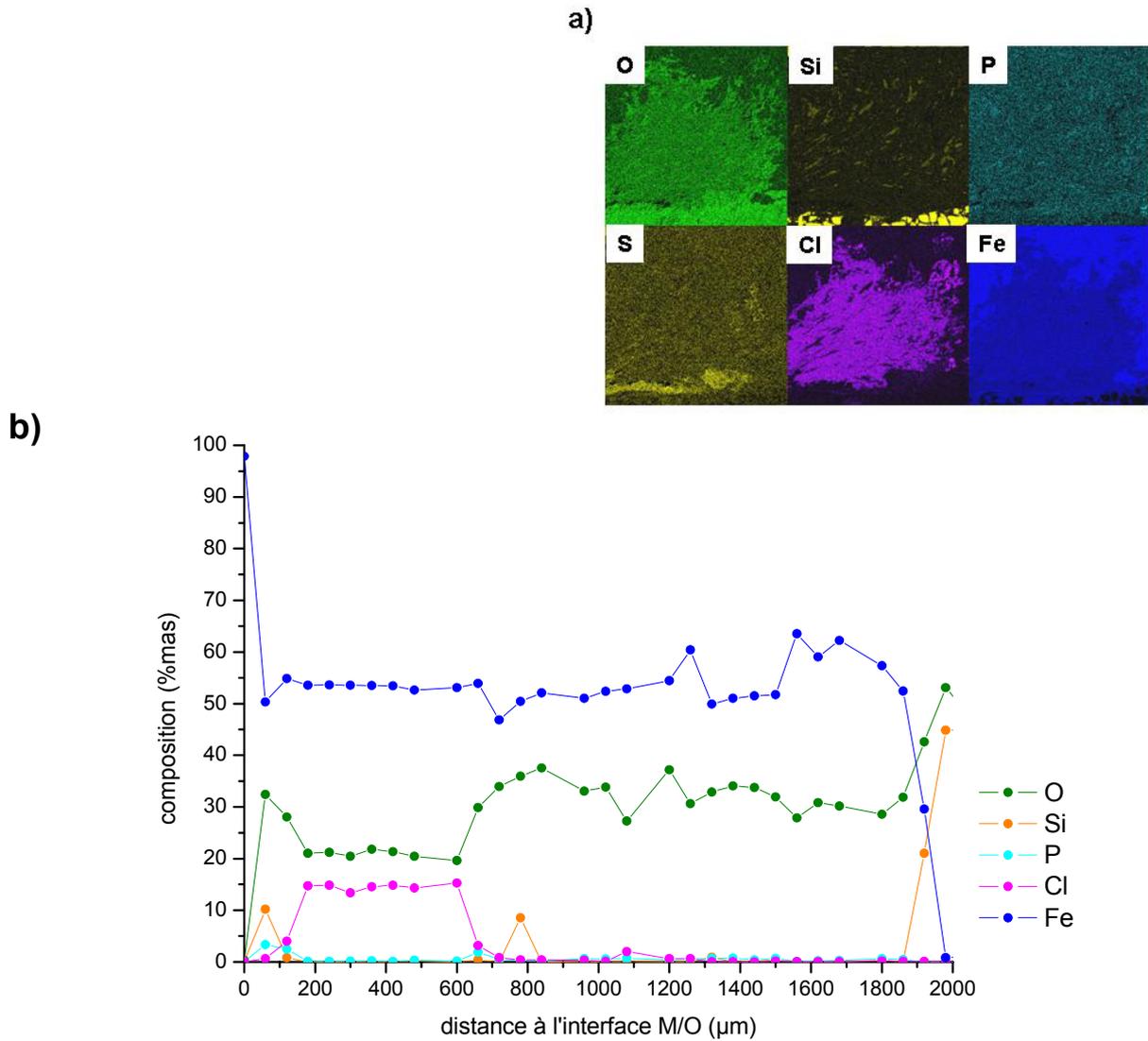


Figure 35 : échantillon GL0386x a) cartographie MEB/EDS b) dosages EPMA, profil élémentaire par pointés

Les mesures d'épaisseur de ces produits de corrosion chlorés ont été réalisées pour chacun des échantillons du corpus. Les mesures sont regroupées dans le tableau 18. L'épaisseur totale des CPD sur la même coupe transverse a également été mesurée afin d'évaluer la proportion des phases chlorées dans les zones d'intérêt. De telles mesures montrent que les produits de corrosion chlorés présentent des épaisseurs relativement fines en comparaison de la totalité des produits de corrosion du même échantillon (généralement de l'ordre de 25 % par rapport à l'épaisseur totale sur le même profil). Quelques exceptions présentent des zones chlorées qui occupent toute la largeur des CPD mais il faut bien noter qu'en aucun cas ces produits de corrosion chlorés sont présents sur tout le pourtour de l'échantillon.

Tableau 18 : compositions et épaisseurs des produits de corrosion chlorés présent dans les CPD des échantillons étudiés, d1 : épaisseur totale des produit de corrosion chlorés, d2 : épaisseur totale des CPD

Sites	échantillons	zone 1		zone 2		d1(µm)	d2(µm)	
		composition Cl %mass	épaisseur (µm)	composition Cl %mass	épaisseur (µm)			
Avrilly	Avri 21	2-3	75	-	-	75	350	
	Avri 3	5	3 taches 20 µm	17	4 taches 20 µm 1 couche 160 µm	300	-	
Cabaret	CAB 5	5-8	3 couches 35 µm	18	2 couches 40 µm	200	1500	
	CAB 16	8		18			857	
Montbaron	MONT5	5	190	16	taches 50 µm	240	1136	
	MONT6	2-3	150	20	50	200	4000	
Glinet	GL 03 63 x	5-10	300	-	-	300	1200	
	GL 03 63 y	5	50	15-20	200	250	600	
	GL 03 66	10	100	-	-	100	2500	
	GL 03 72 x	8	2 bandes 200 µm	19	2 bandes 250 µm	900	2900	
	GL 03 72 y	4	60	-	-	60	750	
	GL 03 76 y	10	50	-	-	50	860	
	GL 03 84	-	-	20	50	50	380	
	GL 03 86 x	-	-	15	500	500	500 à 1800	
	GL 03 86 y	4-12	600	-	-	600	1900	
	GL 03 88	8	100	-	-	100	2000	
	GL 04 16 x	2-5	300	-	-	300	600	
	GL 04 53							
	GL 04 69 y	4-5	150	23	250	400	2000	
GL 04 79 y	10-15	300	-	-	300	1200		
GL 04 90 x	-	-	20-23	100	100	450		

4. Identification structurale des phases chlorées

4.1. Analyses structurales à l'échelle macroscopique

Les phases chlorées étant minoritaires, il est donc difficile de les identifier par une analyse à l'échelle macroscopique. En effet, un essai a été effectué en grattant simplement les produits de corrosion et en faisant une identification par diffraction des rayons X classique. Le diffractogramme de la figure 36, obtenue pour l'échantillon GL94103 illustre ce type d'analyse et met en évidence les phases majoritaires présentes dans les échantillons : la magnétite et la goéthite mais non pas les produits de corrosion chlorés : les pics de l'akaganeite apparaissent difficilement.

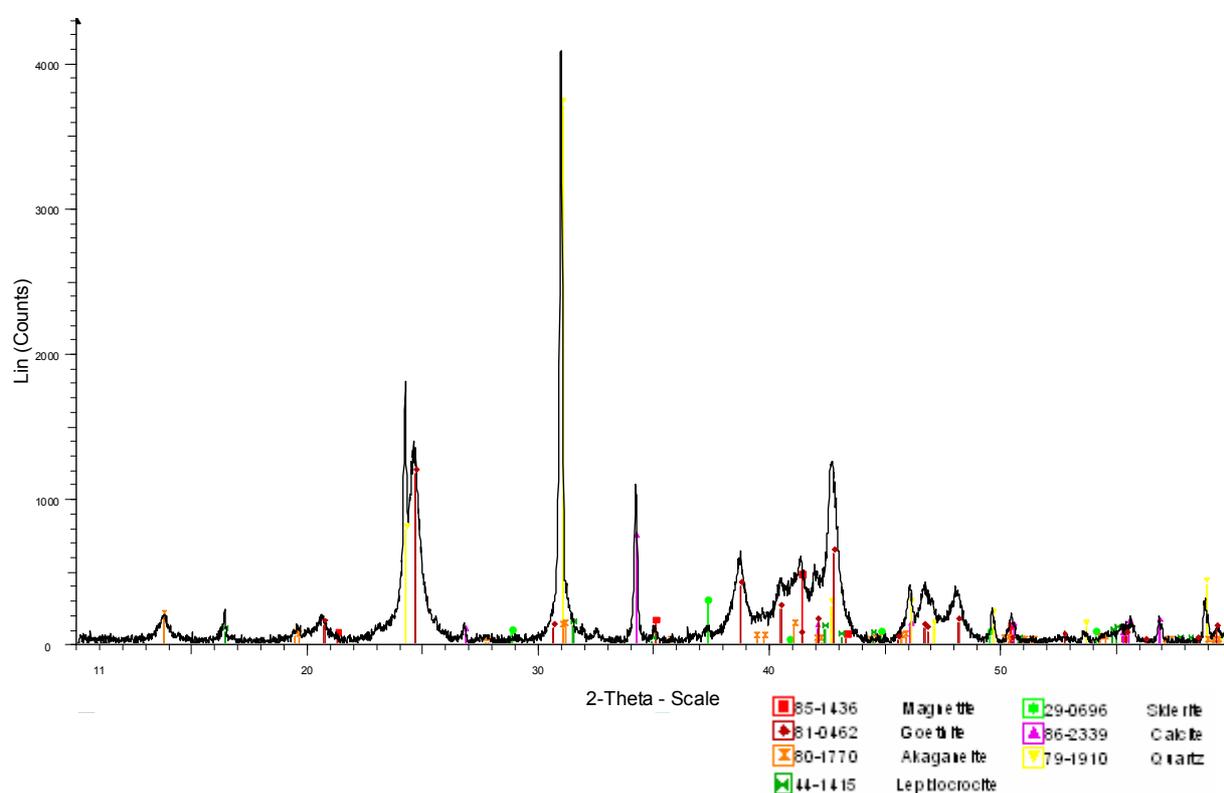


Figure 36 : diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X sur des produits de corrosion grattés à la surface d'un objet archéologique, GL94103

Une telle analyse ne permet pas d'obtenir des données sur l'organisation à l'échelle micrométrique des phases en présence. C'est pourquoi il a été choisi de réaliser des analyses utilisant un micro faisceau afin d'identifier localement toutes les phases constituant les produits de corrosion des échantillons et en particulier les produits de corrosion chlorés situés à l'interface M/CPD.

4.2. Analyses structurales à l'échelle microscopique

4.2.1. Micro diffraction des rayons X et micro spectroscopie Raman

Dans ce paragraphe, les analyses micro structurales, réalisées sur les zones chlorées précédemment localisées et dosées par micrographie optique, MEB-EDS et EPMA sont détaillées. La combinaison des techniques μ Raman, μ DRX et μ XANES a permis une identification locale et structurale à l'échelle du micromètre des phases constitutives des CPD.

Les résultats d'analyses mettent en évidence la présence de deux phases cristallisées dans les CPD correspondant aux deux zones de teneur en chlore différente. Ces zones contiennent selon les échantillons de 2 %mass à 10 %mass et de 15 %mass à 23 %mass de chlore et sont désignées respectivement par zone 1 et zone 2. La figure 37 montre en exemple les résultats de caractérisation obtenus pour l'échantillon Cab 5. Les résultats sont retrouvés pour les deux types de zones, sur tous les échantillons du corpus (voir annexe 3).

La phase présente dans la zone 1 (Cl : 8%mass) peut être très facilement associée à l'**akaganeite**, oxyhydroxyde de formule chimique β -FeOOH. Dans la région d'intérêt du spectre Raman située de 200 à 1200 cm^{-1} , la phase chlorée identifiée montre par comparaison au spectre de référence réalisé sur la poudre d'akaganeite synthétisée au laboratoire des bandes qui correspondent effectivement à ce composé. Le spectre indique trois bandes principales à 311 cm^{-1} , 393 cm^{-1} et 721 cm^{-1} , et d'autres bandes moins intenses à 494 cm^{-1} , 535 cm^{-1} , 609 cm^{-1} , 920 cm^{-1} et 1153 cm^{-1} . Cette région correspond pour les oxydes et oxyhydroxydes de fer aux vibrations des liaisons Fe – O – H et Fe – O. De plus un massif large et peu structuré apparaît vers 3515–3520 cm^{-1} . Il correspond aux vibrations mettant en jeu des liaisons hydroxyles OH. De plus, les analyses par μ DRX confirment cette identification en montrant un spectre similaire aux spectres de références correspondant aux fiches JCPDF (voir en annexe) de l'**akaganeite** (Post et Buchwald., 2003). Cependant il faut rappeler que cette phase est présente seulement au niveau de la zone 1, contenant de l'ordre de 8 %mass de chlore, ce qui correspond à une teneur moyenne dans les akaganeite de références (aka4 et aka5, Cl : 7-8%mass)

En revanche, dans les zones à plus forte teneur en chlore, de l'ordre de 20%mass, une autre phase a pu être mise en évidence. La phase localisée présente un spectre Raman non référencé. Dans la région d'intérêt du spectre Raman située de 200 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} , cinq bandes sont présentes à : 159 cm^{-1} , 315 cm^{-1} , 427 cm^{-1} , 614 cm^{-1} et 800 cm^{-1} . Une particularité est la présence d'un massif très intense composé de deux bandes, dans la région des vibrations des groupes hydroxyles OH : 3550 cm^{-1} et 3560 cm^{-1} . Comparée à celle de l'akaganeite dans la même région, l'intensité est cinq fois plus importante. Une analyse complémentaire de μ DRX montre un spectre de diffraction en assez bon accord avec celui de l'hydroxychlorure de fer II de formule β -Fe₂(OH)₃Cl, indiqué sur l'unique fiche JCPDF qui lui correspond, numérotée 34-0199 (Visser, 1982).

Concernant l'étude μ Raman, un parallèle a pu être fait avec les hydroxychlorures de cuivre de la famille de l'atacamite de formule $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Pour cette phase en effet et en particulier pour la région aux bas nombres d'onde les bandes des deux spectres sont relativement proches. Ceci permet de formuler des hypothèses sur les attributions des bandes pour le composé ferreux, par comparaison avec les composés cuivreux. Par exemple, la bande la plus intense, vers 160 cm^{-1} , peut être comparée à la seconde bande de l'hydroxychlorure de cuivre observée vers 150 cm^{-1} . Elle est attribuée au mode de vibration de déformation angulaire $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$, et correspondrait donc ici au mode de vibration de déformation angulaire $\text{O}-\text{Fe}-\text{O}$. De plus, la bande vers 427 cm^{-1} peut correspondre à la vibration des liaisons $\text{Fe}-\text{O}$ car dans la même région des vibrations des liaisons $\text{Cu}-\text{O}$ l'atacamite a des bandes à vers 510 cm^{-1} , 450 cm^{-1} et $410-420\text{ cm}^{-1}$. Cependant il est aussi possible que cette bande à 427 cm^{-1} ne soit pas due à la présence de la rouille verte (Trolard et al., 1997 ; Boucherit et al., 1991) mais aucune autre technique n'a permis de le confirmer. Entre les deux bandes indiquées précédemment, une autre analogie peut être faite. Il existe une région des vibrations des liaisons $\text{Cu}-\text{Cl}$ dans laquelle la bande à 820 cm^{-1} peut être comparés à celle situé à 800 cm^{-1} dans le cas de l'hydroxychlorure ferreux. Il s'agit de la déformation des liaisons hydroxyle OH . Les comparaisons des déplacements Raman des phases cuivreuse et ferreuse est indiquée dans le tableau 19. La présence de l'hydroxychlorure $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{H})_3\text{Cl}$ serait alors confirmée.

Les analyses μ DRX et μ Raman ont été utilisées afin de caractériser finement, de manière locale et structurale les produits de corrosion chlorés présents dans la CPD. Deux phases cristallisées ont été ainsi identifiées : l'akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$ l'hydroxychlorure $\beta\text{-Fe}_2\text{O}(\text{H})_3\text{Cl}$. Ce dernier n'a apparemment jamais été mis en évidence sur les échantillons archéologiques ferreux enfouis dans les sols. Il reste à déterminer la position et/ou mobilité du chlore dans ces phases, Les techniques de spectroscopie d'absorption μ XANES et μ EXAFS ont été utilisées au seuil K du fer et du chlore sur les coupes transversales d'échantillon (voir chapitre II). Les analyses devraient permettre de préciser les résultats de μ DRX et μ Raman et de sonder les phases mal cristallisées. De plus, des analyses sur les zones contenant de l'akaganeite dans les couches de corrosion des objets archéologiques, pourront être comparées aux tendances observées en partie I sur l'akaganeite synthétisée.

Tableau 19 : bandes Raman caractéristiques des composés cuivreux, atacamite et paratacamite, et hydroxychlorure ferreux et suggestions d'attribution

références bibliographiques : Frost et al., 2002 ; Frost, 2003 Martens et al., 2003		étude présente		
Cu ₂ (OH) ₃ Cl		attribution	Fe ₂ (OH) ₃ Cl	attribution
atacamite	paratacamite		hydroxychlorure	
3457	3508	O-H	3564	O-H
3433	3446	élongation des liaisons hydroxyles	3552	élongation des liaisons hydroxyles
3365	3395			
3349	3364			
3328	3341			
3208	3232			
1804			H-O-H	
1738		molécule d'eau		
1672		déformation		
987	942	O-H	804	O-H
974	890 732	déformation des modes hydroxyles		déformation des modes hydroxyles
957				
912				
864				
845				
827-819				
601	513		Cu-O	
586	501	élongation		
513-501	474			
451		?		
412				
393	404	Cu-Cl	423	Fe-Cl
362	367	élongation	318	élongation
267	277			
240	243		200	?
217				
160				
149	148	O-Cu-O	160	O-Fe-O
		déformation		déformation
138	124		127	
120				

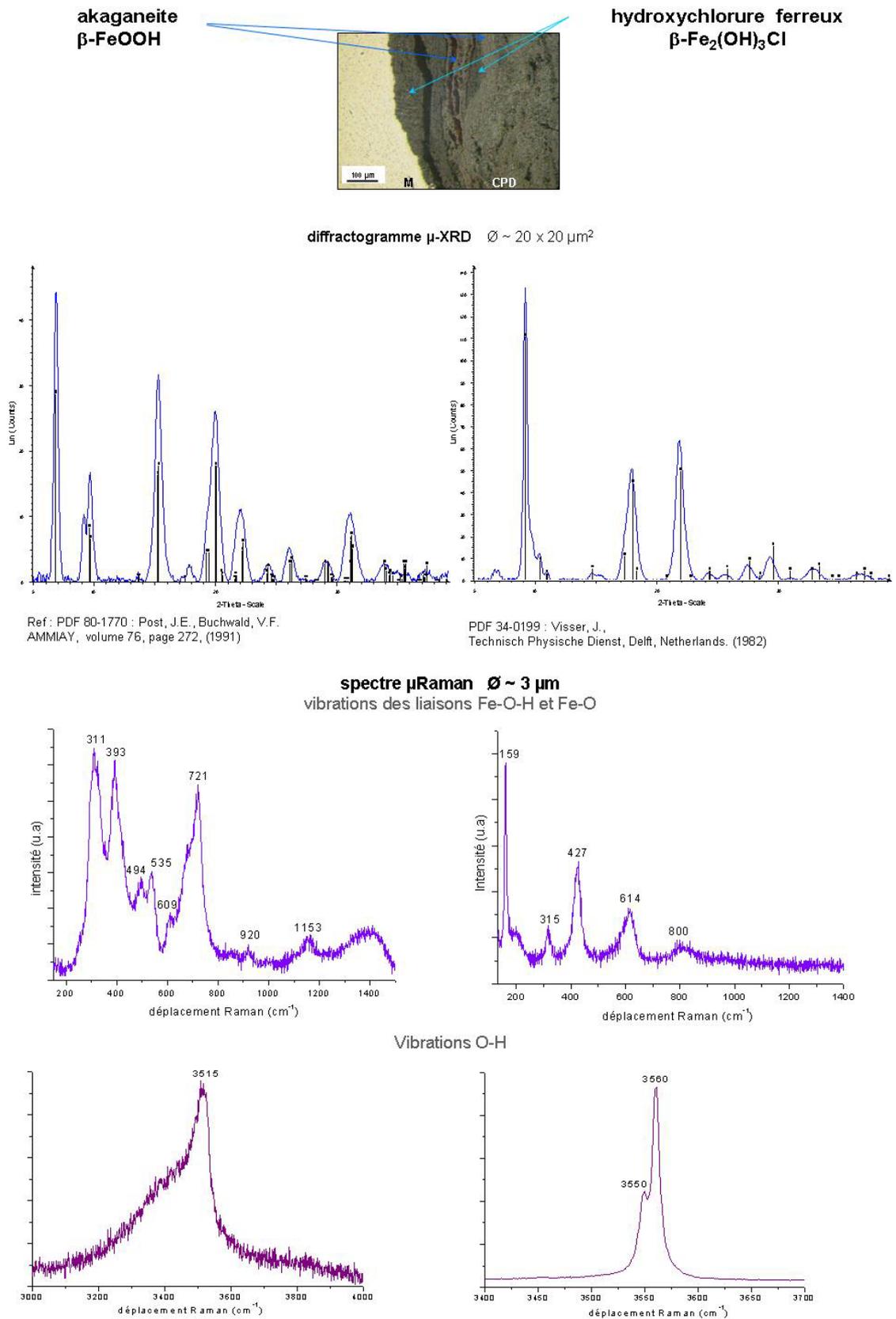


Figure 37 : identification des produits de corrosion chlorés de l'échantillon Cab 5 ; micrographie optique, spectres μDRX et spectres μRaman

4.2.2. Spectroscopie d'absorption : μ XANES au seuil du fera/ Étude des composés de référence

Avant d'entamer une étude sur les composés constituant les produits de corrosion du fer des objets archéologiques ferreux, il est essentiel d'étudier des minéraux de références. Cette étude préliminaire va permettre d'établir des critères nécessaires à la distinction entre les phases, afin de pouvoir interpréter les spectres obtenus sur les échantillons archéologiques. Pour ce faire, des acquisitions ont été réalisées sur plusieurs oxydes et oxyhydroxydes de fer communément trouvés dans les produits de corrosion. Ces composés contiennent du fer sous degrés d'oxydation (+II ou +III) et différentes géométrie de site : tétraédrique (coordination IV) ou octaédrique (coordination VI). Il s'agit de poudres commerciales (Alfa Aesar) ou de synthèses, obtenus en laboratoire (tableau 20). Malheureusement il n'a pas été possible d'analyser des composés Fe +II stables et purs. En particulier, la phase $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ avait été synthétisée (LEMMA) mais les analyses n'ont pas été satisfaisantes du fait que cette phase est très instable en présence d'oxygène.

Tableau 20 : oxydes, oxyhydroxydes et carbonates de fer utilisés comme produits de références

oxydes	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	hématite	<i>poudres commerciales, Alfa Aesar</i>
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	maghémite	
	Fe_3O_4	magnétite	
oxyhydroxydes	$\alpha\text{-FeOOH}$	goethite LPS	<i>poudre Synthétique, LPS</i>
		goethite Alfa	<i>poudre commerciale, Alfa Aesar</i>
	$\beta\text{-FeOOH}$	akaganeite	<i>poudre Synthétique, LPS³</i>
		aka0, Cl : 12%mass aka8, Cl : 5,5 %mass	
$\gamma\text{-FeOOH}$	lépidocrocite	<i>poudre commerciale, Alfa Aesar</i>	

L'allure générale des spectres XANES, en particulier la position du seuil et la forme du pré seuil permettent de différencier (voir chapitre II) les phases analysées en fournissant leur degré d'oxydation et la géométrie du site de l'atome sondé. Les spectres XANES obtenus au seuil K du fer pour les oxydes et oxyhydroxydes de fer de référence sont présentés sur les figures 38 et 39.

³ Il a été vu dans la première partie de ce chapitre que l'oxyhydroxyde akaganeite ne présente pas de différences dans les résultats XANES au seuil du fer malgré la variation de la teneur en chlore.

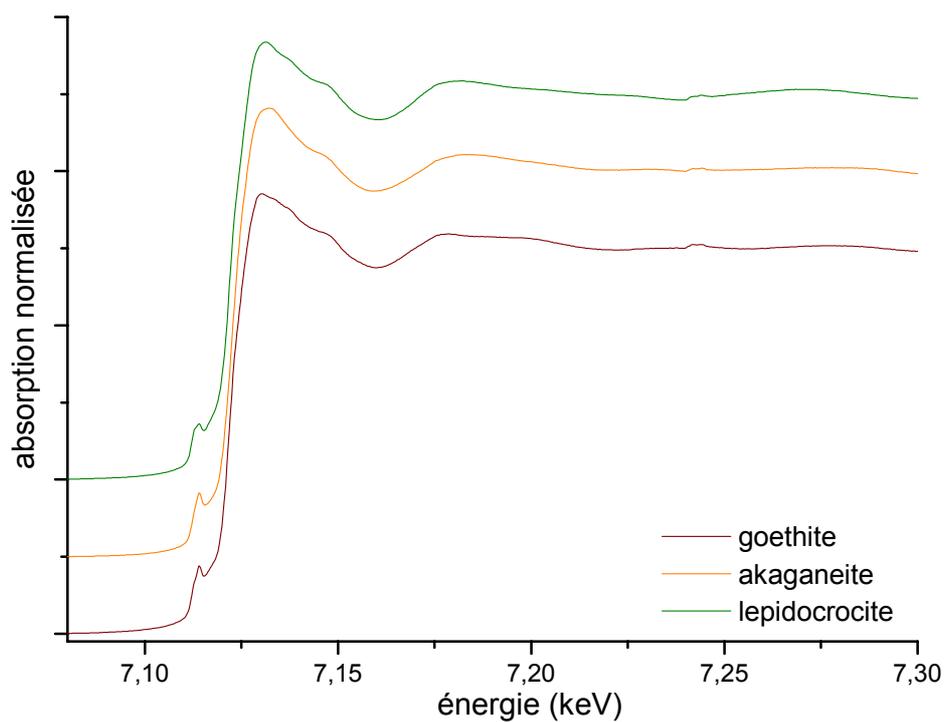


Figure 38 : spectres XANES au seuil K du fer pour les oxyhydroxydes de fer de référence

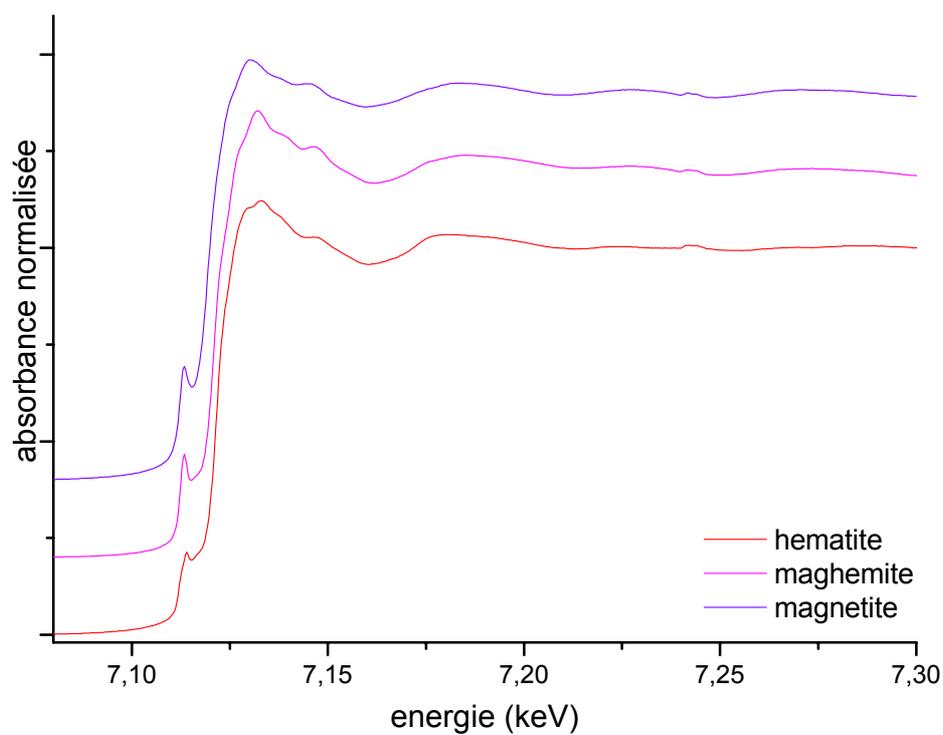


Figure 39 : spectres XANES au seuil K du fer pour les oxydes de fer de référence

Position du seuil en énergie

La variation de position en énergie du seuil donne une première idée de l'état d'oxydation de la phase analysée. Elle est évaluée par rapport à la position théorique au seuil du fer Fe(0) : 7111,08 eV. Pour les composés de référence, les valeurs de position du seuil sont notées dans le tableau 21. Pour chaque expérimentation il est nécessaire d'avoir une base de données de composés de référence pour pouvoir interpréter les résultats obtenus sur les échantillons archéologiques.

Tableau 21 : ensemble des mesures des positions du seuil des spectres d'absorption pour les composés de références :

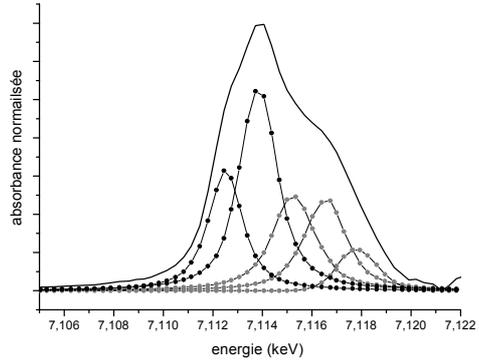
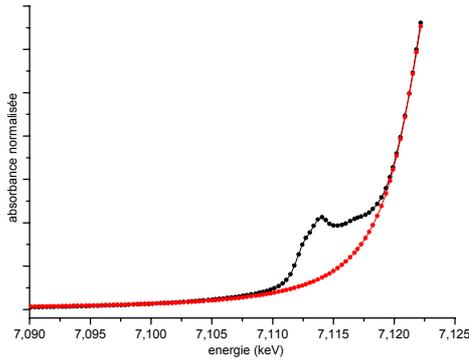
composé	position du seuil en énergie (eV)	
	ESRF, ID21 Si(111)	ESRF, ID21 Si(220)
oxydes		
hématite	7121,4	
maghémite	7120,7	7121,5
magnétite	7119,4	7119,7
oxyhydroxydes		
goethite	7121,9	7121,8
akaganeite	7121,6	
aka0, Cl : 12%mass		
aka8, Cl : 5,5 %mass		
lépidocrocite	7121,8	7122,2

Symétrie locale autour du fer

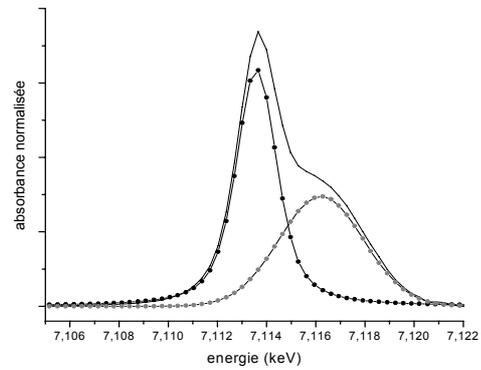
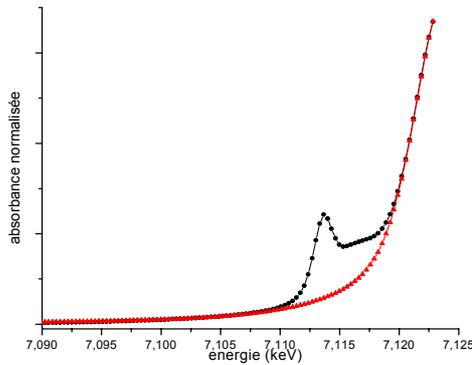
A partir de la méthode de traitement des spectres XANES présentée au chapitre II, les prépics ont été extraits pour chacun des composés de référence. Les résultats sont comparés aux études antérieures réalisées sur des composés du fer étudiés par spectroscopie XANES (Farges et al., 2004 ; Wilke et al, 2001). Les positions et aires des centroides calculés pour chaque composé de référence sont indiquées dans le tableau 22 tandis que la représentation graphique est visible sur la figure 40.

Pour les oxydes et oxyhydroxydes de fer des contributions sont observées dans la région du pré seuil, au dessus de 7115 eV. Elles ont des formes différentes et leur taille est souvent légèrement plus large comparée aux autres liées aux transitions $1s \rightarrow 3d/4p$: elles convergent vers des contributions "quasi-gaussienne" au lieu de "pseudo-Voigt". Ces contributions résultent de processus autres que les transitions $1s \rightarrow 3d$, en faisant probablement intervenir des seconds voisins (diffusion multiple Fe-O-Fe). Elles sont donc exclues du calcul du centroïde et de l'aire (intégration du pic en intensité), caractéristiques essentielles pour la détermination de la géométrie du site. Selon ces résultats, le centroïde est situé en moyenne à 7113,3 eV pour des composés de degré d'oxydation +III.

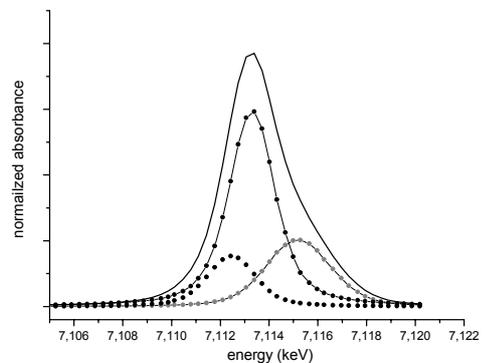
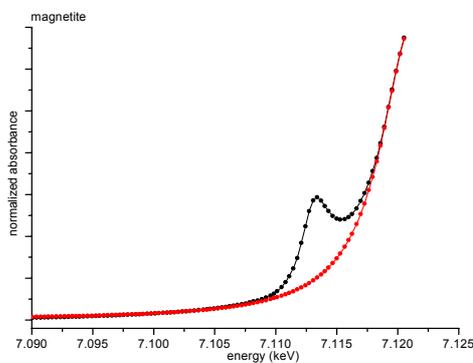
hématite : le pré seuil est défini par cinq contributions au prépic.



maghémite : le pré seuil est défini par deux contributions au prépic. Cette phase peut être considérée comme de la magnétite oxydée avec 1/3 des sites vacant, donc un mélange de $^{IV}Fe^{3+}$ et $^{VI}Fe^{3+}$.

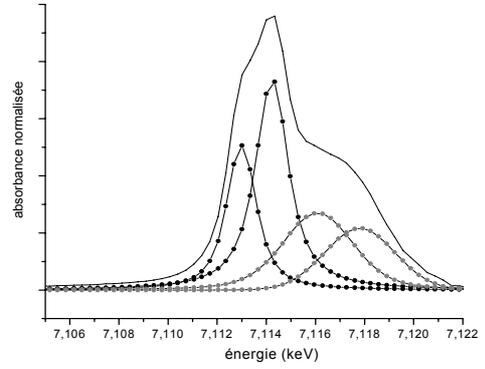
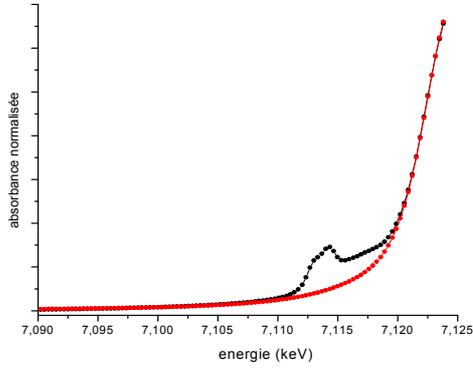


magnétite : le pré seuil est défini par trois contributions au pré pic. La contribution principale vient de la coordination tétraédrique Fe^{3+} , deux épaulements apparaissent de part et d'autre correspondant à Fe^{2+} et Fe^{3+} en coordination octaédrique. La position du pré seuil pour la magnétite indique un mélange de Fe^{2+} et Fe^{3+} relativement proche de celui de $^{IV}Fe^{3+}$. Les paramètres du pré seuil (centroïde et intensité du pré pic) se situent entre Fe^{2+} en coordination octaédrique et Fe^{3+} en coordination tétraédrique avec les proportions : $1/3 \text{ } ^{VI}Fe^{2+}$ $1/3 \text{ } ^{IV}Fe^{3+}$ $1/3 \text{ } ^{VI}Fe^{3+}$

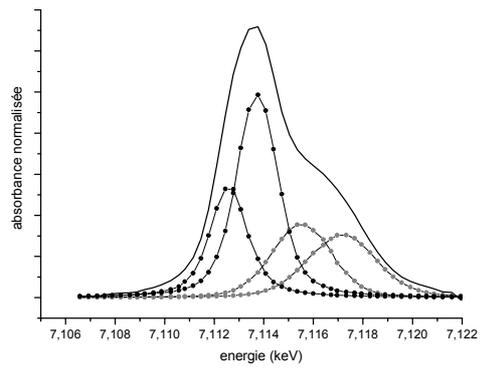
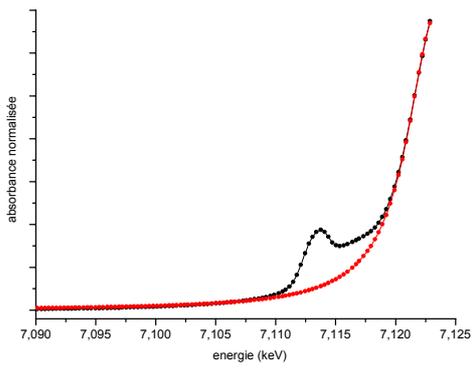


Pour les oxyhydroxydes le pré seuil est défini par quatre contributions au pré pic.

goethite



akaganeite



lépidocrocite

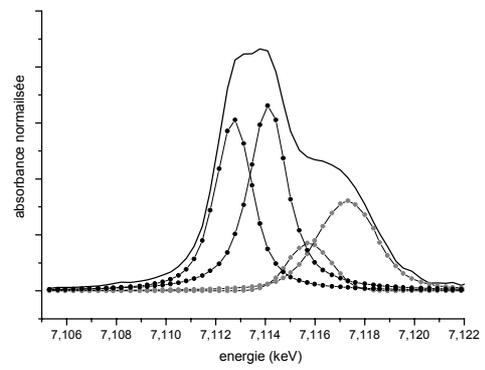
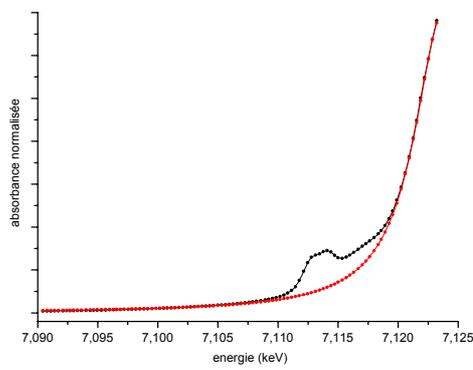


Tableau 22 : caractéristiques du prépic pour les composés de références

degré d'oxydation	composé	centroïde du prépic (eV)	aire totale
+III	hématite	7113,3	0,1663
+III/+II	maghémite	7113,2	0,1723
+III/+II	magnétite	7113,4	0,1995
+III	goethite	7113,5	0,1425
+III	lépidocrocite	7113,4	0,1251
+III	akaganeite		
	aka0, Cl : 12%mass	7132,2	0,1226
	aka8, Cl : 5,5 %mass		0,9358

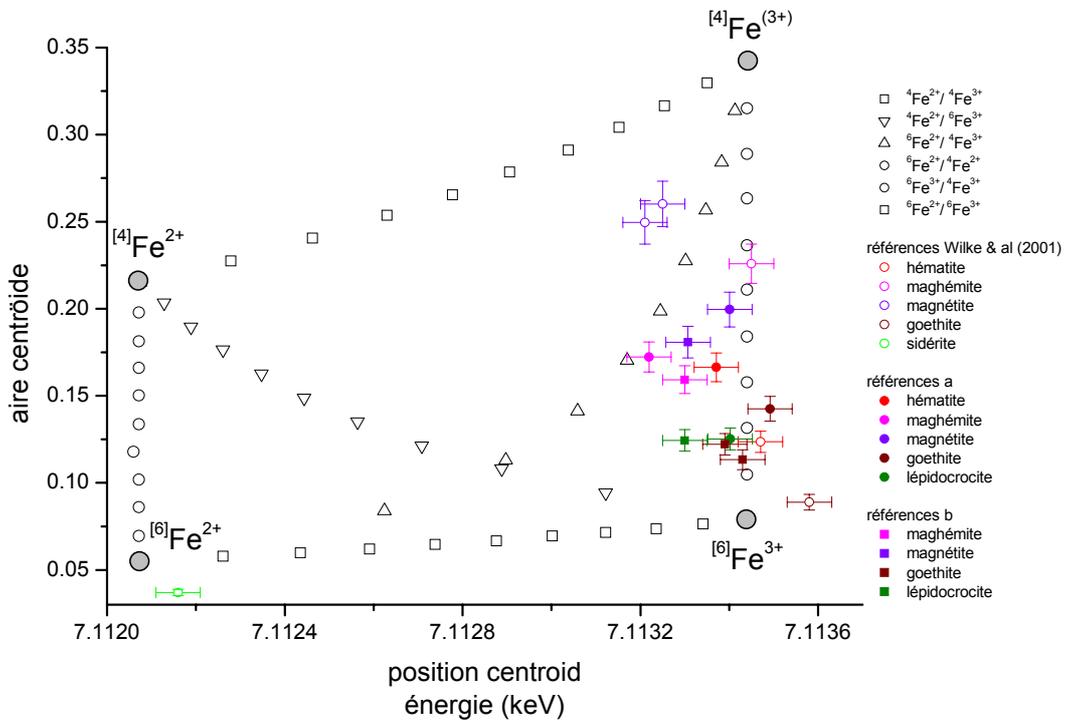


Figure 40 : caractéristiques des pré seuils pour les oxydes et oxyhydroxydes de fer de référence
a) caractéristiques des références obtenues sur ID21(ESRF) avec un monochromateur Si(111)
b) caractéristiques des références obtenues sur ID21(ESRF) avec un monochromateur Si(220)

L'ensemble de ces résultats obtenus sur les minéraux de référence permet d'interpréter les expériences réalisées sur les échantillons archéologiques qui présentent souvent des mélanges mal définis.

b/ Application aux produits de corrosion des échantillons archéologiques

La spectroscopie XANES a été réalisée au seuil du fer directement sur les coupes transverses d'échantillons polis (voir chapitre II). Comme l'ont montré les techniques de caractérisation μ DRX et μ Raman, la complexité des couches de corrosion implique des mélanges de phases. De ce fait des divergences existent entre les spectres obtenus pour les composés de référence et les spectres acquis sur les échantillons archéologiques. Cependant l'objectif est de préciser les caractéristiques structurales des composés et non pas d'obtenir une quantification exacte de la proportion des phases présentes. Il est possible d'estimer qu'une très bonne concordance avec un minéral de référence signifie que celui-ci est majoritaire. Ces tendances seront corrélées avec la composition chimique des phases.

Les caractérisations précédentes ont montré que la distribution du taux de chlore dans les produits de corrosion permet de considérer deux zones chlorées. Les zones 1 et 2 contiennent respectivement de 2 %mass à 10 %mass et de 15 %mass à 20 %mass. Les phases en présence ont été majoritairement identifiées par μ Raman et μ DRX : l'akaganeite en zone 1 et l'hydroxychlorure ferreux en zone 2. Aussi, les expériences d'absorption X sont menées ici afin de confirmer ces résultats et vérifier qu'il n'y a pas présence d'autres phases, notamment non cristallisées.

L'objectif est de comprendre d'une part la structure de l'akaganeite dans les échantillons archéologiques, notamment l'effet de la teneur en chlore, en comparaison à ce qui a été obtenu pour les poudres synthétisées (voir partie I de ce chapitre) et de déterminer d'autre part la structure de l'hydroxychlorure. Ce composé amène de nombreuses questions car il n'est pas stable en conditions oxydantes, quand il est synthétisé en laboratoire alors qu'il semble être présent en proportion non négligeable sur les échantillons archéologiques.

Position du seuil en énergie

Il est possible d'évaluer sur un profil de points réalisé à travers la CPD, la variation de la position du seuil dont la valeur est mesurée pour chaque spectre XANES. De plus, la teneur en chlore des produits de corrosion a été évaluée sur le même profil (voir chapitre II). Ainsi il est possible de corréler le degré d'oxydation des phases en présence avec la distribution de la teneur en chlore dans les CPD. En exemple, les résultats obtenus sur l'échantillon CAB 5 sont présentés en figure 41. Pour cet échantillon, l'alternance des deux degrés d'oxydation du fer (+II/+III) est nettement mise en évidence et corrélée à la teneur en chlore.

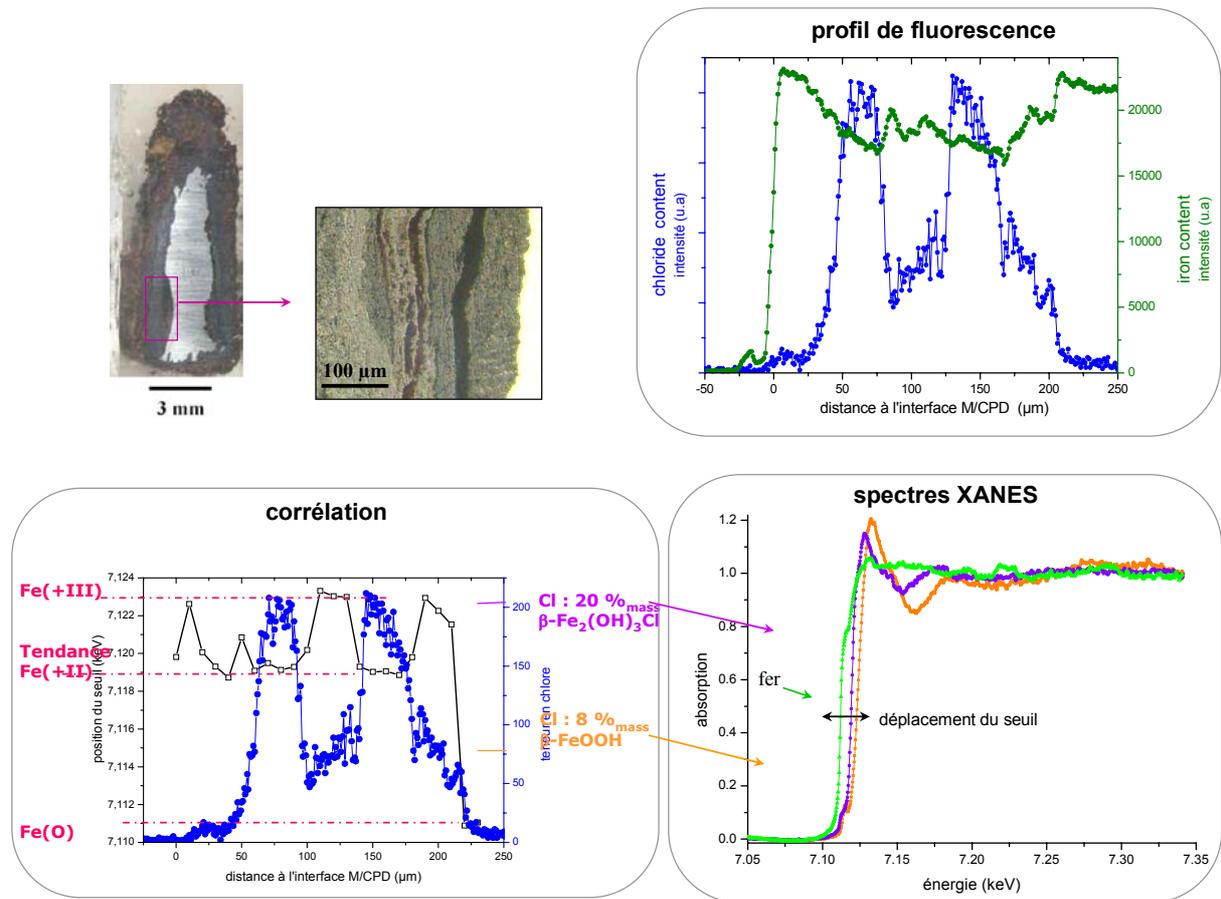


figure 41 : μ XANES au seuil K du fer sur ID21, ESRF ; corrélation entre l'évolution du taux de chlore et la position en énergie du seuil du spectre XANES, échantillon Cab 5

Dans la zone 1, contenant 8 %mass de chlore, la position du seuil montre une tendance à se rapprocher de la valence +III, confirmée par les positions obtenues pour les références Fe(III) citées précédemment. Les valeurs obtenues pour les positions des seuils des spectres acquis dans cette zone 1 sur plusieurs échantillons sont regroupées dans le tableau 23.

Tableau 23 : position moyenne du seuil des spectres XANES pour la zone à 58%mass de chlore

échantillon	position en énergie du seuil (eV) - tendance Fe III -
Cab5	7122,6
Avri 3	7122,4
GL 03 63 x	7122,2 à 7123,1
GL 03 86 y	7122,2
GL 03 72 y	7122,4

Dans les zones à plus forte teneur en chlore (Cl : 20 %mass), la position du seuil des spectres XANES est déplacée vers les énergies plus basses donc plus proche de la valence II. Les valeurs obtenues pour les positions des seuils des spectres acquis dans cette zone 2 sur les échantillons sont regroupées dans le tableau 24.

Tableau 24 : position moyenne du seuil des spectres XANES pour la zone à 15-20%mass de chlore

échantillon	position en énergie du seuil (eV) - tendance Fe ²⁺ -
Cab5	7119,3
Avri 3	7119,3
GL 03 63 x	7119,5
GL 03 86 x	7119,0
GL 03 86 y	7119,4

Structures au pré seuil

A partir de l'extraction et du dépouillement des pré seuils, dont la méthode a été présentée au chapitre II, et selon les observations des structures qui les définissent, la relation entre le taux de chlore et la symétrie du site du fer a été déterminée. Dans le cas de l'échantillon Cab 5, trois groupes sont différenciés. Pour les régions à moindre teneur en chlore (2–10 %mass), la détermination du centroïde des structures du pré seuil, avec comme valeur moyenne 7113,3 eV confirme la présence d'une structure Fe(III) octaédrique. Tandis que les régions à forte teneur en chlore (15–20 %mass) montrent une valeur moyenne 7112,3 eV, indiquant donc la présence de Fe(II) octaédrique. En revanche, le troisième groupe correspond à un mélange des phases à l'échelle du micromètre avec une position moyenne du centroïde de 7112,9 eV.

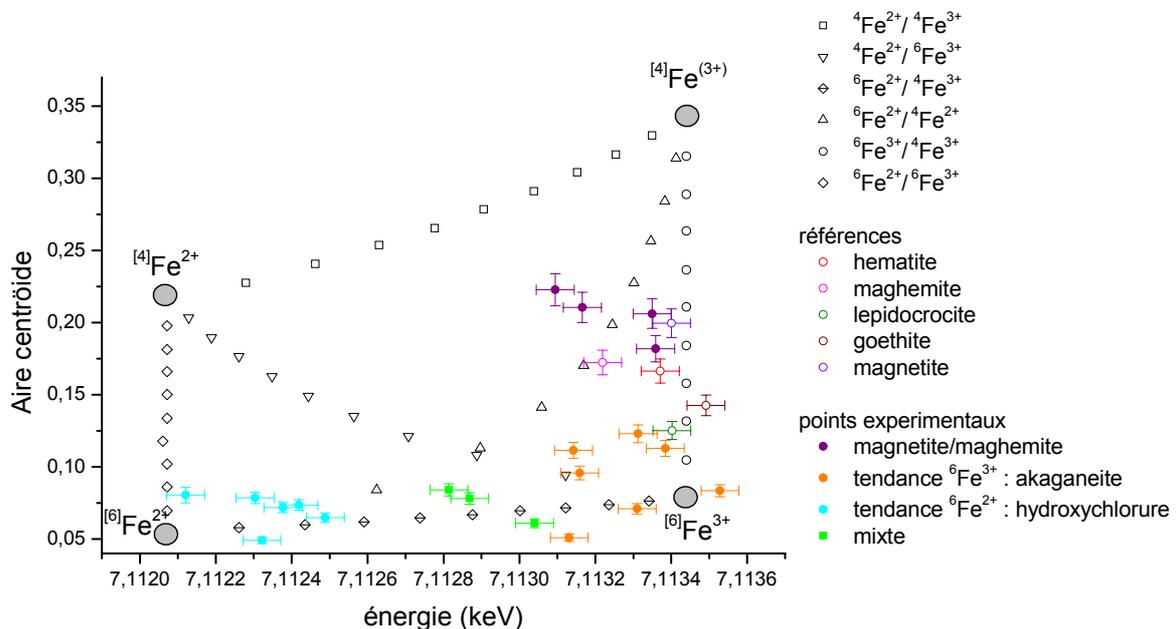


Figure 42 : représentation des caractéristiques du pré seuil des spectres XANES, échantillon Cab 5

Pour résumer, les deux régions d'intérêt contenant du chlore ont donné deux types de caractéristiques XANES. Dans la région possédant le plus bas taux de chlore (5–8 %mass), la valence Fe(III) et la symétrie octaédrique sont confirmées d'une part, par la position du seuil et d'autre part, par les données obtenues du pré seuil. Ceci est en accord avec la présence d'akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$. Tandis que dans la région au taux de chlore le plus élevé (15–20 %mass), la position du seuil des spectres XANES est déplacée vers les énergies plus basses donc proches de la valence II mais toujours avec une symétrie de site du fer octaédrique. Ceci suppose la présence d'une phase Fe(II) telle que l'hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Ainsi aux vues des résultats obtenus pour les différents échantillons exploités par cette technique et en tenant compte des déterminations cohérentes avec les résultats obtenus par μRaman et μDRX , il est possible de conclure sur la corrélation entre la teneur en chlore et la valence du fer dans des phases.

4.2.3. Spectroscopie d'absorption : μ XANES au seuil du chlore

La spectroscopie XANES a également été réalisée au seuil du chlore. Les mêmes difficultés sont rencontrées, notamment en ce qui concerne la complexité des couches de corrosion qui implique des mélanges de phases. Cependant l'objectif est de préciser les caractéristiques structurales des composés chlorés identifiés et non pas d'obtenir une quantification exacte de la proportion des phases présentes. Il s'agit donc de comprendre la structure de l'akaganeite dans les échantillons archéologiques, notamment l'effet de la teneur en chlore, en comparaison à ce qui a été obtenu pour les poudres synthétisées (voir partie I de ce chapitre) et de déterminer également la structure de l'hydroxychlorure. Les tendances observées sur les spectres sont à corrélérer avec la composition chimique des phases et associées aux données fournies par les analyses complémentaires : μ Raman, μ DRX et μ XANES au seuil du fer. La cartographie de la figure 43 visualise la répartition du fer et du chlore sur une tête de clou, mettant en évidence l'importance de la zone fortement chlorée pour l'échantillon GL0386x.

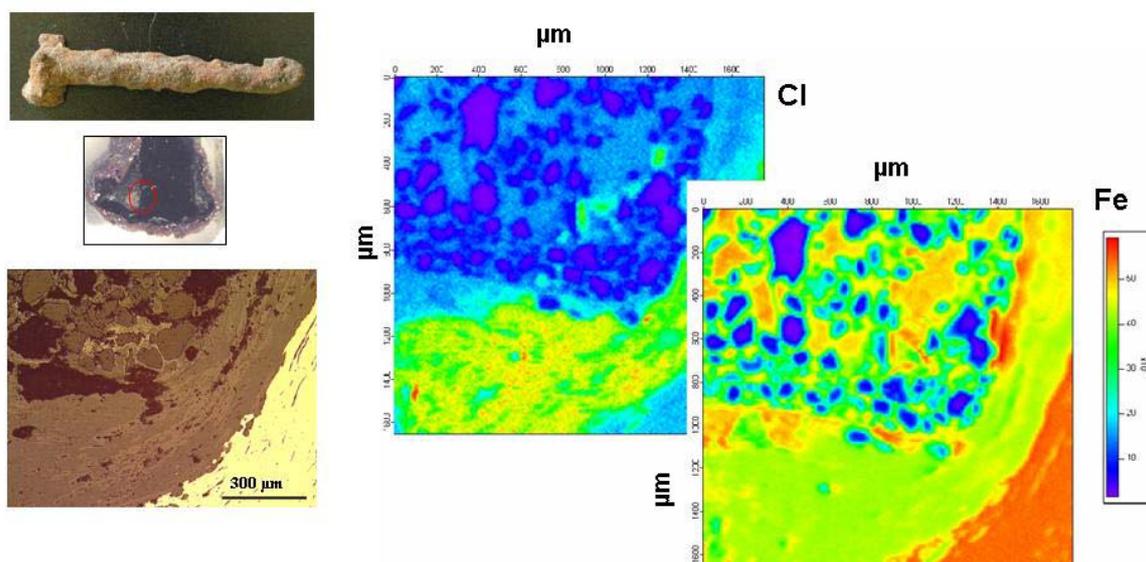


Figure 43 : micrographie optique, et cartographie obtenue en fluorescence X, échantillon GL0386x.

Une analyse approfondie de cette même zone a mis en évidence deux phases chlorées à plus ou moins forte teneur, présentes en alternance (figure 44).

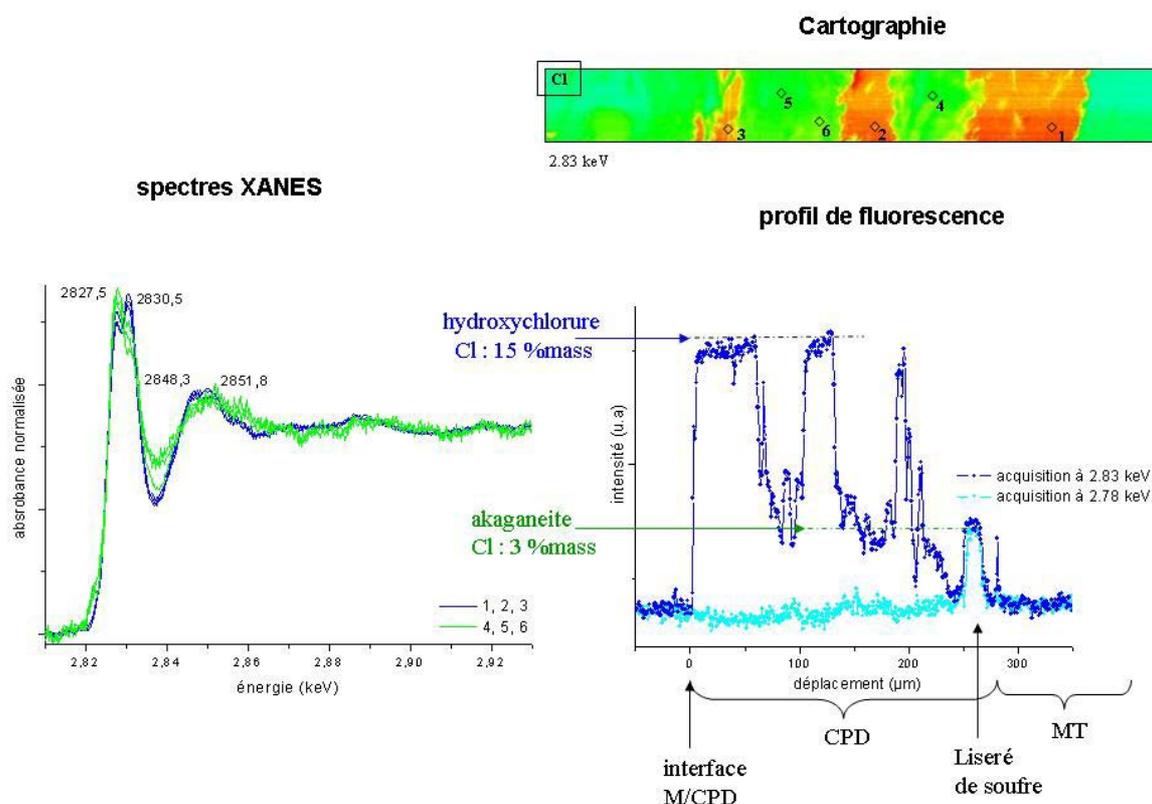


Figure 44 : cartographie et profil de concentration acquis en mode fluorescence et spectres XANES associés aux zones chlorées, échantillon GL0386x

Les analyses mettent en évidence deux types de spectres XANES au seuil du chlore, qui correspondent aux deux zones différenciées par leur teneur en chlore. De l'observation des deux spectres ressortent des éléments importants qu'il est essentiel de retenir ici.

Aucune variation notable n'est observée sur la position du seuil qui reste non seulement la même pour les différents échantillons mais également pour les deux phases en présence. Tous les spectres XANES montrent deux pics au niveau du seuil d'absorption à 2825,5 eV et 2830,5 eV. Ce type d'observation avait également été faite dans le cas de l'akaganeite synthétisée, ce qui montre une bonne concordance de la structure des phases identifiées. Le premier pic est dû à la transition $1s \rightarrow 4p$, tandis que le second pic est attribué à des transitions vers des niveaux d'énergie plus élevés. Cependant dans les échantillons archéologiques, les intensités relatives de ces pics sont inversées pour les deux phases chlorées : le second pic est plus important pour la phase à plus forte teneur en chlore.

L'amplitude des oscillations augmente avec la teneur en chlore : elles sont plus importantes pour l'hydroxychlorure que pour l'akaganeite. Ces observations rejoignent les analyses d'EXAFS présentées précédemment dans le cas de l'akaganeite synthétisée. Elles indiquent que l'augmentation des amplitudes des oscillations correspond à une augmentation du nombre d'atomes sondés présents dans un environnement plus ordonné. Ce qui signifierait que l'akaganeite présente dans les échantillons possède une partie du chlore en adsorption et non seulement dans sa structure.

L'akaganeite identifiée dans la CPD de l'échantillon GL0372y contient une teneur en chlore variable, de l'ordre de 4 %mass à 10 %mass. Les analyses XANES au seuil du chlore réalisé sur l'échantillon sont présentées sur la figure 45. Une nette variation du pré seuil est observée entre les deux spectres acquis sur deux zones à teneur en chlore différente : il est moins marqué pour les points situés sur des zones à moindre teneur en chlore. Or il a été vu que le pré seuil est représentatif d'un apport extérieur à la structure (voir partie I de ce chapitre) : il s'agit soit de l'effet du chlore adsorbé, soit de la présence d'un composé du type FeCl_3 . Ainsi, tant dans l'akaganeite synthétisée que dans celle des échantillons archéologique, le chlore est présent non seulement dans la structure mais également en adsorption à la surface du matériau.

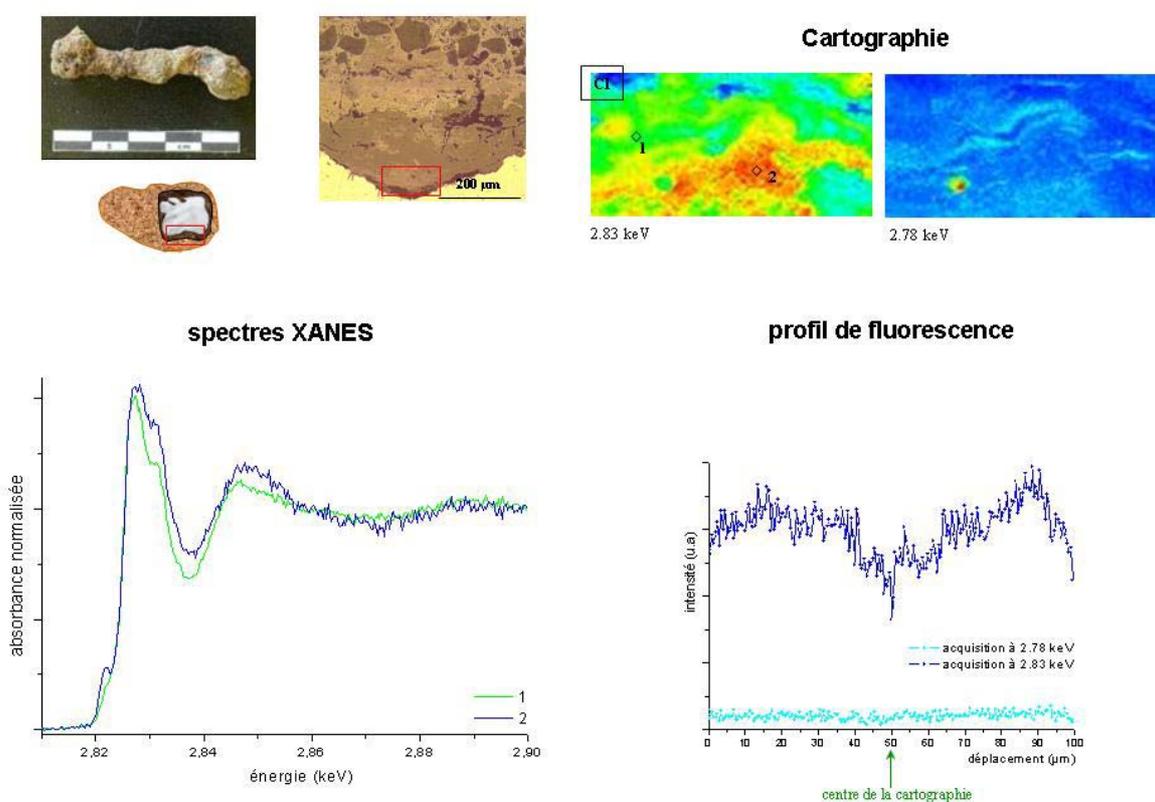


Figure 45 : micrographie optique de la zone d'intérêt, cartographie et profil de concentration acquis en mode fluorescence et spectres XANES associés aux zones chlorées, échantillon GL0372y

5. Synthèse des analyses structurales

L'ensemble des caractérisations réalisées précédemment mettent en évidence que les phases chlorées se situent exclusivement au niveau de l'interface M/CPD et qu'elles sont principalement formées de deux phases cristallisées :

- L'akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$, de degré d'oxydation +III et de symétrie octaédrique autour du fer, contient une teneur en chlore variable de 2 %mass à 10 %mass.
- L'hydroxychlorure $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, de degré d'oxydation +II et de symétrie octaédrique autour du fer, contient de 15 %mass à 20 %mass de chlore.

Ces deux phases sont présentes soit seules soit simultanément, et dans ce second cas les morphologies observées sont très variées : alternance, zones mélangées (figure 46). Le chapitre suivant s'attachera à définir une typologie précise correspondant à ces observations.

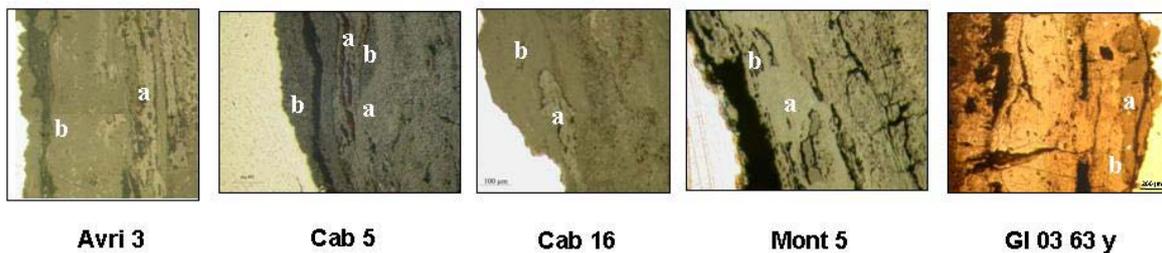
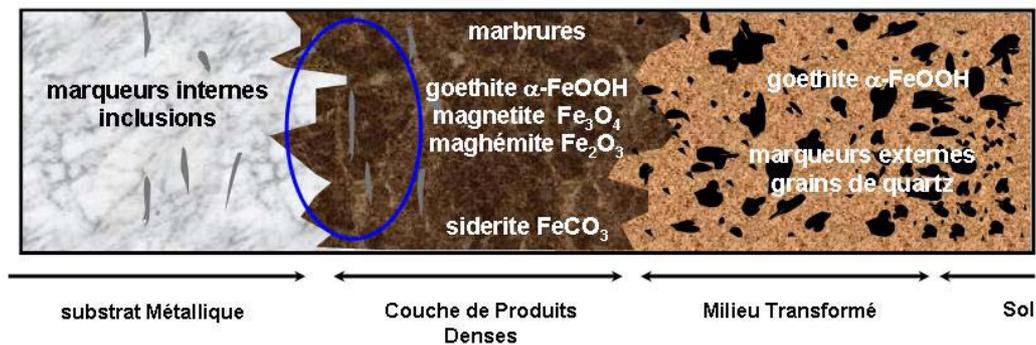


Figure 46 : schéma récapitulatif des identifications des produits de corrosion et localisation des produits de corrosion chlorés et micrographies optiques : (a) akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$ (b) hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Chapitre IV

Bilan et discussion

I.	Faciès de corrosion et mécanismes de formation des produits de corrosion chlorés du fer dans les sols	170
1.	Faciès de corrosion	170
1.1.	Typologie de corrosion de phases non chlorées.....	170
1.2.	Typologie de corrosion chlorée.....	172
2.	Éléments intervenant dans les mécanismes de formation des produits de corrosion chlorés du fer dans les sols.....	176
2.1.	Le transport des espèces.....	176
2.2.	Influence du milieu d'enfouissement	176
2.3.	Éléments de Thermodynamique	177
3.	Hypothèses de mécanismes	177
3.1.	Les phases non chlorées	177
3.2.	Les conditions nécessaires à la formation des phases chlorées.....	178
3.3.	Accumulation du chlore à l'interface M/CPD	178
3.4.	La formation des phases chlorées	179
II.	akaganeite et déchloruration.....	183
1.	Localisation du chlore dans l'akaganeite	183
2.	influence sur les traitements de stabilisation.....	185

Chapitre IV : Bilan et discussion

L'ensemble des résultats nécessaires pour répondre aux objectifs de l'étude a été présenté dans le chapitre précédent. Les données relatives à la caractérisation des produits de corrosion chlorés vont être confrontées ci après afin de mieux appréhender la formation de ces composés dans l'altération des objets archéologiques ferreux, notamment l'influence de la composition et de la structure des phases en présence sur les mécanismes évolutifs de corrosion ainsi que sur la déchloruration, sera prise en compte.

Ce chapitre s'articule en deux parties. La première partie consiste en l'établissement d'une typologie, qui à partir de l'ensemble des données recueillies au cours de l'étude, met en évidence les faciès de corrosion observés sur les échantillons archéologiques. Puis elle formulera des hypothèses de mécanismes de corrosion menant à la formation de ces faciès en se basant sur les connaissances évoquées au chapitre I, et des réflexions fondées sur une approche des phénomènes de transports et des considérations thermodynamiques, prenant en compte la chimie des sols d'enfouissement, en particulier sur le site archéologique de Glinet. La deuxième partie évoque l'apport de ces travaux sur la compréhension de l'évolution de la structure de l'akaganeite en fonction de la teneur en chlore. L'apport de ces résultats pour l'amélioration des traitements de déchloruration, basés sur la diffusion des ions Cl^- à travers la couche de corrosion, sera considéré.

I. Faciès de corrosion et mécanismes de formation des produits de corrosion chlorés du fer dans les sols

1. Faciès de corrosion

1.1. Typologie de corrosion de phases non chlorées

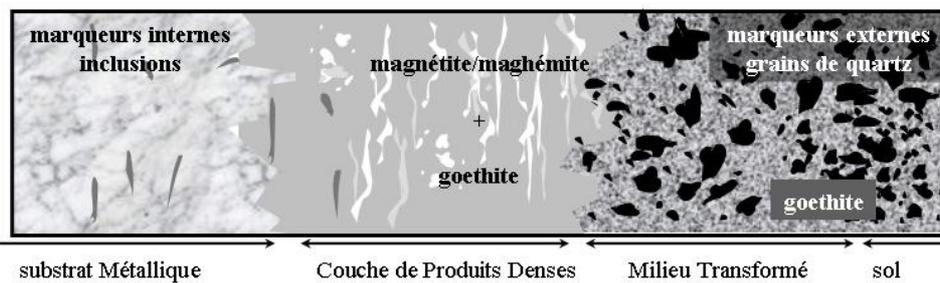
Dans ce paragraphe sont à nouveau employés les termes de la typologie de description des coupes transverses d'objets archéologiques corrodés dans les sols mis en place par l'étude de D.Neff (Neff, 2003). Trois éléments sont distingués : le substrat métallique (M), la couche de produits dense (CPD) constituée d'oxydes, de carbonates et d'oxyhydroxydes de fer, et le milieu transformé (MT) incluant à la fois des composés du sol et des produits de corrosion. Dans la CPD, une stratification est observée du fait de l'organisation des phases, constituant les produits de corrosion du fer de morphologies différentes en fonction de la distance à l'interface M/CPD. La description typologique correspond à la succession de ces phases depuis l'interface M/CPD jusqu'au MT. Les résultats permettent de classer les objets corrodés en deux catégories principales dont la schématisation sur des coupes transverses est visible sur la figure 1.

La première catégorie (A) concerne les objets provenant des sites de Avrilly, Cabaret et Montbaron. Les échantillons de ces sites possèdent des CPD principalement constituées de goethite α -FeOOH, de magnétite Fe_3O_4 , et parfois de maghémite γ - Fe_2O_3 , formant des marbrures. La deuxième catégorie (B) concerne les objets issus du site de Glinet, qui ont la particularité de posséder des produits de corrosion de type carbonates, sous la forme d'une très large couche de sidérite FeCO_3 . Tous les échantillons du corpus provenant de Glinet et analysés dans cette étude contiennent cette couche de sidérite. Dans cette même couche apparaissent des taches et liserés de goethite et de magnétite. La sidérite n'est pas présente en une couche continue sur tout le pourtour de l'objet mais il est cependant nécessaire de considérer son importance puisque les phases chlorées sont situées entre l'interface M/CPD et cette couche de sidérite. Une autre caractéristique des échantillons de ce site est la présence d'une bande constituée de goethite et magnétite avec un aspect de marbrures, séparant la CPD du MT¹.

¹ Les cas particuliers qui ont pu être évoqués au chapitre 3 (par exemple l'échantillon Avri 21 dont la CPD est constituée uniquement de magnétite) n'ont pas été pris en compte dans cette typologie. De plus, l'échantillon Mont 6.2 se classe plutôt dans la même catégorie que ceux de Glinet, du fait de la présence de sidérite dans la CPD.

Ainsi, les produits de corrosion formés sur les objets archéologiques en fer montrent non seulement une certaine diversité du point de vue de la composition chimique et de la structure, mais aussi du point de vue de la morphologie et en particulier des différents degrés d'oxydation du fer, du fait de cette stratification ou des mélanges de phases. Cette description des couches de corrosion en strates confirme celle développée par les précédentes études de D.Neff (Neff, 2003) et E.Vega (vega, 2004) (voir chapitre I), c'est pourquoi elle n'est pas développée plus avant ici.

a)



b)

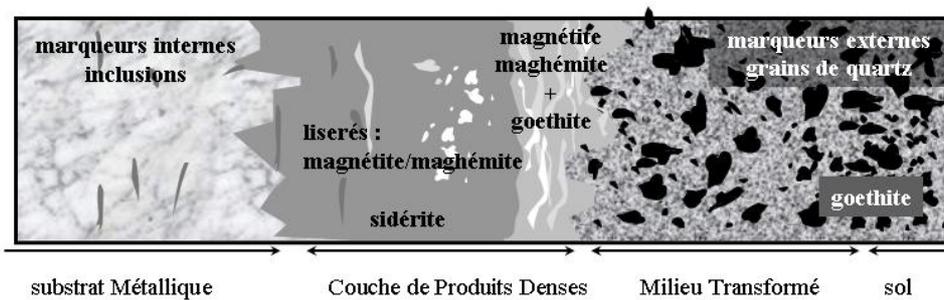


Figure 1 : systèmes de corrosion pour les objets issus des différents sites archéologiques a) type A : sites d'Avrilly, Cabaret et Montbaron ; b) type B : site de Glinet

Dans les échantillons du corpus, un certain nombre de phases chlorées a été également observé et caractérisé. Le paragraphe suivant en fait la synthèse.

1.2. Typologie de corrosion chlorée

De manière générale, les zones chlorées se répartissent très localement et ne couvrent que des volumes limités. Cependant, d'après les indications précises données par les observations microscopiques et les analyses de composition, il est possible de conclure sur la présence de ces zones, **exclusivement au niveau de l'interface M/CPD**. Le chlore peut être présent sous plusieurs formes : à la fois en solution dans les fissures et pores des produits de corrosion et dans la structure des phases cristallines.

Du point de vue des phases cristallisées, l'akaganeite a pu être de nombreuses fois identifiée. Dans les objets analysés cette phase peut contenir une teneur variable en cet élément, de 4 %mass à 10 %mass. Ce qui a soulevé la question de la compréhension de la position de ce chlore dans la structure du composé (se reporter au chapitre III et au § II de ce chapitre). En plus de l'akaganeite, un hydroxychlorure de fer (II) $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ a été mis en évidence. Sa structure est en bon accord avec le très fort taux de chlore, de l'ordre 20 %mass, mesuré dans les échantillons archéologiques eux mêmes. Ce composé n'avait, semble-t-il jamais ou en tous cas très peu souvent été mentionné dans la littérature concernant l'étude des produits de corrosion d'objets archéologiques en fer enfouis dans les sols. Or il est présent en proportion non négligeable dans les échantillons analysés (17 échantillons sur 30 du corpus). La présence d'une telle phase en quantité aussi importante malgré son instabilité thermodynamique en présence d'oxygène peut paraître surprenante. Ceci peut sans doute expliqué le fait qu'elle ne soit pas mentionnée dans la littérature : cette phase aurait pu disparaître dans des conditions de polissage (à l'eau notamment) non maîtrisées. Certaines études de la littérature indiquent que le composé, hydroxychlorure de fer (II) $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, dont il faudra comprendre la formation, est précurseur de l'akaganeite. Mais Misawa et al. (Misawa et al. 1974) et Refait et Genin montrent que le processus d'oxydation en solution aqueuse conduit, avant l'akaganeite au composé nommé 'rouille verte' GR1(Cl⁻) évoqué au chapitre I (Refait et Genin, 1997). Cependant, aucune trace de ce composé n'a été observée et/ou identifiée dans les CPD des échantillons d'objets archéologiques du corpus². Ceci est sans doute dû à la très forte instabilité thermodynamique du composé en présence d'oxygène.

Les objets du corpus analysés peuvent être classés sous différents faciès selon l'arrangement de ces produits de corrosion chlorés. Parfois, une seule phase est observée, soit l'akaganeite (type 1) soit l'hydroxychlorure (type 2). Elle constitue la première couche des produits de corrosion à partir de l'interface M/CPD. D'autres fois, les deux phases sont en présence (type 3) et peuvent être distribuées soit en alternance (type 3a) soit en zones de l'une dans l'autre : taches d'akaganeite dans l'hydroxychlorure ou inversement (types 3b et 3c). La typologie a été schématisée sur la figure 2, et le classement selon cette même typologie est noté dans le tableau 1.

² Le composé nommé 'rouille verte' GR1(Cl⁻) n'a pas été identifié, sauf peut être lors du mauvais polissage, quand de petits reflets verts sont observés, mais ceux ci disparaissent très rapidement au contact de l'air, sans pouvoir être identifiés

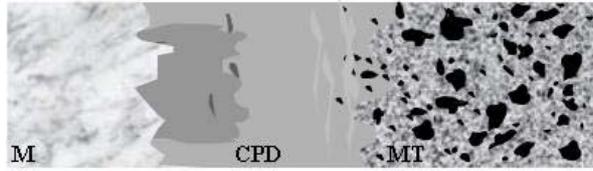
Tableau 1 : typologie des produits de corrosion pour les échantillons des sites archéologiques d'Avrilly, Montbaron et Cabaret et Glinet

échantillons	Typologie	échantillons	Typologie	échantillons	Typologie
Avrilly <i>mis au jour avant 2001</i>	3a et 3c	Glinet <i>mis au jour avant 2003</i>		Glinet <i>mis au jour en 2004</i>	
		GL 94 102	1	GL 04 16	1
		GL 94 103	1	GL 04 53 x	3
Avri3		GL 96 135	1	GL04 53 y	
Avri 21	1	Glinet <i>mis au jour en 2003</i>		GL 04 69 x	2
Cabaret <i>mis au jour avant 2001</i>	3a	GL 03 63 x	2	GL 04 69 y	3b ou c
		GL 03 63 y	3a	GL 04 71	1
Cab5	3a	GL 03 66	1	GL 04 76	1
Cab16	3c	GL 03 72 x	3c	GL 04 79a	2
		GL 03 72 y	1		
Montbaron <i>mis au jour avant 2000</i>	3b	GL 03 76 x	1	GL 04 90	2
		GL 03 76 y	1		
Mont 5		GL 03 84	1	GL 04 91	2
Mont 6	2 et 3c	GL 03 86 x	2 et 3a	GL 04 105	2
		GL 03 86 y	3b ou c		
		GL 03 88	1		

Tableau 2 : nombre d'échantillon par type et selon les sites archéologiques

	sites archéologiques		
	Avrilly, Montbaron et Cabaret	Glinet	total
Type 1 : akaganeite	1	11	12
Type 2 : hydroxychlorure	1	7	8
Type 3 : mixte	5	4	9

type 1 : akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$
 [Cl] : 2 - 10 %mas



type 2 : hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
 [Cl] : 15 - 20 %mas

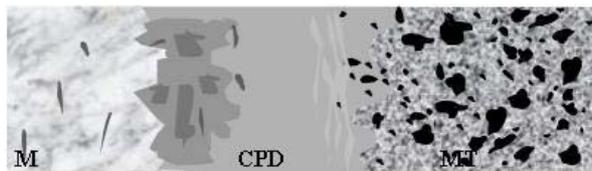


type 3 : deux phases

3a) couches alternées d'akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$ et d'hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$



3b) taches d'hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dans l'akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$



3c) taches d'akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$ dans l'hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

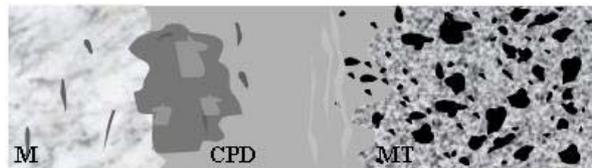


Figure 2 : typologie des systèmes de corrosion présentant des phases chlorées

De cette typologie ressortent des éléments importants qu'il est essentiel de retenir ici. En premier lieu les phases chlorées ne sont pas réparties de manière continue le long de l'interface M/CPD mais représentent bien des zones très localisées, variant selon les échantillons entre 50 μm et quelques centaines de micromètres d'épaisseur. Il peut être reporté, comme vu au chapitre III, que les phases chlorées composent moins de 25 % de l'épaisseur totale des couches.

Le type 1, où effectivement seule l'akaganeite est présente, n'est absolument pas majoritaire pour les échantillons analysés, comparé aux autres types, comme indiqué dans le tableau 2. Ceci est à mettre en perspective du fait que l'akaganeite est le seul composé chloré réellement pris en compte pour évoquer les problèmes d'altération des objets ferreux par l'intervention des chlorures.

Il faut également noter que dans le cas du site archéologique de Glinet, seuls les objets récemment mis au jour contiennent la phase en fer (II), $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Les objets les plus anciens (1994, 1996) ont uniquement mis en évidence la présence d'akaganeite. Ceci peut être expliqué par une augmentation du taux d'oxygène dans les couches de corrosion après la mise au jour des objets et leur longue exposition à l'atmosphère. Cet apport d'oxygène a en effet pu provoquer l'oxydation de la phases en fer (II), $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et donc formation de la phase en Fe(III), $\beta\text{-FeOOH}$.

De plus, certains échantillons des différents sites, enfouis exactement dans les mêmes conditions que ceux de ce corpus n'ont, malgré tout, aucunement révélé la présence de phases chlorées dans leur CPD, ce qui rejoint le fait que ces phases sont très localisées et formées selon des mécanismes particuliers, évoqués par la suite.

2. Éléments intervenant dans les mécanismes de formation des produits de corrosion chlorés du fer dans les sols

Afin de pouvoir interpréter les faciès de corrosion observés sur les échantillons archéologiques et expliquer ainsi la formation des produits de corrosion chlorés du fer dans les sols, plusieurs éléments doivent être pris en compte : les phénomènes de transport des espèces, les réactions électrochimiques mises en jeu, les propriétés physiques et chimiques des produits de corrosion et les données thermodynamiques.

2.1. Le transport des espèces

L'étude typologique met en évidence, à travers la répartition des phases et leur composition, le transport des espèces à travers les couches de corrosion. Les couches étant poreuses et fissurées, il s'agit d'un transport en milieu aqueux. Le fer migre sous forme d'ions Fe^{2+} depuis le métal dans les CPD vers le MT, puisque les grains de quartz situés dans le sol adhérent à l'objet sont entourés d'une importante quantité de fer. Inversement, il existe des migrations d'ions, tels les chlorures Cl^- vers l'intérieur des CPD. Ainsi, la présence des phases chlorées, avec de fortes teneurs en chlore, au niveau de l'interface M/CPD, témoigne de la diffusion possible des anions dans les produits de corrosion, et d'une diffusion qui se fait jusqu'à l'interface M/O. Enfin, les processus de corrosion en milieu aqueux aéré dépendent vraisemblablement du transport d'oxygène, sous forme O_2 dissout dans l'eau, depuis le milieu environnant et à travers le système poreux de la couche d'oxydes (Vega, 2004).

2.2. Influence du milieu d'enfouissement

Les données collectées concernant le milieu d'enfouissement des objets permettent de proposer une gamme de pH, pour l'ensemble des sites archéologiques étudiés, comprise entre 6 et 8. Cependant, le système de corrosion est modifié avec la formation et l'évolution des produits de corrosion. Les conditions physico chimiques peuvent être aussi modifiées. Ainsi, le pH peut changer très localement dans les CPD et il n'est donc pas exclu d'atteindre des gammes de pH plus larges au cours des processus de corrosion, notamment un pH plus acide à l'interface M/CPD en présence des espèces chlorées.

D'après les calculs thermodynamiques de D.Neff (Neff, 2003), les chlorures sont des espèces peu complexantes du fer dans l'eau pure dans la gamme de pH comprise entre 6 et 8. Ces ions n'augmentent apparemment pas la solubilité du fer. Cependant, ils peuvent être moteur de la formation des produits de corrosion durant l'enfouissement des objets, comme cela a été évoqué au chapitre I.

2.3. Eléments de Thermodynamique

Le problème est délicat quant à résoudre le domaine de stabilité des phases chlorées et comprendre pourquoi elles sont présentes, du fait d'un manque de données thermodynamiques fiables. L'akaganeite β -FeOOH est une phase dont la composition est variable (voir chapitre III), notamment en ce qui concerne la teneur en chlore. Or son enthalpie libre de formation, fonction de cette composition est pour cela délicate à déterminer. Le domaine de stabilité de cette phase sera donc difficile à évaluer. L'étude a démontré la présence importante de l'hydroxychlorure de fer (II) β -Fe₂(OH)₃Cl dans les produits de corrosion. Il sera également difficile de préciser le domaine de stabilité de cette phase à cause d'un manque de données thermodynamiques fiables, notamment en ce qui concerne l'enthalpie libre de formation standard³. Tout au plus, il peut être précisé que des expériences de synthèse en laboratoire ont montré que β -Fe₂(OH)₃Cl précipite avec un taux d'oxygène bas, dans un milieu confiné, où le chlore s'est accumulé, conduisant à une forte concentration locale en chlore, tandis que l'akaganeite nécessite un milieu un peu plus oxydant mais toujours très concentré en chlorures (Refait et Genin, 1997).

3. Hypothèses de mécanismes

3.1. Les phases non chlorées

En premier lieu et pour expliquer la corrosion généralisée, il est nécessaire de faire appel au mécanisme proposé par D.Neff et E.Vega (Neff, 2003 ; Neff et al., 2005 ; Vega, 2004). Les processus de corrosion du fer dans les sols mettent en avant la diffusion des espèces (espèces ioniques et oxygène) dans les pores, mettant en jeu la porosité des produits de corrosion, et font aussi appel à la présence et au rôle des fissures dans les CPD. Celles ci sont dues à des contraintes provenant du milieu environnant et de la formation des oxydes qui sont plus volumineux que le métal.

Les CPD constituées de magnétite / goethite

Il y a, dans un premier temps, formation des oxyhydroxydes non conducteurs (goethite) à l'interface, ce qui implique que les réactions anodique et cathodique de corrosion ont toutes deux lieu au niveau de cette même interface. Un second temps nécessite la prise en compte de fissures dans la CPD pour la formation des marbrures de magnétite dans une couche de goethite. La teneur en oxygène diminue à l'interface M/CPD, les ions Fe²⁺ créés à cet endroit ne précipitent pas du fait des conditions locales désaérées et peuvent migrer et précipiter sous forme de magnétite au niveau des fissures quand la teneur en oxygène augmente.

³ Il est possible de supposer que comme la morphologie des particules joue sur la cinétique de réaction et donc sur la stabilité d'une phase, le composé β -Fe₂(OH)₃Cl n'est pas stable quand il est synthétisé en laboratoire, et ceci peut être dû à l'effet de la taille des particules. En revanche, la présence de ligands dans les sols peut influencer le composé et augmenter sa stabilité.

Les CPD constituées d'une couche de sidérite à l'interface M/CPD

Les diagrammes d'équilibre E-pH qui ont pu être réalisés grâce à des mesures inhérentes au milieu d'enfouissement, ont montré que les conditions du site archéologique de Glinet autorisent la présence de sidérite de manière stable (Vega, 2004). Dans un premier temps, les conditions oxydantes du milieu induisent la formation de produits de corrosion comme la goethite pour constituer la CPD. Or l'oxygène doit diffuser à travers les couches de corrosion pour se réduire à l'interface. Mais la présence de la CPD va inévitablement engendrer un déficit en O₂ au niveau de cette interface, impliquant alors à cet endroit un milieu de plus en plus réducteur qui permet la précipitation de sidérite dans les conditions particulières du site de Glinet.

3.2. Les conditions nécessaires à la formation des phases chlorées

Les données de concentration en anions Cl⁻ échangeables contenus dans les sols, en particulier celles mesurées pour le site archéologique de Glinet, de l'ordre de 4 à 20 ppm, indiquent des teneurs qui semblent trop faibles pour engendrer la formation des phases chlorées identifiées. En effet, selon les données de la littérature (voir chapitre I), la phase β-Fe₂(OH)₃Cl se forme à température ambiante pour un rapport R' = [Cl⁻]/[OH] au moins supérieur à 1 (pour une concentration en chlore de l'ordre de 1 < [Cl⁻] < 1,5 mol.L⁻¹) tandis que pour obtenir l'akaganeite, un rapport R' supérieur à 4 est nécessaire. La présence des phases chlorées au niveau de l'interface M/CPD implique donc nécessairement une accumulation du chlore à cette interface, comme l'avait proposé Turgoose (Turgoose, 1985), (voir chapitre I). Le paragraphe suivant propose des hypothèses de mécanismes pouvant conduire à une telle accumulation.

3.3. Accumulation du chlore à l'interface M/CPD

Pour ce faire, il est nécessaire d'invoquer un processus qui va faire migrer les ions chlorure depuis le milieu environnant jusque l'interface M/CPD. Dans les premiers temps du processus de formation des couches de corrosion, les conditions oxydantes du milieu induisent la formation de produits de corrosion tels que la goethite et la magnétite, pour constituer la CPD. L'accumulation des ions chlorures au niveau de l'interface M/CPD ne peut être expliquée que par un découplage des réactions anodiques et cathodiques du processus de corrosion. Si une partie de la CPD est conductrice, par exemple à cause de la présence de magnétite sous forme de liseré connecté avec le métal, l'oxygène peut alors se réduire à l'intérieur de la CPD et non plus à l'interface M/CPD ; tandis qu'une accumulation de cations Fe²⁺ a lieu à l'interface M/CPD. A ce niveau, l'électroneutralité est maintenue par un apport d'anions chlorure qui ont une forte mobilité et qui peuvent se concentrer près du métal formant ainsi des zones contenant des solutions très fortement chlorées au niveau de l'interface M/CPD. Cet effet peut être accentué par

l'hydrolyse des ions Fe^{2+} , provoquant l'accumulation de H^+ à l'interface. Pour illustration, l'évolution possible du système est schématisée sur la figure 3.

Pour accumuler les anions chlorure au niveau de l'interface M/CPD, il y a donc nécessairement confinement et découplage des réactions. Ce mécanisme est en contradiction avec ceux proposés précédemment par D.Neff et E.Vega où les deux réactions de corrosion étaient couplées à l'interface M/CPD (Neff, 2003 ; Vega, 2004). Cependant, il a aussi été vu que les phases chlorées ne sont pas réparties sur tout le pourtour de l'échantillon. Il existe donc des zones où le mécanisme précédent n'a pas lieu mais où les réactions anodiques et cathodiques ne sont pas découplées. Le processus reste alors celui défini lors des précédentes études (Neff, 2003 ; Vega, 2004). Dans les échantillons du corpus, les deux mécanismes ont donc vraisemblablement lieu. Il est à préciser que sur les coupes transverses observées, les interfaces M/CPD présentent des phases chlorées cristallisées occupant moins d'un quart de la longueur totale de la surface observée.

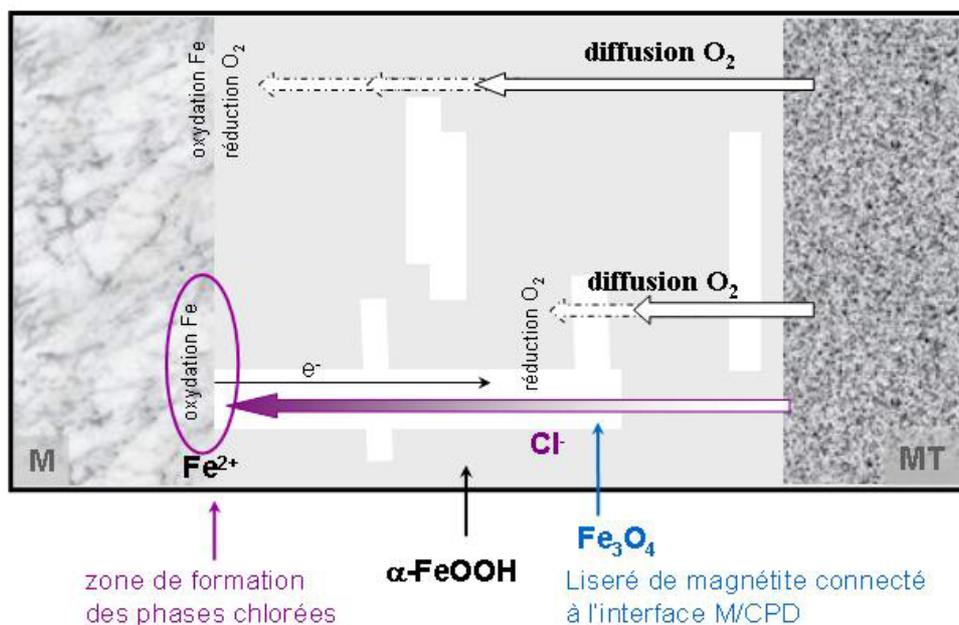


Figure 3 : schéma des processus d'accumulation du chlore à l'interface M/CPD

3.4. La formation des phases chlorées

Comme il a été dit précédemment, les mécanismes induits dans les couches épaisses peuvent engendrer le déficit en O_2 au niveau de l'interface M/CPD, donc la diminution du potentiel impliquant un milieu réducteur à ce même niveau⁴. Ces conditions, combinées à la présence de chlore en forte concentration, peuvent conduire à la précipitation du composé chloré ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. La schématisation des processus est détaillée sur la figure 4.

⁴ La présence simultanée et de façon accolée de la sidérite et des phases chlorées (de valence +II pour le fer) dans les CPD des objets du site archéologique de Glinet interpelle. La formation de la sidérite s'explique par la mise en place à l'interface M/CPD d'un environnement plus réducteur. Ceci est essentiel car un tel milieu réducteur peut aussi expliquer la présence du composé particulier qu'est l'hydroxychlorure de fer (II) $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

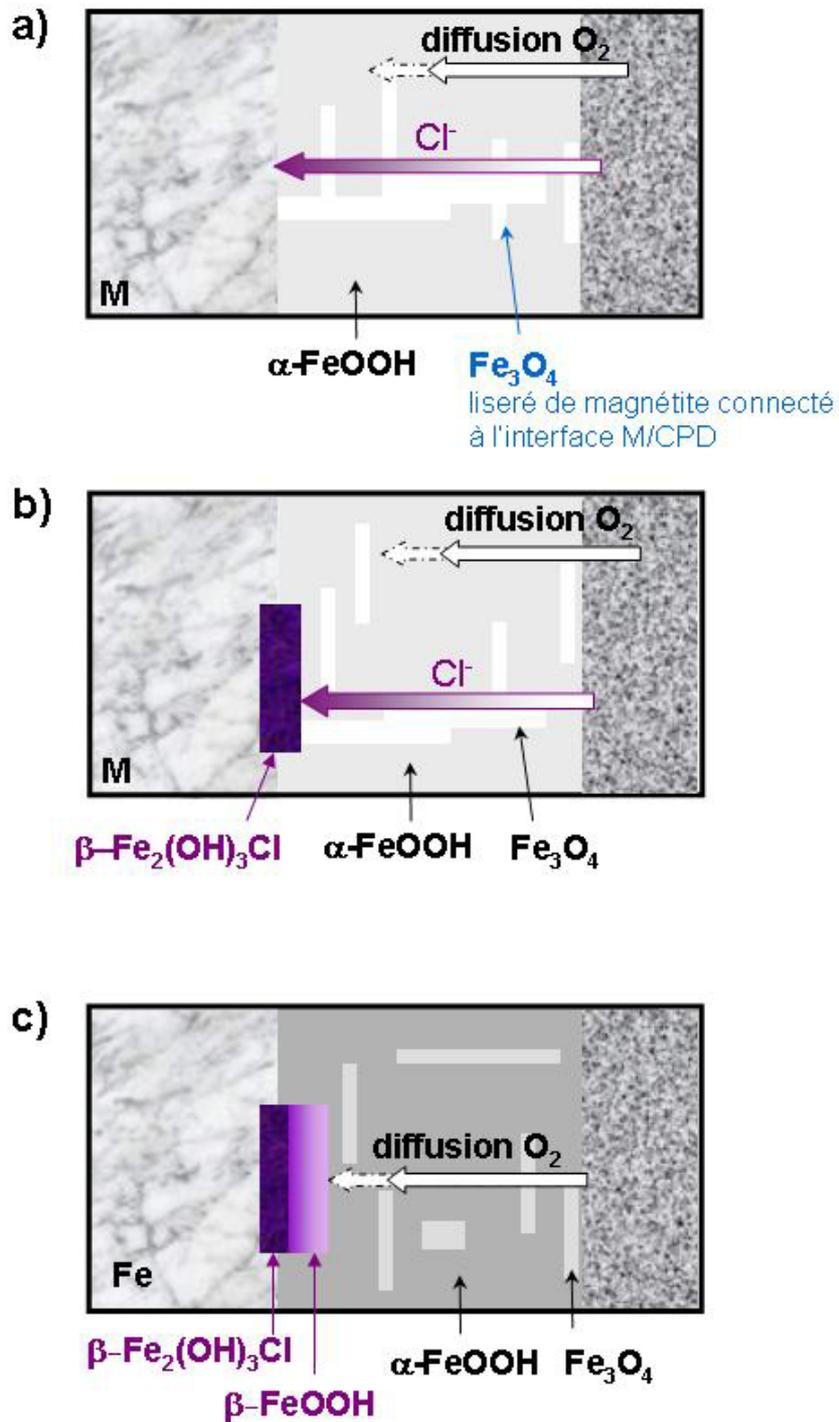


Figure 4 : schématisation du processus de formation des phases chlorées

a) accumulation du chlore, b) précipitation de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, c) oxydation de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et formation de $\beta\text{-FeOOH}$

La formation de l'akaganeite de manière homogène en zone externe de la couche d'hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ peut être liée à une oxydation de ce composé suite à un apport d'oxygène. Celui-ci peut être dû soit à une fissuration, provoquant un court circuit de diffusion soit à une interruption du mécanisme de découplage des réactions électrochimiques de corrosion, dû à une perturbation de la couche (schéma 4c) permettant le transport de l'oxygène plus loin dans cette couche.

Pour obtenir les faciès complexes observés (type 3), l'évolution du système peut être expliquée par un phénomène de fissuration des couches de corrosion. Deux cas, schématisés sur la figure 5, sont à distinguer. La première hypothèse implique la présence d'une fissure perpendiculaire à l'interface M/CPD et qui traverse les deux couches chlorées. L'évolution du système de corrosion par l'apparition de fissures conduit à l'oxydation de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dont il ne resterait que des îlots dans la couche en faveur de la formation d'akaganeite (figure 5a). Une seconde hypothèse suggère que des fissures se forment du MT jusque l'interface M/CPD, au niveau de la couche chlorée interne $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ mais sans traverser la couche d'akaganeite. Ainsi, l'hydroxychlorure peut s'oxyder conduisant à la formation de l'akaganeite. Le faciès qui en découle contient les deux phases chlorées alternées (figure 5b). Un tel mécanisme peut ainsi expliquer la présence simultanée : alterné ou mélangée des deux phases dans les CPD.

En poussant le processus d'oxydation de l'hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ à son terme, ce dernier peut se transformer totalement au profit de l'akaganeite, et donner ainsi naissance au type 1.

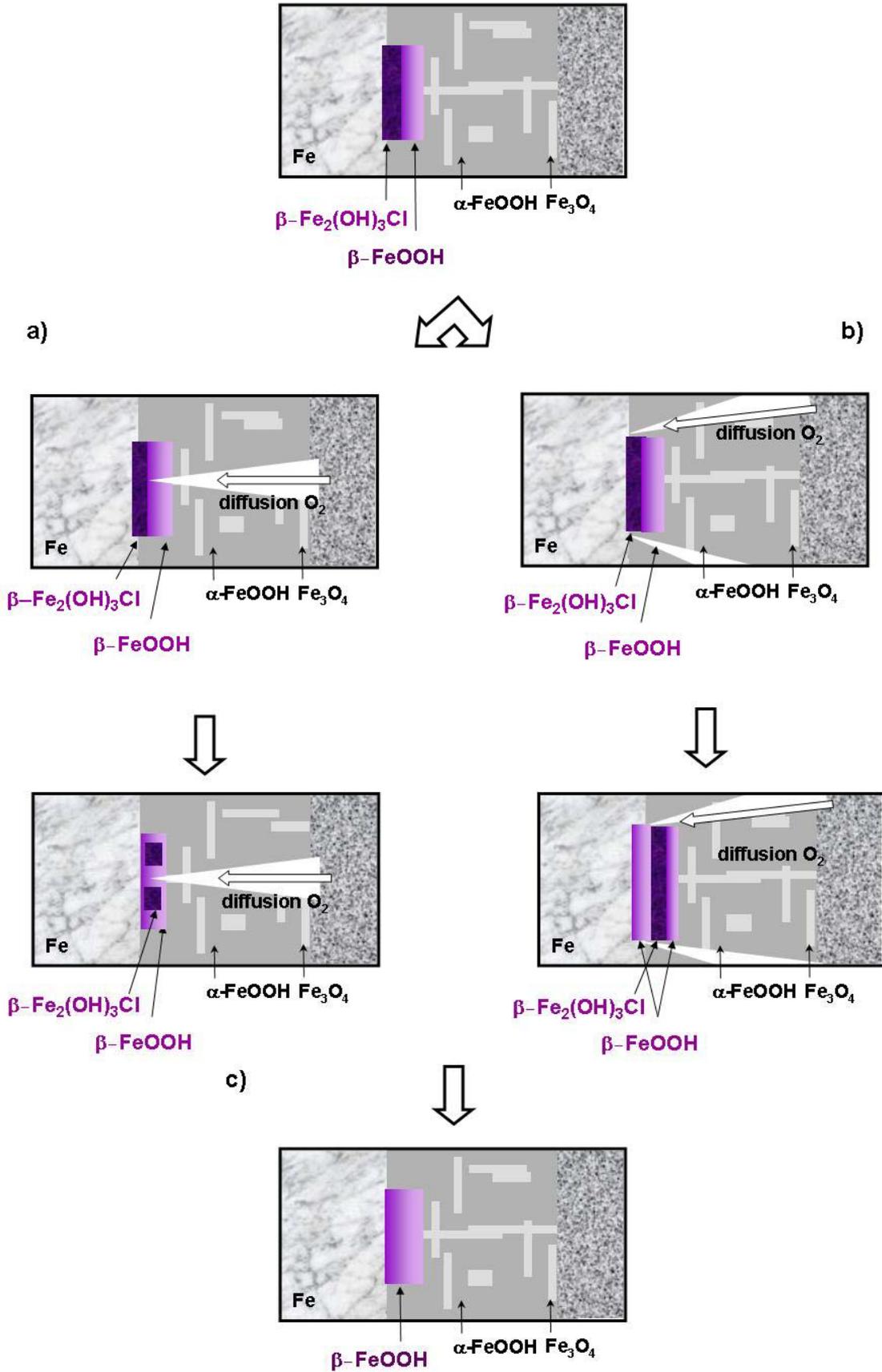


Figure 5 : évolution du système de corrosion

II. akaganeite et déchloruration

La partie précédente a tenté d'expliquer la formation des produits de corrosion chlorés sur les objets archéologiques. Cette seconde partie, au regard des résultats sur la façon dont l'akaganeite fixe le chlore s'intéressera aux paramètres à considérer pour les traitements de déchloruration.

1. Localisation du chlore dans l'akaganeite

Lors de la description structurale du composé, il a été précisé que l'akaganeite est constituée d'octaèdres accolés en doubles chaînes parallèles à l'axe b, formant des canaux, qui contiennent des anions chlorure. Ces derniers créent des liaisons hydrogène avec les atomes H voisins, eux mêmes liés aux atomes d'oxygène constituant les octaèdres autour du fer. La spectroscopie Raman a montré la variation des liaison OH avec celle de la teneur en chlore.

La distorsion due à une rotation de la colonne des octaèdres par rapport à l'axe b, dans la symétrie monoclinique du composé, induit un léger déplacement des anions par rapport à la position centrale et ainsi une réduction de la symétrie. Selon la position admise par le chlore dans les canaux, il peut donc se rapprocher des octaèdres de la structure. L'environnement du fer est alors modifié, ce qui explique l'observation de trois sites en spectrométrie Mössbauer ainsi que de la diminution de certaines distances d(Cl-O) en spectroscopie d'absorption X.

Le site du chlore est défini par un certain taux d'occupation. Ce dernier est limité par la distance séparant deux chlorures qui doit être au moins égale à deux fois le rayon ionique du chlore, soit 3,6 Å. Le chlore de structure est réparti aléatoirement dans les canaux, avec au maximum deux tiers des sites occupés et le reste des sites vacants. Ce désordre explique entre autres qu'aucune raie de sur structure ne soit observée en diffraction des rayons X. Ce taux correspond à environ 1,3 à 1,6 atomes de chlore par maille, soit 6 à 7 %mass de chlore. Or les analyses de composition ont indiqué un taux de chlore de 12 %mass à l'issue de la synthèse des poudres de références, ce qui dépasse les 6 %mass même après plusieurs lavages du composé⁵. Il est alors nécessaire d'invoquer d'autres hypothèses de localisation du chlore dans l'akaganeite pour atteindre ces teneurs.

⁵ La littérature indique également des teneurs en chlore plus élevées que celles correspondant au taux de remplissage maximum des canaux.

Les analyses par spectroscopie d'absorption X ont signalé qu'un certain nombre d'atomes de chlore pouvait être adsorbé à la surface du composé. La variation des amplitudes des signaux EXAFS et XANES, qui augmentent avec la diminution du taux de chlore, et l'absence de variations de la position des atomes liés à la structure ont révélé la présence de chlore adsorbé, dont la proportion diminue avec la teneur en chlore. Les forces responsables de l'adsorption résultent d'interactions électroniques entre les ions et la surface du composé, ceci n'influence aucunement une distorsion de structure. Une autre description de l'adsorption peut être liée à une substitution de ligands aquo ou hydroxo de la surface de l'oxyde : les atomes de chlore sont alors substitués aux groupes hydroxyles. Or, le rayon ionique de l'anion, plus important que celui des anions OH^- influe sur la forme de l'octaèdre, ce qui pourrait expliquer une nouvelle fois la présence des trois sites pour le fer dans le composé observé en spectrométrie Mössbauer ainsi que la diminution de certaines distances $d(\text{Cl}-\text{O})$ vue en spectroscopie d'absorption X. Dans ce cas, une certaine quantité d'anions Cl^- est en substitution dans la structure mais uniquement en surface des grains ou cristaux d'akaganeite. Il n'y aurait donc pas de substitution à l'intérieur de la structure et l'effet sur les spectres est donc très faible.

Des tendances sont observées sur les résultats DRX lorsque la teneur en chlore varie dans les poudres de référence : les dimensions de la maille diminuent dans les directions a et c avec la teneur en chlore signifiant la diminution du diamètre des canaux. Les chlorures sont des anions assez larges, ce qui laisse entendre que la diminution de la maille correspond à un relâchement du chlore de structure. Le chlore de structure étant réparti aléatoirement, ceci explique qu'il n'y a pas de modification structurale notable lors de son extraction, hormis la diminution de la maille (pas d'effet de sur structure en DRX). Les analyses EXAFS et XANES ont révélé que la proportion de chlore adsorbé, diminue avec la teneur en chlore. Les effets transparaissent à travers les amplitudes des signaux EXAFS et une très légère modification de l'environnement de charges autour du fer visible en spectrométrie Mössbauer.

Donc, un point important à noter est que quelle que soit la position du chlore dans l'akaganeite (chlore d'adsorption ou de structure), l'élimination des chlorures se fait dès les premiers lavages et paraît se faire facilement sous simple lavage à l'eau distillée. Cependant, lors de ces lavages, le chlore adsorbé paraît être éliminé plus rapidement que le chlore de structure.

Il pourra être intéressant dans une étude future de conduire les lavages à terme, c'est à dire de jusque l'élimination complète du chlore. Les études ne permettent pas de conclure sur la teneur minimum en chlore que l'akaganeite peut contenir avant de subir une transformation structurale, voire si il existe une akaganeite sans chlore, où les tunnels seraient simplement remplis de molécules d'eau. A.L. Mackay évoque en effet la difficulté à baisser le taux de chlore à moins de 2-3%mass tout en maintenant la même structure cristalline (Mackay, 1962).

2. influence sur les traitements de stabilisation

La caractérisation fine, effectuée dans le présent travail sur le corpus d'objets issus de fouilles terrestres a permis de montrer que les couches de corrosion sont hétérogènes. De plus, la détermination qualitative et quantitative de la répartition des ions chlorure dans les produits de corrosion a montré qu'ils peuvent être contenus en solution dans les pores et fissures ou avoir été fixés dans des structures cristallines telles que l'akaganeite β -FeOOH et l'hydroxychlorure ferreux β -Fe₂(OH)₃Cl. Ces composés sont répartis de différentes manières mais exclusivement localisés au niveau de l'interface M/CPD.

Souvent les processus de stabilisation des objets font intervenir des modèles de diffusion des ions chlorure à travers les couches de corrosion dans lesquelles leur répartition est homogène, la diffusion se faisant à travers une distance constante et une matrice inchangée. A l'issue de ce travail il apparaît que les traitements de déchloration doivent plutôt être modélisés par un processus de diffusion dont la source d'ions chlorure est située au niveau de l'interface et en grande partie dans les deux types de phases l'akaganeite β -FeOOH et l'hydroxychlorure ferreux β -Fe₂(OH)₃Cl. Il est donc important d'évaluer d'une part comment les phases chlorées et en particulier l'akaganeite retiennent le chlore, et de considérer d'autre part le milieu (CPD) dans lequel les ions chlorures migrent. Dans l'akaganeite, les ions chlorure occupent des localisations différentes : ils peuvent être inclus dans la structure des produits cristallisés ou adsorbés sur leur surface. Cependant, la déchloration observée à travers les lavages a montré que les chlorures sont facilement extraits⁶.

Il ne semble donc que les limitations des traitements dépendent moins de la localisation du chlore dans l'akaganeite que de la nature et en particulier des propriétés physiques de la CPD, qui sont : l'épaisseur, la porosité (volume, tortuosités) et les fissures qui connectent le solide à la solution. Ces caractéristiques conditionnent l'accessibilité des chlorures et donc leur extraction. Le temps total de traitement dépend donc de la porosité et du coefficient de diffusion apparent du chlore dans les couches de corrosion, de l'épaisseur de ces mêmes couches de corrosion et de la forme de l'échantillon et du taux de chlore initial qu'il contient. Il pourra être intéressant dans le futur de procéder à une modélisation de ces mécanismes.

⁶ Le chlore est donc disponible pour générer des phénomènes d'amplification de la corrosion après la mise au jour de l'objet. L'akaganeite est déjà présente dans les produits de corrosion et ne se forme pas seulement lorsque l'objet est mis au jour. Aussi, elle peut fournir des chlorures qui vont de nouveau s'accumuler au niveau de l'interface M/CPD induisant la mise en place du cycle de acide de régénération qui va à terme détériorer l'objet. Le traitement de déchloration doit donc intervenir.

Conclusion

Conclusion

Le présent travail de recherche a été mené afin d'appréhender le cas particulier de la présence de chlore dans le contexte de l'étude de l'altération à long terme d'objets archéologiques en fer enfouis dans les sols. Ce travail s'est articulé autour de deux axes. D'une part il a consisté en une meilleure identification des produits de corrosion chlorés présents dans les couches de corrosion pour proposer un mécanisme de formation de ces produits. D'autre part le second axe a consisté à mieux comprendre la localisation du chlore dans l'akaganeite, qui est un composé considéré comme le principal responsable de la dégradation des objets archéologiques, car pouvant relâcher des chlorures. Dans cet objectif, pour le premier axe, un corpus composé de 27 objets provenant du site archéologique de Glinet et de trois autres sites, a été examiné. Pour le second axe, des poudres de références d'akaganeite contenant différentes teneurs en chlore ont été étudiées. Les échantillons archéologiques et les poudres de références ont été analysés selon une méthodologie utilisant des techniques fines ; notamment des investigations de diffraction et d'absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron en macro et microfaisceau ont été menées. Celles-ci sont venues compléter un examen à l'aide de l'ensemble des techniques usuellement utilisées pour les études de corrosion et de science des matériaux, allant de la métallographie à la spectroscopie Raman.

L'investigation des mécanismes de corrosion du fer dans les sols en présence de chlore, menées sur les échantillons du corpus s'est appuyée sur une grande partie analytique du travail qui consistait en une caractérisation locale et structurale des produits de corrosion constituant la couche de produits denses, et plus particulièrement ceux contenant du chlore. Seul le couplage de la caractérisation des produits de corrosion chlorés, à l'échelle microscopique, sur les échantillons archéologiques avec l'étude des phases synthétisée a permis de comprendre les systèmes complexes de corrosion du fer en présence de chlore. Ceci a conduit à établir une typologie pour décrire les différents faciès de corrosion observés sur les échantillons. Deux grandes catégories ont été mises en évidence en ce qui concerne les produits de la

corrosion généralisée (nommés A et B) et trois types dans le cas de la présence de chlore (types 1, 2 et 3a, 3b ou 3c). Les produits de corrosion chlorés caractérisant les faciès de types 1, 2 et 3a, 3b ou 3c, sont localisés au niveau de l'interface située entre le métal et les produits de corrosion ainsi qu'autour des inclusions dans le cas particulier de pénétrations locales des produits de corrosion. Deux phases cristallines différentes ont été identifiées. L'oxyhydroxyde akaganeite β -FeOOH, qui contient dans les échantillons du corpus entre 2 et 10 %mass de chlore est un composé couramment présent dans les produits de corrosion d'objets exposés à un environnement chloré. Le second composé a rarement été identifié auparavant, il s'agit d'un hydroxychlorure ferreux, de formule β -Fe₂(OH)₃Cl, isomorphe des composés cuivreux du groupe de l'atacamite Cu₂(OH)₃Cl. Ce composé contient une quantité importante de chlore, entre 15 et 20 %mass et a été identifié sur un nombre non négligeable d'échantillons du corpus. Les types 1, 2 et 3a, 3b ou 3c correspondent respectivement aux cas où l'akaganeite est seul composé présent (type 1), l'hydroxychlorure est seul identifié (type 2), ou les deux sont en présence soit alternés (type 3a) soit sous forme de taches de l'un dans l'autre (type 3b ou 3c). En plus de ces phases cristallisées, il est à noter que le chlore était également présent en forte quantité en solution dans des fissures au niveau de l'interface métal/oxyde. Enfin, aucun composé de type rouille verte n'a pu être mis en évidence.

Pour expliquer ces faciès de corrosion chlorés, le découplage des réactions anodiques et cathodiques dans les couches de corrosion est nécessaire. Dans ces conditions, l'oxygène qui diffuse est réduit dans les couches de corrosion tandis que les ions Fe²⁺ s'accumulent au niveau de l'interface métal/oxydes. L'électroneutralité est maintenue par un apport en anions chlorures depuis le milieu environnant. Malgré le fait que la couche de produits de corrosion soit majoritairement composée de phases non conductrice du type goéthite FeOOH ou sidérite FeCO₃, ce découplage peut avoir lieu en présence de marbrures conductrices de magnétite reliant l'interface située entre le métal et les produits de corrosion. La précipitation de la phase β -Fe₂(OH)₃Cl est alors expliquée par des conditions thermodynamiques correspondant à un milieu confiné réducteur, dû à l'épaisseur des couches présentes qui limite l'apport d'oxygène. La présence d'akaganeite peut être comprise en introduisant un apport d'oxygène (dû par exemple à un phénomène de fissuration des couches). Cet apport d'oxygène a pour conséquence l'oxydation de la phase β -Fe₂(OH)₃Cl en faveur de l'akaganeite. Les différents faciès chlorés sont expliqués selon la position des fissures : si elle traverse les produits chlorés il se forme des taches, tandis que si elle relie l'interface sans traverser les phases, il se forme des couches alternées. Ces hypothèses de mécanismes sont en contradictions avec ceux proposés par D.Neff et confirmés par E.Vega où les mécanismes de formation des phases reposent sur le couplage des réactions anodiques et cathodiques au niveau de l'interface M/CPD. Cependant il a été aussi vu que les phases chlorées ne sont pas réparties de façon continue sur tout le pourtour de l'objet. Il existe donc des zones où le processus, défini par le couplage des réactions, est vrai, c'est notamment le cas pour obtenir les faciès A et B et d'autre où aura lieu ce découplage, induisant la formation des phases chlorées.

Ces typologies et mécanismes de corrosion du fer en présence de chlore, font apparaître que les traitements de déchloration par le sulfite alcalin (basés sur l'extraction du chlore par diffusion) doivent être modélisés par un processus de diffusion dont la source d'ions chlorure est située au niveau de l'interface M/CPD et en grande partie dans les deux types de phases l'akaganeite β -FeOOH et l'hydroxychlorure ferreux β -Fe₂(OH)₃Cl. De plus, la migration des ions chlorure doit considérer un milieu constitué de couches de corrosion hétérogènes

Les analyses du composé de référence akaganeite ont montré qu'il contient à la fois du chlore de structure, et du chlore adsorbé. Le premier est piégé dans les canaux de la structure et ne peut dépasser un taux d'occupation des sites de 2/3, tandis que le second, situé à la surface des grains ou cristaux, peut être soit satellite soit fixé par substitution de groupes hydroxyles des octaèdres de surface. Les tendances observées lorsque la teneur en chlore varie dans les poudres de référence, ont mis en évidence que le chlore, qu'il soit de structure ou adsorbé, est relâché lors d'un simple lavage à l'eau et ceci dès le début de ce lavage. Aussi ce chlore paraît être facilement extractible lors d'un processus de déchloration.

Il est déduit de ces considérations que les limitations des traitements de déchloration dépendent moins de la localisation du chlore dans l'akaganeite que des caractéristiques des couches de corrosion : porosité (volume et tortuosité) et épaisseurs.

Ces travaux de recherche ont permis d'obtenir des résultats fondamentaux dans la caractérisation des phases chlorées. Dans la continuité d'un travail de détermination des conditions efficaces de déchloration non destructrices pour l'épiderme de l'objet et leur optimisation, il est nécessaire de déterminer maintenant les mécanismes réactionnels associés aux traitements. Pour ce faire, le travail de recherche pourra se baser sur une étude analytique approfondie des produits de corrosion avant et après traitement pour évaluer l'influence de ce dernier sur les phases en présence. Il faudra également évaluer le comportement à long terme des objets qui ont subi un traitement, et connaître les phases chlorées persistantes qui provoquent de nouveau l'amplification de la corrosion.

Bibliographie

Bibliographie

- Argo, J. *On the nature of 'ferrous' corrosion products on marine iron*. Studies in conservation, 1981. **26**, p. 42-44.
- Arnould-Pernot, P., *Traitement de déchloruration des objets archéologiques ferreux par plasma d'hydrogene*, in *Sciences et Genie des Materiaux*. 1994, Institut National Polytechnique de Lorraine. p. 157.
- Arnould-Pernot, P., Forrieres C., Michel H., Weber. B., *Peut on déchlorurer les objets archéologiques ferreux avec les plasmas d'hydrogene ?* in *Metal 95, International Conference on Metals Conservation*. 1995. Semur en Auxois 25-28 sept 1995: James and James.
- Askey, A. , Lyon S.B., Thompson G.E., Johnson J.B. , Wood G.C., Cooke M., Sage P., *The corrosion of iron and zinc by atmospheric hydrogen chloride*. Corrosion Science, 1997. **39**: p. 539-553.
- Bailey, J.K., Brinker C.J., and Mecartney M.L., *Growth Mechanism of Iron Oxide Particles of Differing Morphologies from the Forced Hydrolysis of Ferric Chloride Solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 1992. **157**: p. 1-13.
- Beaudoin, A., et al. *Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloruration par la méthode au sulfite alcalin. caracterisation physico-chimique et retraitement electrochimique*. in *Metal 95, International Conference on Metals Conservation*. 1995. Semur en Auxois 25-28 sept 1995: James and James.
- Béranger, G., Henry G., and Sanz G., *Le livre de l'acier*. 1994, Paris: Technique et documentation - Lavoisier. 1491.
- Bertholon, R., *La limite de la surface d'origine des objets métalliques archéologiques, Caractérisation, localisation et approche des mécanismes de conservation*, in *Archéologie*. 2000, Paris I: Paris. p. 419.
- Bottero, J.-Y., et al., *Structure and mechanisms of formation of FeOOH(Cl) polymers*. Langmuir, 1994. **10**: p. 316-319.
- Boucherit, N., et al., *Passivity of iron alloys studies by voltammetry and raman spectroscopy*. Material Science Forum, 1989. **44**: p. 51-62.
- Boucherit, N., Goff A.H.-L., and Joiret S., *Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-Mo in pitting conditions*. Corrosion Science, 1991. **32**(5/6): p. 497-507.
- Cai, J., et al., *Synthesis and anion exchange of tunnel structure akaganeite*. Chem. Mater., 2001. **13**: p. 4595-4602.
- Chambaere, D.G. and Grave E.D., *A study of the non stoichiometrical halogen and water content of beta-FeOOH*. Physical Stat. Solidi, 1984. **83**: p. 93-102.
- Chambaere, D.G. and E.D. Grave, *The beta-FeOOH to alpha-Fe₂O₃ Phase transformation : structural and magnetic phenomena*. Physics and Chemistry of Minerals, 1985. **12**: p. 176-184.
- Chevallier, P., et al., *The LURE/IMT X-Ray fluorescence photon microprobe*. Journal of Trace and Microprobe Techniques, 1996. **14**(3): p. 517-539.

- Childs, C.W., Goodman B.A. and Paterson E., *The nature of iron in akaganeite (beta-FeOOH)*. Aust. Journal Chem., 1980. **33**: p. 15-26.
- Chivot, J., *Sélection de données thermodynamiques concernant le système Fe-H₂O*. 1998, CEA/SCECF.
- Chivot, J., *Les diagrammes E-pH révisés du système Fe-H₂O en fonction de la température*. 1999, CEA/SCECF.
- Combes, J.M., et al., *Formation of ferric oxides from aqueous solutions: a polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: I. Hydrolysis and formation of ferric gels*. Geochemica Cosmochemica Acta, 1988. **53**: p. 583-594.
- Cornell, R.M. and R. Giovanoli, *Acid dissolution of akaganeite and lepidocrocite : The effect on crystal morphology*. Clays and Clay Minerals, 1988. **36**(5): p. 385-390.
- Cornell, R.M. and Schwertmann U., *Iron Oxydes in the laboratory*, ed. Wiley-VCH. 2000, Weinheim: Wiley-VCH. 137.
- Cornell, R. and Schwertmann U., *The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences and Uses*. 2003, Wiley-VCH Verlag: Weinheim. p. 664.
- Dalard, F., Gourbeyre Y., and C. Degryny, *Chloride removal from archaeological cast iron by pulsating current*. Studies in Conservation, 2002. **47**: p. 117-121.
- Descostes, M., *Evaluation d'une perturbation oxydante en milieux argileux : mécanisme d'oxydation de la pyrite*. 2001, Université Paris VII: Paris. p. 308.
- Dillmann, P., *Corrosion des objets archéologiques ferreux*. Techniques de l'Ingénieur, 2005. **COR 675**: p. 1-20.
- Dussere, F. *Peut on concevoir le plasma comme un traitement de masse ?* in *Metal 95, International Conference on Metals Conservation*. 1995. Semur en Auxois 25-28 sept 1995: James and James.
- Eberhardt, J.P., *Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons X, électrons et ions. Microscopie Electronique*. Science Sup. 1989: DUNOD. 614.
- Ellis, J., Giovanoli R., and Stumm W., *Anion exchange properties of b-FeOOH*. Chimia, 1976. **30**: p. 194-197.
- Eymery, J.P. and Teillet J., *Spectrométrie Mössbauer*. Techniques de l'ingénieur. **PE 2 600**.
- Farges, F., et al., *The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses : a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics and bond valence study*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **344**: p. 177-188.
- Feitknecht, W., et al., *Über die Hydrolyse von Eisen(III) Salzlösungen. I. Die Hydrolyse der Lösungen von Eisen(III) Chlorid*. Helvetica Chimica Acta, 1973. **56**(8): p. 2847-2856.
- Flank, A.M., et al., *LUCIA, a microfocus soft XAS beamline*. NIMB, à paraître 2005.
- Frost, R.L., et al., *Raman Spectroscopy of the basic copper chloride mineral atacamite and paratacamite : implications for the study of copper, brass and bronze objects of archeological significance*. Journal of Raman Spectroscopy, 2002. **33**: p. 801-806.
- Frost, R.L., *Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion*. Spectrochimica Acta, 2003. **59**: p. 1195-1204.

- Gallbraith, S.T., T. Baird, and J.R. Fryer, *Structural Changes in beta-FeOOH Caused by Radiation Damage*. Acta Cryst., 1979. **A 35**: p. 197-200.
- Gallagher, K.J. and Phillips D.N., *Hydrogen exchange Studies and proton transfer in beta-iron (III) oxyhydroxide*. Chimia, 1969. **23**: p. 465-470.
- Gallagher, K.J., *The atomic structure of tubular subcrystals of beta-iron(III) Hydroxide*. Nature, 1970. **226**: p. 1225-1228.
- Galoisy, L., Calas G., and Arrio M.A., *High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses : structural information from the pre-edge region*. Chemical Geology, 2001. **174**: p. 307-319.
- Genin, J.-M.R., et al., *Preparation and Eh-pH diagrams of Fe(II)-Fe(III) green rust compounds; hyperfine interaction characteristics and stoichiometry of hydroxy-chloride, -sulfate and -carbonate*. Hyperfine Interaction, 1998. **111**: p. 313-318.
- Genin, J., et al. *Mössbauer Spectroscopy Characterization and Electrochemical Study of the Kinetics of Oxidation of Iron in Chlorinated Aqueous Media: Structure and Equilibrium Diagram of Green Rust One*. in *Electrochemical Methods in corrosion Research. Toulouse 9-12 juillet 1985*. 1986: Mater.Sci.Furom.
- Genin, J.-M., et al., *Structure and stability of the Fe(II)-Fe(III) green rust "fougerite" mineral and its potential for reducing pollutants in soil solution*. Applies Geochemistry, 2001. **16**: p. 559-570.
- Gilberg, M.R. and N.J. Seeley, *The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products: a critical review*. Studies in conservation, 1981. **26**: p. 50-56.
- Gilberg, M.R. and Seeley N.J., *The alkaline sodium sulfite reduction process for archaeological iron : a closer look*. Studies in Conservation, 1982. **27**: p. 180-184.
- Gonzales-Calbet, J.M., Alario-Franco M.A., and Gayoso-Andrade M., *The porous structure of synthetic akaganeite*. Journal of inorganic and nuclear chemistry, 1981. **43**: p. 257-264.
- Hammersley, A.P., *FIT2D Reference Manual*. ESRF International report No EXP/AH/93-02, 1993.
- Hammersley, A.P., et al., *Two-dimensional detector software : from real detector to idealised image or two-theta scan*. High Pressure Research, 1996. **14**: p. 235-248.
- Holm, N.G., et al., *beta-FeOOH.Cln (akaganeite) and Fe_{1-x}O (wüstite) in hot brine from the atlantis (red sea) and the uptake of amino acids by synthetic beta-FeOOH.Cln*. Geochimica and Cosmochimica Acta, 1983. **47**: p. 1465-1470.
- Holm, N.G., *The structure of beta FeOOH Cln akaganeite and its uptake of amino acids*. Origins of life, 1984. **14**: p. 343-350.
- Johnston, J.H. and Logan E., *A precise Iron-57 Mössbauer Spectroscopic Study of iron (III) in the octahedral and Channel sites of akaganeite (beta-iron hydroxide oxide)*. Journal of the Chemical society, Dalton, 13-16, 1979: p. 13-16.
- Jolivet, J.-P., Henry M., and Livage J., *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse*. Chimie de surface des oxydes. Savoirs Actuels Chimie, ed. I.d.e.C. Editions. 1994, Paris. 387.
- Keller, P., *Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von beta-FeOOH in Rost*. Werkstoffe und Korrosion, 1969. **Heft 2**: p. 102-108.
- Keene, S. and Orton C., *Stability of treated archaeological iron : an assessment*. Studies in Conservation, 1985. **30**: p. 136-142.
- Knight, B. *The Stabilisation of Archaeological Iron. Past, present and future*. in *Metal 95, International Conference on Metals Conservation*. 1995. Semur en Auxois 25-28 sept 1995: James & James.

- Konishi, H., et al., *Cl K-edge XANES spectra of atmospheric rust on Fe, Fe-Cr and Fe-Ni alloys exposed to saline environment*. *Materials Transactions*, 2004. **45**(12): p. 3356-3359.
- Landolt, D., *Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surface des matériaux*, ed. U.d. Lausanne. 1993, Lausanne: Presse polytechniques et universitaires romandes. 552.
- Loeper-Attia, M.-A. and Weker W.. *Déchloration d'objets archéologiques en fer par la méthode du sulfite alcalin à l'IRRAP*. in *Metal 95, International Conference on Metals Conservation*. 1995. Semur en Auxois 25-28 sept 1995: James and James.
- McCammon, C., *Mössbauer Spectroscopy of Minerals*, in *Mineral Physics and Crystallography A handbook of Physical Constants*. 1995, Copyright 1995 by the American Geophysical Union. p. 332-347.
- Mackay, A.L., *beta-ferric oxyhydroxide*. *Mineralogical Magazine*, 1960. **32**: p. 270-280.
- Mackay, A.L., *beta-ferric oxyhydroxide, akaganeite*. *Mineralogical Magazine*, 1962. **33**: p. 270-280.
- Manceau, A. and J.M. Combes, *Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: a topological approach by EXAFS*. *Phys Chem Minerals*, 1988. **15**: p. 283-295.
- Martens, W., et al., *Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates-implications for copper corrosion and 'bronze disease'*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2003. **34**: p. 145-151.
- Misawa, T., et al., *The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels*. *Corrosion Science*, 1971. **11**: p. 35-48.
- Misawa, T., K. Hashimoto, and Shimodaira S., *The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature*. *Corrosion science*, 1974. **14**: p. 131-149.
- Murad, E., *Mössbauer and X-ray data on beta-FeOOH (akaganeite)*. *Clay Minerals*, 1979. **14**: p. 273.
- Muramatsu, S. and Sugiura C., *J.Chem.Phys.*, 1982. **76**.
- Nauer, G., et al., *Spectroscopic and thermoanalytical characterization of standard substances for the identification of reaction products on iron electrodes*. *Journal of Thermal Analysis*, 1985: p. 813-830.
- Neff, D., *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*, in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur*. 2003, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne. p. 360.
- Neff, D., et al., *Structural characterization of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms*. *Journal of Raman Spectrometry*, 2004. **35** p. 739-745.
- Neff, D., et al., *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system*. *Corrosion Science*, 2005. **47**: p. 515-535.
- North, N.A. and C. Pearson, *Thermal Decomposition of FeOCl and Marine Cast Iron Corrosion Products*. *Studies in conservation*, 1977. **22**: p. 146-157.
- North, N.A. and Pearson C., *Washing methods for chloride removal from marine iron artefacts*. *Studies in conservation*, 1978. **23**: p. 174-186.
- North, N.A., *corrosion products on marine iron*. *Studies in conservation*, 1982. **27**: p. 75-83.
- Oddy, W.A. and Hughes M.J., *The stabilization of active bronze and iron antiquities by the use of sodium sesquicarbonate*. *Studies in conservation*, 1970. **15**: p. 183-189.
- Oh, S.J., et al., *Oxidation of Fe²⁺ Ions in Sulfate and Chloride Containing Aqueous Medium*. *Corrosion*, 2002. **58**(6): p. 498-504.

- Oh, S.J., Cook D.C., and Townsend H.E., *Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel*. Hyperfine Interaction, 1998. **112**: p. 59-65.
- Ohtsuka T., Kubo K., and Sato N., *Raman spectroscopy in thin corrosion films on iron at 100 to 150°C in Air*. Corrosion-NACE, 1986. **42**: p. 476-481.
- Olowe, A.A., Rezel D., and Génin J.M.R., *Mechanism of formation of magnetite from ferrous hydroxide in aqueous corrosion processes*. Hyperfine Interaction, 1989. **46**: p. 429-436.
- Oswald, N. *In search of the lost surface : 10 years of active hydrogen research . An attempt to convert destructive criticism into improvements of the plasma method*. in *Metal 95, International Conference on Metals Conservation*. 1995. Semur en Auxois 25-28 sept 1995: James and James.
- Oswald, H.R. and W. Feitknecht, *über die Hydroxidhalogenide $Me_2(OH)_3Cl - Br$, J zweiwertiger Metalle (Me=Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn)*. Helvetica Chimica Acta, 1964. **47**: p. 272-289.
- Pascal, P., *Nouveau traité de chimie minérale*. Vol. Tome 17, premier fascicule. 1967, Paris: Masson. 938.
- Paterson, E., R. Swaffield, and D.R. Clark, *Thermal decomposition of synthetic akaganeite*. Thermochimica Acta, 1982. **54**: p. 201-211.
- Pons, E., *Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse - Caractérisation Physico-chimique et étude électrochimique d'analogues archéologiques*. 2002, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne. p. 239.
- Post, J.E. and Buchwald V.F., *Crystal structure refinement of akaganeite*. American Mineralogist, 1991. **76**: p. 272-277.
- Post, J.E., et al., *Neutron and temperature resolved synchrotron X ray powder diffraction study of akaganeite*. American Mineralogist, 2003. **88**: p. 782-788.
- Refait, P. and Genin J.-M.R., *The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride $\beta Fe_2(OH)_3Cl$ in aqueous solution : the formation of akaganeite vs goethite*. Corrosion Science, 1997. **39**(3): p. 539-553.
- Refait, P., Drissi H., Pytkiewicz J., Genin J.-M. R. *The anodic species competition in iron aqueous corrosion : role of various green rust compounds*. Corrosion science, 1997. **39**(9): p. 1699-1710.
- Refait, P., Abdelmoula M., and Genin J.-M.R., *Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions*. Corrosion Science, 1998. **40**(9): p. 1547-1560.
- Refait, P., Benali O. Abdemoula M. Génin. J.-M. R. *Formation of 'ferric green rust' and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron(II/III) hydroxychloride green rust*. Corrosion science, 2003. **45**: p. 2435-2449.
- Réguer S, Dillmann P., Mirambet F. and Bello-Gurlet L.. *Local and structural characterisation of chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by μ XRD and μ XANES*. Nuclear Instruments and Methods B, 2005, **240**, p500-504.
- Réguer, P., Dillmann, F., Mirambet, J., Susini, P., Lagarde, *Investigation on Cl corrosion products of iron archaeological artefacts using micro focused synchrotron X ray absorption spectroscopy*, Applied Physics A (accepted)
- Réguer, P., Dillmann, F., Mirambet, J., Susini, *Contribution of the local and structural characterisation for studies of the corrosion mechanisms related to the presence of chlorine on the archaeological ferrous artefacts*, EFC Book : *Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction for long term behaviour*
- Rezel, D. and Genin J.M.R., *The substitution of chloride ions to OH⁻ ions in the akaganeite beta ferric oxyhydroxyde studied by Mössbauer effect*. Hyperfine Interactions, 1990. **57**: p. 2067-2076.
- Rinuy, A. and Schweizer F., *Méthodes de conservation d'objets de fouilles en fer. Etude quantitative comparée de l'élimination des chlorures*. Studies in conservation, 1981. **26**: p. 29-41.

- Saini-Eidukat, B., H. Kucha, and H. Keppler, *Hibbingite, gamma-Fe₂(OH)₃Cl, a new mineral from the Duluth complex, Minnesota, with implications for the oxidation of Fe-bearing compounds and the transport of metals*. American Mineralogist, 1994. **79**: p. 555-561.
- Schmidt-Ott, K. and Boissonnas V., *Low pressure hydrogen plasma : an assessment of its application on archaeological iron*. Studies in Conservation, 2002. **47**: p. 81-87.
- Schneider, W., *Hydrolysis of iron(III) Chaotic Olation Versus nucléation*. Comments Inorg. Chem., 1984. **3**(4): p. 205-223.
- Selwyn, L.S., P.J. Sirois, and V. Argyropoulos, *The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite*. Studies in conservation, 1999. **44**: p. 217-232.
- Selwyn, L.S., Mckinnon W.R., and Argyropoulos V., *Models for chloride ion diffusion in archaeological iron*. Studies in conservation, 2001. **46**: p. 109-120.
- Stahl, K., et al., *On the akaganeite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts*. Corrosion science, 2003. **45**: p. 2563-2575.
- Sugiura, C. and T. Suzuki, J. Chem. Phys., 1981. **75**.
- Sugiura, C., J. Chem. Phys., 1973. **58**, **59**.
- Susini, J., et al., *The scanning X-ray microprobe at the ESRF "X ray microscopy" beamline*. Surface Review and Letters, 2002. **9**(1): p. 203-211.
- Taylor, L.A., H.K.Mao, and P.M. Bell, *beta-FeOOH, akaganeite, in lunar rocks*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974. **1**, supplément 5 (Firth Lunar Conference): p. 743-748.
- Trolard, F., et al., *Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopies*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997. **61**(5): p. 1107-1111.
- Turgoose, S., *Post-excavation changes in iron antiquities*. Studies in conservation, 1982. **27**: p. 97-101.
- Turgoose, S., *The corrosion of archaeological iron during burial and treatment*. Studies in conservation, 1985. **30**: p. 13-18.
- Vega, E., *Altération des objets ferreux archéologiques sur le site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle). Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes*. 2004, Université de Technologie de Belfort Montbéliard: Belfort. p. 127.
- Visser, J., Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands., 1982.
- Watkinson, D., *Degree of mineralization : its significance for the stability and treatment of excavated iron work*. Studies in Conservation, 1983. **28**: p. 85-90.
- Watson, J.H.L., R.R. Cardell, and W. Heller, *The Internal Structure of colloidal crystal of beta-FeOOH and remarks on their assemblies in schiller layers*. The Journal of Physical Chemistry, 1962. **66**(10): p. 1757-1763.
- Weckler, B. and Lutz H.D., *Lattice vibration spectra Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxydes goethite, akaganeite, lepidocrocite and feroxyhite*. European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 1998. **35**: p. 531-544.
- Weizhen, O. and Chunchun X., *Studies on Localized Corrosion and Dessalination Treatment of Simulated Cast Iron Artifacts*. Studies in Conservation, 2004. **50**: p. 101-108.
- Wilke, M., et al., *Oxidation state and coordination of Fe in minerals : an Fe K-XANES spectroscopic study*. American Mineralogist, 2001. **86**: p. 714-730.

Yabuki, H. and Shima M., *Akaganeite as an Oxydized Product of Iron. Implements from the Vestiges of ancien Age*. Scientific Papers of the institute of Physical and Chemical research, 1979. **73**(4): p. 71-77.

Zucchi, F., Morigi G., and Bertolasi V., *Beta Iron Oxyde Hydroxyde formation in localized active corrosion of iron artifacts*. Corrosion and metal artifacts. a dialogue between conservators and archaeologists and corrosion scientists, 1977. **479**: p. 103-105.

Annexes

Liste des annexes

Annexe 1	207
Corrosion ‘post excavation’ archéologique	209
Les produits d’altération du fer et leurs caractéristiques	213
Les principaux produits de corrosion chlorés	215
Compléments sur l’oxyhydroxyde akaganeite.....	223
Compléments sur les techniques expérimentales.....	229
Annexe 2	235
Diffractogrammes haute résolution obtenus sur poudre d’akaganeite	
Annexe 3	241
Fiches de synthèse : résultats d’analyses sur les échantillons archéologiques	
Avrilly	243
Cabaret (Las Tour)	253
Montbaron	259
Glinet	263

Annexe 1

Corrosion ‘post excavation’ archéologique

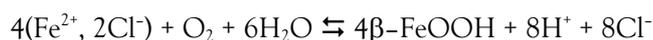
Compléments bibliographiques

- Définition de la ‘corrosion active’ par les conservateurs

Du point de vue des conservateurs restaurateurs, un terme relatif à l'état de l'objet évoquant la stabilité ou instabilité post excavation de celui ci et en particulier de ses produits de corrosion a été retenu. Ainsi, la ‘corrosion active’ (Zucchi et al., 1997) évoque l'amplification de la corrosion post excavation. Ce phénomène est probablement influencé par de nouveaux facteurs, tels que la variation de l'humidité relative (RH), le taux d'oxygène, la température. Le changement brutal d'environnement qui a lieu au moment des fouilles archéologiques et donc de la mise au jour des objets correspond en effet à un apport soudain et important d'oxygène. Or, les produits de corrosion sont très réactifs et sensibles au moindre changement d'environnement qui peut modifier leur comportement et structure. La 'corrosion active' a lieu initialement au niveau de l'interface métal/oxydes, elle est produite par une contamination en ions chlorures, et peut causer à long terme la perte du matériau.

- Processus de corrosion ‘post excavation’

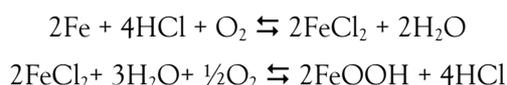
Selon le modèle de S. Turgoose (Turgoose, 1982 ; 1985), les pores situées dans les couches de corrosion sont remplies de solution d'acide ferreux FeCl_2 (c'est-à-dire qu'elle contiennent des ions Fe^{2+} , FeOH^+ , H^+ et Cl^-). Lors des fouilles archéologiques, l'objet ferreux est sorti du sol et séché. Si il sèche rapidement avec $\text{RH} < 18\%$, alors la solution acide se concentre et ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) cristallise. Par contre si $\text{RH} > 18\%$ alors les chlorures restent en solution et au contact du métal (Knight, 1995). Celui ci subit alors la reprise de la corrosion. Les couches de corrosion sont endommagées, elles craquent, se fissurent, et détériorent ainsi les objets. L'apparition de ces fissures va permettre l'accès à l'oxygène et l'humidité et donc à une corrosion plus rapide. L'accroissement de la pression partielle d' O_2 atmosphérique est ainsi favorisé. Les chlorures catalysent les réactions chimiques qui entrent en jeu entre le métal, les produits de corrosion l'oxygène et l'humidité de l'air. Ceci entraîne l'oxydation et l'hydrolyse des chlorures de fer et conduit à la précipitation d'oxyhydroxydes de fer tel que l'akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$, selon la réaction suivante.



En effet, les ions chlorures sont connus pour accélérer la corrosion du fer. Ils interfèrent avec les films passifs du fait de leur forte densité de charge, de leur capacité à former des espèces solubles et à entrer dans le film oxydé. Ils affectent le taux de réaction anodique du fer affectant ainsi la vitesse de

dissolution des couches d'oxydes de fer passivée : cette vitesse augmente avec la concentration en chlore (Selwyn, 1999).

Selon A. Askey et al (Askey et al, 1997), les ions Cl^- jouent un rôle direct dans la corrosion en participant à un cycle acide de régénération qui explique la corrosion du fer contaminée par HCl comme l'indiquent les équations suivantes.



Au contraire, S. Turgoose (Turgoose, 1982 ; 1985) considère que les anions Cl^- jouent seulement un rôle indirect en influençant l'augmentation de la conductivité de l'électrolyte et du fait des propriétés hygroscopique de FeCl_2 . Les ions Cl^- ne sont pas impliqués dans la réaction directement mais sont présent afin d'équilibrer les charges.

Cependant, quel que soit le rôle des ions chlorures, direct ou indirect, il faut noter qu'ils induisent la formation de complexes de chlorure de fer II solubles de formule générale $[\text{Fe}(\text{OH})_m\text{Cl}_n]^{(2-m-n)+}$. C'est cette solubilité qui permet la mise en place du cycle de corrosion. Ce cycle, dure aussi longtemps que l'oxygène est disponible à la surface du fer contaminé par une solution acide contenant des ions Cl^- . Ceci risque de provoquer à plus ou moins long terme la dissolution des oxydes tels que la magnétite, permettant de développement des contraintes et fissurations et pouvant ainsi désintégrer l'objet. Ceci explique pourquoi alors les objets exposés à l'air après les fouilles archéologiques sont rapidement détériorés voir détruits.

- Les signes de la 'corrosion active'

Les conservateurs restaurateurs sont très attentifs à certains indices révélant l'amplification de la corrosion post excavation puisqu'elle risque de causer la perte du mobilier métallique du patrimoine.

Minéralisation

Pour la conservation des objets archéologiques, il est important d'évaluer la minéralisation de ceux ci afin de connaître la possibilité qu'ils ont de subir une 'réactivation' de la corrosion. Ceci peut être mesuré par radiographie ou par évaluation du poids de l'objet. Selon la classification de Watkinson (Watkinson, 1983), il existe différents types de minéralisation : les objets avec un noyau métallique, les objets sans noyau métallique mais gardant des produits de corrosion à l'emplacement du métal rongé et enfin les objets sans noyau métallique, avec un noyau 'fantôme'. L'auteur indique qu'un objet

complètement minéralisé contient moins de chlore qu'un objet possédant encore son noyau métallique, aussi est il moins sujet aux amplifications de corrosion post excavation.

Modifications physiques ou chimiques

Les signes de l'amplification de la corrosion peuvent être des fissures, des soulèvements de surface, des écailles et cratères, des délitements, des piqûres, la perte des produits de corrosion adhérent à l'objet. De même, la présence d'une poudre orangée et de bubons marron contenant un liquide jaunâtre acide (Knight, 1985) à la surface, sont des éléments révélant le processus. Les deux principaux signes retenus, qui sont les gouttes de liquide et la formation d'akaganeite.

L'apparition, sur la surface des objets archéologiques en fer, de petites perles de couleur rouille, à l'état liquide ou sous forme de concrétion sphériques solides, sont des phénomènes révélant l'action des ions chlorures sur le fer. North (North, 1982) collecte quelques unes de ces billes et note un pH assez bas, entre 1 et 3, et une forte concentration en Fe^{2+} et Cl^- , mais faible en Fe^{3+} . Ces résultats sont confirmés par S. Turgoose (Turgoose, 1982 ; 1985) et l'amènent à s'intéresser aux propriétés de FeCl_2 : quand on retire l'eau d'une solution de chlorure de fer(II), le cristal qui se forme est un chlorure de fer(II) tétrahydraté ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ou un chlorure de fer(II) dihydraté ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), quand ce composé est exposé à l'air humide, il se forme un solide marron et une solution jaune. De ce fait, la formation de gouttes de liquide observée sur les objets archéologiques en fer est associée aux propriétés hygroscopiques du chlorure de fer(II). En plus des larmes, il y a aussi formation de billes de solides qui résultent de l'oxydation et de l'hydrolyse de Fe^{2+} ou l'hydrolyse de Fe^{3+} et la précipitation de FeOOH dans les bulles liquides. La formation d'oxyhydroxydes de fer se fait à l'interface entre l'air et les bulles là où la concentration en oxygène est la plus importante.

Sur les objets archéologiques, l'akaganeite se forme habituellement en présence d'un fort taux de chlore au niveau de l'interface métal/produits de corrosion. Il est souvent évoqué que l'akaganeite peut agir comme un catalyseur en accélérant la corrosion du fer. Le chlore joue alors un rôle important car, selon les restaurateurs, l'akaganeite est un réservoir à chlorures, ceux ci pouvant être relâchés. Ceci peut consister en un échange d'anions entre les chlorures de la structure et des OH^- issus de l'eau environnante. Les ions Cl^- peuvent alors stimuler la corrosion du noyau métallique. Les chlorures participent ainsi à la corrosion dans le cycle de régénération acide présenté précédemment. Une autre possibilité prévoit la transformation de l'akaganeite en goethite, relâchant ainsi des chlorures qui peuvent participer à nouveau au cycle de corrosion.

Les produits d'altération du fer et leurs caractéristiques

Le fer, de structure électronique $3d^6$, possède différents degrés d'oxydation ou états de valence entre -2 et +6 pouvant être rencontrés dans les produits dérivés ; les degrés d'oxydation +2 et +3 étant les plus courants et effectivement rencontrés dans les produits de corrosion.

Les oxydes

Il existe des oxydes de fer simples dans le sens où ils contiennent exclusivement de l'oxygène et du fer, tel que l'hématite α - Fe_2O_3 (degré d'oxydation 3, coordination VI), la maghémite γ - Fe_2O_3 (degré d'oxydation 3, coordination IV et VI) ou la magnétite Fe_3O_4 (degré d'oxydation 2 et 3, coordination IV et VI).

Les oxyhydroxydes

Les quatre oxyhydroxydes de fer polymorphes, la goéthite α - $FeOOH$, l'akaganeite β - $FeOOH$, la lépidocrocite γ - $FeOOH$ et la feroxyhite δ - $FeOOH$, possèdent une coordination VI et un degré d'oxydation 3. Le fer se trouve alors dans un environnement octaédrique entouré de 6(O, OH). Dans ces composés, les octaèdres s'arrangent en se liant par des arêtes, des faces ou des sommets pour former des chaînes. Ces chaînes peuvent se combiner pour former des couches ou des tunnels. Certains composés peuvent ainsi contenir divers anions ou cations ainsi que des molécules d'eau, c'est le cas de l'akaganeite β - $FeOOH$, qui contient du chlore.

Pour plus de détails sur ces composés d'altération du fer il est possible de se référer aux ouvrages (Pascal, 1967 ; Cornell et Schwertmann, 2000, 2003).

Les principaux produits de corrosion du fer et leurs caractéristiques structurales.

	composé	formule chimique	système cristallin	paramètres de maille (Å)
	<u>Les oxydes</u>			
^{VI} Fe ³⁺	hématite	α -Fe ₂ O ₃	rhomboédrique	a = 5.034 c = 13.752
^{IV} Fe ³⁺ ^{VI} Fe ³⁺	maghémite	γ -Fe ₂ O ₃	cubique	a = 8.347
^{VI} Fe ²⁺ ^{IV} Fe ³⁺	magnétite	Fe ₃ O ₄	cubique	a = 8.396
	<u>Les hydroxydes</u>			
Fe ²⁺	Hydroxyde ferreux	Fe(OH) ₂	hexagonal	a = 3.262 c = 4.596
Fe ³⁺	Hydroxyde ferrique	Fe(OH) ₃	-	-
	<u>Les oxyhydroxydes</u>			
Fe ³⁺	goethite	α -FeOOH	orthorhombique	a = 9.956, b = 3.021 c = 4.608
	akaganeite	β -FeOOH	monoclinique	a = 10.56, b = 3.031, c = 10.483, β = 90.63
	lépidocrocite	γ -FeOOH	orthorhombique	a = 3.071, b = 12.520 c = 3.873
	feroxyhite	δ -FeOOH	hexagonal	a = 2.93 c = 4.49
	<u>Les Carbonates</u>			
Fe ²⁺	Sidérite	FeCO ₃	rhomboédrique	

Données sur les principaux produits de corrosion du fer

phase	masse volumique (g/cm ³)	résistivité (Ω.cm)
hématite	5.18 à 5.25	5.62.10 ⁻³
maghémite	4.87	0.5
magnétite	5.17 à 5.19	0.3
goethite	4.30	1.37.10 ⁷
akaganeite	3.56	-
lépidocrocite	3	3.10 ⁵
sidérite	3.83 à 3.88	
hydroxyde ferreux	3.4	
hydroxyde ferrique		

Les principaux produits de corrosion chlorés

En vue de répondre aux questions relatives à la conservation restauration des objets archéologiques en fer. Il est nécessaire de bien connaître les différents produits d'altération du fer qui se forment en présence de chlore, et d'évaluer précisément les caractéristiques qui les distinguent. Cette annexe s'attache donc à détailler ces composés. Pour chacun des composés, l'occurrence, les conditions et processus de formation, la composition, la structure ainsi que les possibilités de transformation, sont précisés. Seul un certain nombre de composés, issus de la dégradation du fer en milieu chloré, sont présentés ici. Le choix a été fait en fonction de précédentes études présentées au chapitre I.

	composé	formule chimique
Fe^{2+}	chlorure ferreux et formes hydratées	FeCl_2
	Lawrencite	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	hydroxychlorure ferreux : Hybbingite	$\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
	et isomorphes	$\alpha\text{-}, \beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Fe^{3+}	chlorure ferrique et formes hydratées	FeCl_3
	Molysite	$\text{FeCl}_3 \cdot 4(\text{ou}6)\text{H}_2\text{O}$
	oxychlorure	FeOCl
	oxyhydroxyde akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}$	rouille verte GR(Cl^-)	$[\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_8, \text{Cl}, n\text{H}_2\text{O}]$

Chlorure ferreux, FeCl₂

Formation :

Il s'agit du composé formé initialement lorsque le fer métallique se corrode en présence d'ions chlorures. Il a été identifié dans les piqûres lorsque les conditions acides prédominent (Gilberg et Seeley, 1981).

Structure :

Symétrie octaédrique Oh autour des atomes de fer

Transformation :

La forme tétra hydratée FeCl₂. 4H₂O de ce produit est un précurseur de l'akaganeite

Chlorure ferrique, FeCl₃

Occurrence

Ce composé a été identifié sur un certain nombre d'objets issus de fouilles marines (North, 1982).

Structure

Dans le composé hydraté FeCl₃.6H₂O, l'ion ferrique est entouré d'atomes de chlore et de molécules d'eau. Les analyses EXAFS ont montré que la Transformée de Fourier possède un pic caractéristique des monomères de fer. Les atomes de chlore et les molécules d'eau sont arrangés autour du fer pour former des ions trans-[FeCl₂(OH₂)₄]⁺ avec une symétrie octaédrique. Les chlorures sont à 2.31 Å et les molécules d'eau à 2.01 Å du fer (Bottero, 1994). Ce composé appartient au groupe C_{2h}-C_{2/m} avec un système cristallin monoclinique. Les paramètres de maille sont les suivant :

$$a = 11,89 \text{ \AA} \quad b = 7,05 \text{ \AA} \quad c = 5,99 \text{ \AA} \quad \beta = 100,5^\circ \pm 0,2^\circ$$

Densité : 1,82 g/cm³

Transformation

A travers un processus d'hydrolyse, ce composé est précurseur de l'akaganeite.

Oxychlorure ferrique, FeOCl

Occurrence

N.A. North et al (North et al 1982 ; 1977) rapportent que FeOCl est un produit prédominant présent dans les couches de corrosion d'objets issus de fouille marine. Cependant, certaines études ne peuvent confirmer la présence de ce composé dans les produits de corrosion du fer dits marins (Argo, 1981). En effet ce composé est relativement instable et il est donc difficile d'expliquer comment il peut avoir une stabilité suffisante pour s'accumuler et devenir ainsi l'espèce chlorée majoritaire des produits de corrosion.

Structure

Ce composé a une structure cristalline orthorhombique dans laquelle une maille comprend 2 FeOCl, avec les paramètres :

$$a = 3.75 \text{ \AA}$$

$$b = 7.95 \text{ \AA}$$

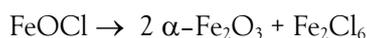
$$c = 3.3 \text{ \AA}$$

La structure se présente sous forme de feuillets constitués de quatre couches successives Cl-FeO-FeO-Cl, séparés nettement les uns des autres (Pascal, 1967) d'un espace de l'ordre de 7.92 Å le long de l'axe b (Gilberg et Seeley, 1981).

densité : 3.6 g/cm³

Transformation

Selon des études de M.R. Gilberg et al (Gilberg et Seeley, 1981) la durée de vie du composé FeOCl est de l'ordre de 5 à 8 ans. Selon J. Argo (Argo, 1981). et N.A. North (North, 1977) cette phase peut être précurseur de l'akaganeite du fait de son instabilité thermodynamique et sa capacité à relâcher des ions chlorures. Ce composé peut aussi se transformer en magnétite au contact du sulfite alcalin lors des processus de déchloration (Rinuy, 1981) Une autre transformation possible est sa décomposition à l'air vers 200°C (Pascal, 1987), selon l'équation suivante :



Rouille verte chlorée, GR1(Cl⁻)

Formation et Occurrence

La rouille verte, qui doit son nom à sa couleur bleu-vert, est un composé abondant dans les sols réducteurs. La rouille verte dite chlorée a été mise en évidence par voie chimique par Keller (1948) et nommée GR1(Cl⁻) pour la distinguer des deux autres composés obtenus en milieu sulfaté GR(CO₃²⁻) ou carbonaté GR(SO₄²⁻). Elle se forme assez aisément par oxydation contrôlée de solution d'hydroxyde de fer Fe(OH)₂ en présence d'un excès de sels ferreux ou ferriques dissous pour des valeurs de $R = [Fe^{2+}]/[OH^-]$ comprises entre 0,55 et 1, soit un pH de l'ordre de 8.

Ce composé GR1(Cl⁻) a déjà été identifié dans les produits de corrosion d'objets exposés à l'eau de mer (Gilberg et Seeley, 1981). et également mise en évidence dans les produits de corrosion d'échantillon issus de fouilles terrestres (Pons, 2002). Il joue très certainement un rôle fondamental dans les processus et cinétiques de corrosion du fer. Cependant, la rouille verte est un composé de transition qui s'oxyde très rapidement en présence d'oxygène, c'est pourquoi leur identification en tant que produit de corrosion du fer a rarement été notée.

Potentiel chimique standard : -622 900 cal mol⁻¹ (Genin et al, 1998)

Composition et Structure

Le spectre Mössbauer acquis à 20°K correspond à celui d'un composé paramagnétique (Refait et al, 1998) et met en évidence la présence de trois environnements pour le fer. Deux des sites ont des paramètres qui correspondent à des ions Fe²⁺. Dans ce cas, les valeurs des éclatements quadrupolaires sont $\Delta E_Q = 2,88 \text{ mms}^{-1}$ et $2,60 \text{ mms}^{-1}$ et déplacement isomérique de l'ordre de $\delta = 1,25 \text{ mms}^{-1}$. Tandis que le troisième site présente des paramètres typiques d'ions Fe³⁺ avec un éclatement quadrupolaire de l'ordre de $\Delta E_Q = 0,41 \text{ mms}^{-1}$ et un déplacement isomérique (Trolard, 1997) de l'ordre de $\delta = 0,47 \text{ mms}^{-1}$. Ces indices Mössbauer ont permis d'établir la structure de cette rouille verte, comme un sel hydroxyde de valence mixte, qui contient donc des cations Fe²⁺ et Fe³⁺.

En observant les variations du rapport Fe(II)/Fe(III), il a pu être démontré que la composition de GR1(Cl⁻) varie durant sa formation, qui s'effectue en deux étapes (Refait, 1998). Lors de la première étape, la composition est constante, pour une valeur de $R = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{OH}^-]$ donnée (entre 0,55 et 1), avec un degré d'oxydation moyen (Genin, 1986) de 2,25 soit Fe(II)/Fe(III) = 3. Lors de la seconde étape par contre, le rapport Fe(II)/Fe(III) décroît i.e. les taux de Fe(III) et Cl⁻ augmentent et la composition dépend de la concentration en Cl⁻. Les rapports Fe(II)/Fe(III) sont de l'ordre de 2,57 et 1,78 pour R= 0,56 et 4 respectivement (Genin, 2001). Le taux de Fe(III) est de 0,25. Par exemple, les composés avec un rapport Fe(II)/Fe(III) = 2 se forment en présence d'un taux de chlore de 2 à 4 molL⁻¹. Ainsi, Keller donne une composition entre 4Fe(OH)₂.FeOCl et 2.17Fe(OH)₂.1,83Fe(OH).FeOCl avec un taux de chlore de 7.5 à 8 %mass.

La structure est similaire à celle de la pyroaurite (Refait, 1997); et si il existe quelques variations dues à la géométrie et à la taille des anions incorporés, on retrouve la forme principale. Il s'agit d'un cristal rhomboédrique, de groupe d'espace R3m, a = 3.19 Å et c = 23.85 Å, qui incorpore des anions plans.

La formule chimique générale pour une rouille verte est : $[\text{Fe}^{II}_{1-x}\text{Fe}^{III}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(x/n)\text{A}^{-n}(m/n)\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ où A⁻ⁿ représente les anions en insertion et m le nombre de molécules d'eau pour A⁻ⁿ anions. Une propriété des rouilles vertes est d'avoir une formule chimique bien définie, malgré une composition changeante. Pour le composé chloruré GR1(Cl⁻), la formule chimique se note: $[\text{Fe}^{II}_3\text{Fe}^{III}(\text{OH})_8, \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. Le nombre de molécule d'eau est estimé à n = 2. La structure est feuilletée, ainsi les couches d'hydroxydes de fer chargées positivement $[\text{Fe}^{II}_3\text{Fe}^{III}(\text{OH})_8]^+$ s'alternent régulièrement avec des couches faites d'ions Cl⁻ et de molécules d'eau chargées négativement $[\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$.

La rouille verte est identifiable par Raman. Elle présente deux pics caractéristiques (Trolard, 1997) vers 427 cm⁻¹ et 518 cm⁻¹ qui correspondent respectivement aux vibrations des liaisons Fe²⁺-OH et Fe³⁺-OH.

Hydroxychlorure ferreux : α - β - ou γ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Formation et Occurrence

L'hibbingite γ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et ses polymorphes α - et β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ont été découverts sous forme de minéraux naturels, près de la base de Duluth Complex, Minnesota (Dahlberg and Saini-Eidukat, 1991), dans du minerai de sulfure de Sudbury Complex, Canada (Springer, 1989), Noril'sk Intrusion, Russie (Rudashevsky, 1992 communication privée). Il s'agit d'oxydes de couleur bleu-vert. Le nom d'hibbingite provient du nom de la ville Hibbing, Minesota. De plus l'hydroxychlorure ferreux (probablement la forme β) a été identifiés sur des météorites (Buchwald, 1989). Enfin, Buchwald, évoque la présence de ce composé en tant que produit de corrosion sur la structure métallique d'une piscine. Des inclusions de taille micrométriques d'oxydes (magnétite et maghémite) et d'oxyhydroxydes (goethite et akaganeite) ont été trouvés incrustés dans le minéral d'hibbingite. Ceci suggère qu'ils sont les produits d'altération du minéral.

Il est possible également d'obtenir les formes d'hydroxychlorure ferreux α et β par synthèse en laboratoire (Oswald, 1964). Cependant ces composés sont très instables et s'oxydent très rapidement à l'air. L'oxydation conduit (Misawa, 1974 ; Refait, 1997) à la $\text{GR1}(\text{Cl}^-)$ puis aux oxydes (magnétite) et oxyhydroxydes (goethite, lepidocrocite, akaganeite).

Composition (Saini-Eidukat et al., 1994) :



densité : γ - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$: 3.04 g/cm³

Structure

De très rares références évoquent la structure de ces trois composés. Cependant il a été établi les structures suivantes. La forme α de l'hydroxychlorure est de symétrie hexagonale (Keller 1948) du groupe d'espace $D33d\text{-}P3m1$. Tandis qu'Oswald et al (Oswald et al., 1964) ont établi que la forme β est hexagonale rhomboédrique du groupe d'espace $D53d\text{-}R3m$. En ce qui concerne la forme γ , les analyses par diffraction de B. Saini-Eiduka et al (Saini-Eiduka et al., 1994) indiquent que le groupe spatial de l'hibbingite est $Pnam$. Ce dernier composé est orthorhombique. Des analyses IR du composé hibbingite

mettent en évidence la présence d'un pic intense à 3552 cm^{-1} typique des vibrations de liaisons O-H (Saini-Eiduka et al, 1994).

Ci dessous les données structurales de ces trois composés sont résumées:

Nom	formule	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Système cristallin	Référence bibliographique
	$\alpha\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	3.32		5.52	hexagonale	Keller, 1948
	$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	6.93		14.71	hexagonale	Oswald et al , 1964
					rhomboédrique	Visser et al 1982
hibbingite	$\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	6.31	9.2	7.1	orthorhombique	Saini-Eiduka et al 1994

Du fait du manque de données concernant les caractéristiques, notamment structurales, de ces composés, il est nécessaire de les comparer avec les hydroxychlorures de cuivre :

nom	formule	Système cristallin	a (Å)	b (Å)	c (Å)
atacamite	$\delta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	orthorhombique	6.01	9.13	6.84
paratacamite	$\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	rhomboédrique			
Clinoatacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	monoclinique			
botallackite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	monoclinique			

Bilan structural : les composés chlorés

	nom du composé	formule chimique	système cristallin	paramètres de maille
Fe²⁺	chlorure ferreux	FeCl ₂		a =
	Lawrencite	FeCl ₂ · 2H ₂ O		
	hydroxyde	α - Fe ₂ (OH) ₃ Cl	hexagonal	a = 3.32 c = 5.52
		β - Fe ₂ (OH) ₃ Cl	hexagonale	a = 6.93
		γ -Fe ₂ (OH) ₃ Cl	rhomboédrique orthorhombique	c = 14.71 a = 6.31, b = 9.2 c = 7.1
Fe³⁺	chlorure ferrique	FeCl ₃		
	Molysite	FeCl ₃ · 4(ou6)H ₂ O		
	oxychlorure	FeOCl	orthorhombique	a = 3.75, b = 7.95 c = 3.3
	oxyhydroxyde akaganeite	β -FeOOH	monoclinique	a = 10.56, b = 3.031, c = 10.483, β = 90.63
	Fe²⁺/Fe³⁺	rouille verte	[Fe ²⁺ ₃ Fe ³⁺ (OH) ₈ , Cl. nH ₂ O]	
GR(Cl ⁻)				c = 23.85 Å

Compléments sur l'oxyhydroxyde akaganeite

Occurrence

Ce cristal a tout d'abord été synthétiquement découvert par Böhm (1925, cité par K.J. Gallagher et al, 1969) qui l'a identifié comme une nouvelle forme d'oxyde de fer hydraté. Puis il a été présenté non plus comme un produit hydraté mais comme un oxyhydroxyde de fer de forme β -FeOOH, pour le différencier des formes α et γ existantes. L'akaganeite a été reconnue comme un des oxydes naturels du fer dans les sols et dans les sédiments de la mer rouge (Holm et al, 1983). Son nom est issu d'Akagane, mine de limonite où le minéral naturel a été découvert (Nambu, 1961 cité par Macka, 1962). Il s'agit d'une forme d'oxyde de fer présente dans les minéraux contenus dans les sols de Nouvelle Zélande (Johnston et Logan, 1979). C'est également un composé oxydé du fer significatif des météorites (Post et Buchwald, 1991). Suite à la mission Apollo XVI, il a été mis en évidence que de l'akaganeite est présente sur la lune, résultant de fumerolles ou d'un impact de météorite (Taylor et al, 1974). Par ailleurs, ce composé est utilisé dans l'industrie du pigment comme catalyseur et absorbeur. Semi conducteur, c'est aussi un catalyseur pour les réactions d'oxydoréduction. De plus, ses propriétés amphotères en font un catalyseur (Cai et al, 2001) pour les réaction acide /base. Enfin, l'akaganeite est reconnue comme produit de corrosion communément trouvé, recouvrant les objets ferreux corrodés exposés à un milieu présentant une forte concentration en chlore, par exemple en environnement marin (Keller, 1969). Cependant il a été évoqué que l'akaganeite n'est pas dans ce cas un produit de corrosion initial mais se forme lorsque l'objet ferreux est sorti de l'eau de mer et mis à séché, subissant ainsi une oxydation à l'air (Gilberg et Seeley, 1981). L'akaganeite a également été identifiée sur des produits de corrosion d'objets archéologiques enfouis dans le sol (Beaudoin et al, 1995). Zucchi et al (Zucchi et al, 1977) précisent qu'elle est localisée dans des zones des produits de corrosion où la corrosion s'est amplifiée après la mise au jour des objets. C'est pourquoi elle est souvent dite responsable de la dégradation des objets en fer du patrimoine

Morphologie

Les solutions de chlorures ferriques utilisé pour la synthèse de l'akaganeite peuvent conduire à la formation de particules de diverses morphologies, dont les principales sont : la forme sphérique qui est la plus stable, la forme cubique, la forme de baguette, la forme de double ellipsoïde.

Cristaux somatoids ou tactoids

La description concerne tout d'abord les akaganeite minérales naturelles. Ainsi, l'akaganeite provenant des mines japonaises d'Akagane a des cristaux en forme de lame, allongés dans la direction [001]. Leur longueur est de 0.25 μm (Mackay, 1960 ; 1962). Ceux en forme de fuseaux trouvés dans les sédiments de

la mer rouge font 0.1 à 0.5 μm de long avec un bout fibreux (Holm, 1983 ; 1984). Enfin l'akaganeite présente sur les météorites est en forme de cigares (Post et Buchwald, 1991) avec une taille de 0.1 à 1 μm .

L'akaganeite synthétique formée par hydrolyse de FeCl_3 entre 25 et 100°C précipite sous forme de somatoids de taille entre 0.2 et 0.5 μm de long et 0.02 à 0.1 μm de large (Childs, 1980). Les cristaux sont allongés le long de l'axe des canaux (axe b en symétrie monoclinique). Les cristaux qui grandissent à température ambiante ont une section transversale carrée tandis que ceux qui s'accroissent à température plus élevée possèdent une section circulaire. Les cristaux sont parfois 'jumelés' formant des étoiles. En suspension, des cristaux d'akaganeite tactoids (Cornell et Schwertmann, 2003) peuvent être obtenus d'une solution Fe(III) partiellement neutralisée. Ils ont 500 Å de long et 60 Å de large et sont allongés dans la direction (010).

Une "sur structure" ?

Certaines investigations semblent indiquer que l'akaganeite possède une substructure, contenant des macropores qui faciliteraient l'insertion d'ions. En effet, Waston et al (Watson et al, 1962) interprètent la morphologie cristalline de l'akaganeite, comme des cristaux de section carrée avec une taille de l'ordre de 550 Å. Dans ces cristaux, il existe une structure qui consiste en une pile de petits bâtonnets accolés en forme de fagot. Les bâtonnets sont eux même des cristaux ordonnés orthogonalement. Leur diamètre interne est de l'ordre de 30 Å et le diamètre externe de 60 Å. Ils suggèrent que dans chaque pile sont présents des canaux donnant un aspect strié à la structure. De plus, une coupe transversale leur montre un aspect marbré comme si le cristal possédait une structure poreuse régulière. Sur ce même modèle, Gallagher et al (Gallagher et al 1969 ; 1970) conçoivent cette sur structure constituée de 5 x 5 mailles élémentaires (52.4 Å) et dans lesquelles il existe de larges tunnels. Ils utilisent la méthode BET d'adsorption de N_2 pour calculer la distribution de taille des pores et la surface de la structure de $\beta\text{-FeOOH}$. Les pores sont cylindriques avec une taille de l'ordre de 28.4 Å, ce qui est en accord avec les observations précédentes de Waston et al (Waston et al., 1962). La surface calculée est de $30.7 \pm 0.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Cette sur-structure a été remise en question (Galbraith, 1979) lors d'une analyse au microscope électronique de sections ultrafines, montrant une structure cristallographique homogène, les stries n'apparaissant qu'après exposition à l'irradiation. En effet, par une expérience évaluant l'effet de la température Gonzales-Calbet et al (Gonzales-Calbet et al., 1981), rapportent des résultats confirmant les hypothèses de Galbraith. A température ambiante, les canaux de la structure sont remplis d'eau et de ions Cl^- . Une montée en température jusque 150°C fait apparaître l'évacuation de l'eau de la structure type hollandite et le remplissage par N_2 durant le processus d'adsorption. Des isothermes d'adsorption/désorption de type II et de type IV ont été rapportées pour les somatoids. Tandis que pour les tactoids les isothermes sont de type IV et non réversibles (Paterson et al 1977). Les canaux peuvent être considérés comme des micropores dans lesquelles l'adsorption est réversible. Au dessus de 210°C, de nouvelles porosités se développent, plus larges, de l'ordre de 20 - 30 Å, ce sont les pores observées par Watson et al (Watson et al 1962) et Gallagher et al (Gallagher et al 1969, 1970). A 350°C le taux adsorbé

diminue, les tailles des pores et devenu de l'ordre des macro pores : 550 x 150 Å. Ce changement de morphologie est du à la décomposition de l'oxyhydroxyde.

Transformation

Transformation thermique

Le paragraphe précédent montre que l'akaganeite se décompose sous l'effet d'une augmentation de température. Cette décomposition thermique est similaire à celle d'autres oxyhydroxydes, il s'agit d'une réaction de déhydroxylation aux environs de 300°C (Paterson et al., 1982). Au dessous de 200°C, aucun changement de structure n'est observé, tandis qu'au dessus de cette température, le volume de la maille élémentaire tend à diminuer. Les paramètres c et b diminuent, a et β augmentent (Post et al., 2003). Cependant, entre 50°C et 230°C, il est tout de même observé une perte de masse de l'ordre de 5 %mass. Il s'agit d'une perte d'eau adsorbée à la surface des cristaux (Paterson et al., 1982). A 230°C on atteint une perte de masse de 16%mas généralement associée à une perte de quatre molécules d'eau par maille [8 FeOOH \rightarrow 4Fe₂O₃ + 4H₂O] et de chlore. A 350°C la phase hématite obtenue est stable. Si les auteurs s'accordent à dire que la décomposition thermique de l'akaganeite conduit à l'hématite, il existe toujours une confusion en ce qui concerne le processus de cette transformation à savoir si la transformation de phases est directe ou indirecte, passant par un composé intermédiaire tel qu'un mélange de maghémite et magnétite peu cristallisées (Mackay, 1960, 1962). Finalement des études concluent à la possibilité que cette transformation puisse être directe ou indirecte selon le taux de chlore présent dans le composé initial (Chambaere et al., 1985).

La transformation de phase peut s'écrire selon l'équation suivante (Stahl, 2003) :



La perte de OH et Cl coïncide avec la transformation de l'akaganeite en Fe₂O₃. La perte de Cl n'est donc pas un pré requis pour cette transition de phase mais une conséquence.

- Transformations par dissolution acide

La dissolution produit un changement de morphologie des cristaux (Cornell et Giovanoli, 1988). Durant les premiers 10% de dissolution, de cigare la forme devient rectangulaire. Mais la longueur totale est conservée jusque environ 80% de la dissolution. La largeur des cristaux est par contre quasi invariante durant le processus, montrant que la dissolution est minimale suivant les axes a et c. La dissolution rapide des extrémités des cristaux semble résulter d'une pénétration des protons dans les micropores ou tunnels et déstabilisation de la structure par renvoi des chlorures.

Dans le cas évoqué par Watson et al (Watson et al, 1962), où ils considèrent que les cristaux somatoids d'akaganeite possèdent une substructure en fagots, on s'attend à une fissuration préférentielle de la surface des cristaux au niveau de leur liaisons, or ce n'est pas le cas. Ces observations sont donc en accord avec les études de Galbraith et al et Gonzales-Calbet et al (Galbraith et al., 1979 ; Gonzales-Calbet et al, 1981), qui indiquent que les cristaux d'akaganeite sont cristallographiquement homogènes.

Propriétés d'échangeur d'ions

Sur la base du spectre Mössbauer à température ambiante, peut être évoquée la possibilité d'échange d'anions dans les micropores de la structure de l'akaganeite. Cai et al se sont intéressé à cette capacité d'échange d'ions (Cai et al., 2001). Les tests ont été réalisés à 55°C en plaçant 1 g d'akaganeite dans 100mL de chacun des produits suivants : eau, NaOH, NaF et NaBr. Les taux de chlore relâchés à l'équilibre correspondent à la capacité que possède l'akaganeite à échanger ces ions Cl^- avec divers autres anions. Dans l'eau, l'akaganeite relâche $0.15 \text{ mmol.g}^{-1} \text{ Cl}^-$ après 10 min, et atteint 0.24 mmol.g^{-1} à l'équilibre. L'équilibre d'échange avec OH est atteint à 90 min avec un taux de chlore relâché de 1.2 mmol.g^{-1} . Tandis que dans le cas d'ions F^- ou Br^- l'équilibre est atteint à 240 min avec un taux de chlore relâché de 0.93 et 0.88 mmol.g^{-1} respectivement. Ainsi, les échanges sont plus rapides avec les ions hydroxydes. Les échangeurs sont classé selon : $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Br}^-$.

Propriétés magnétiques de l'akaganeite

A température ambiante, l'akaganeite est paramagnétique. Elle devient antiferromagnétique en dessous de la température de Néel (T_N) de l'ordre de 290°K dépendamment des conditions de synthèse, c'est à dire la température et le temps d'hydrolyse. Ceci en effet influence le taux de molécules d'eau interstitielles dans le composé ce qui induit une réduction de spin. T_N décroît linéairement avec le taux de molécule d'eau par maille jusque $0,02 \text{ mol.mol}^{-1}$ (Chambaere et al., 1984). Dans l'état antiferromagnétique, les spins sont orientés parallèlement à l'axe c.

Structure:

Fiche de diffraction	référence
JCPDS n°	
08 0093	Kratky et Nowotny, 1938
13 0157	Mackay, 1960, 1962
34 1266	Murad, 1979
42 1315	Post, 1989
80 1770	Post et al, 1991, 2003

Tableau 1 : distances atomiques (Å) après affinement de données DRX ou neutrons sur des poudres d'akaganeite : 1 - météorite Campo del Cielo ; 2 - akaganeite synthétique ; 3 - akaganeite synthétique chauffée à 150 °C pendant 1h

	Post et al. , 2003	Ståhl et al. , 2003	
	akaganeite1	akaganeite2	akaganeite3
technique d'analyse :	neutrons	DRX	neutrons
Fe1_O1	2.11	2.2	2.29
Fe1_O1 (x 2)	2.05	2.05	2.1
Fe1_O2 (x 2)	1.94	1.92	2.01
Fe1_O4	1.95	1.9	1.95
Fe2_O3	2.07	2.21	2.02
Fe2_O3 (x 2)	2.13	2.1	2.04
Fe2_O2	1.98	1.99	1.97
Fe2_O4 (x 2)	1.98	1.99	1.95
H1_O1	1.02		0.86
H1_O1	2.9		
H1_O2	2.65		
H1_O2	2.97		
H1_Cl	2.08		2.49
H1_Cl	2.38		
	0		
H3_O3	0.94		1.31
H3_O2	2.78		
H3_O2	2.95		
H3_O3	3		
H3_Cl	2.11		2.33
H3_Cl	2.29		
H2_O1			2.2
H2_O2			0.96
H4_O3			2.1
H4_O4			0.98
Cl_Cl	3.83	3.7	3.72

Tableau 2 : coordonnées des atomes après affinement de données DRX ou neutrons sur des poudres d'akaganeite : 1 - météorite Campo del Cielo ; 2 - akaganeite synthétique ; 3 - akaganeite synthétique chauffée à 150 °C pendant 1h

atomes	Post et al. , 2003 akaganeite1 / neutrons				Ståhl et al. , 2003 akaganeite3 / neutrons				Ståhl et al. , 2003 akaganeite2 / DRX			
	x	y	z	F*	x	y	z	F*	x	y	z	F*
Fe1	0.8544	0	0.3424	1	0.8594	0	0.3441	1	0.8578	0	0.3455	1
Fe2	0.3452	0	0.1450	1	0.3436	0	0.1504	1	0.3426	0	0.1451	1
O1	0.6631	0	0.2883	1	0.6505	0	0.2927	1	0.6679	0	0.3034	1
O2	0.6621	0	0.0429	1	0.6656	0	0.0358	1	0.6722	0	0.0471	1
O3	0.2946	0	0.3351	1	0.2834	0	0.3318	1	0.2874	0	0.3514	1
O4	0.0374	0	0.3251	1	0.0436	0	0.3314	1	0.0372	0	0.3402	1
Cl	0	0.1324	0	0.42	0	0.11	0	0.194	0	0.11	0	0.201
H1 (lié à O1)	0.3762	0.0984	0.6261	0.5	0.6134	0.0844	0.3621	1				
H2 (lié à O2)	-0.1053	0	0.1224	0.32	0.2810	0.2340	0.9350	0.09				
H3 (lié à O3)	0.3482	0.0566	0.4051	0.5	0.3593	0.0844	0.4277	1				
H4 (lié à O4)					0.0705	0.2475	0.2797	0.18				

F* : facteur d'occupation du site

Compléments sur les techniques expérimentales

Principe de la spectroscopie Raman

Dans une expérience de diffusion Raman, l'échantillon est soumis à un faisceau de lumière monochromatique, de fréquence ν_0 , produite par un laser. La fréquence de l'onde optique est supérieure à celle des vibrations moléculaires et cristallines, et donc suffisante pour exciter le cortège électronique de molécules constituant l'échantillon. Sous l'effet de cette onde optique, les électrons effectuent un mouvement forcé et réémettent un rayonnement dans tout l'espace.

Lorsque la collision entre le photon incident d'énergie $h\nu_0$ avec une molécule est élastique, le photon diffusé a la même énergie que le photon incident. C'est le phénomène bien connu de diffusion Rayleigh. Une partie des oscillations est inélastique, donc la molécule est dans un état final différent de l'état initial. Il y a réémission de lumière à des fréquences $\nu_{RS} = \nu_0 - \nu_V$ et $\nu_{RAS} = \nu_0 + \nu_V$, c'est la diffusion Raman. Le schéma de la figure 1 résume ces phénomènes faisant intervenir des niveaux de vibration moléculaire (figure 1a), et présente le spectre Raman associé (figure 1b). Un spectre Raman présente des bandes dont la position est liée à la fréquence du mode de vibration considéré et dont l'intensité est liée au nombre de photons associés à ce mode de vibration. Ces fréquences sont caractéristiques d'un type de liaison inter atomique donc la spectroscopie Raman est un outil de détection d'entités moléculaires définies de l'échantillon.

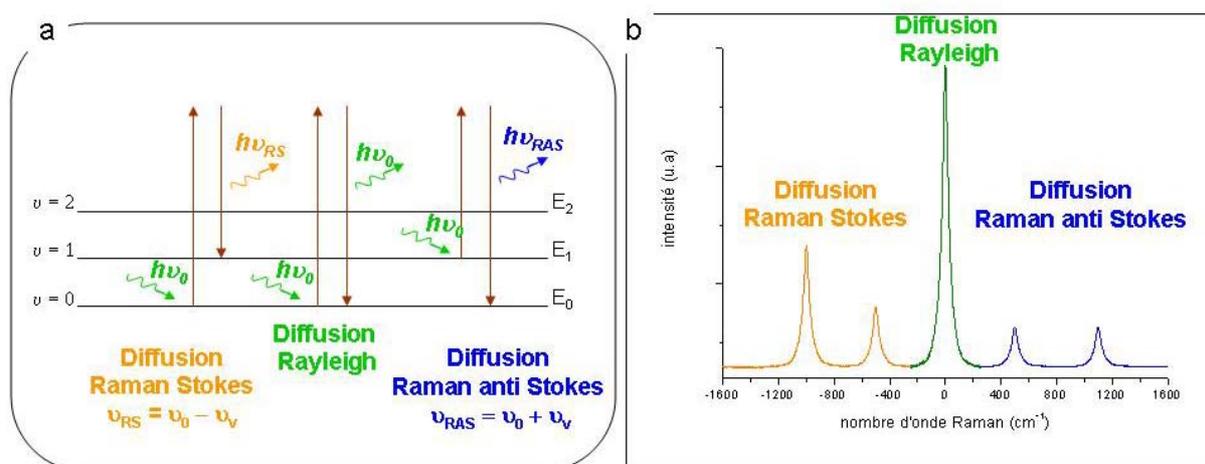


Figure 1 : schématisation des processus de diffusion Rayleigh et Raman et spectre associé

Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X

(Complément du chapitre II)

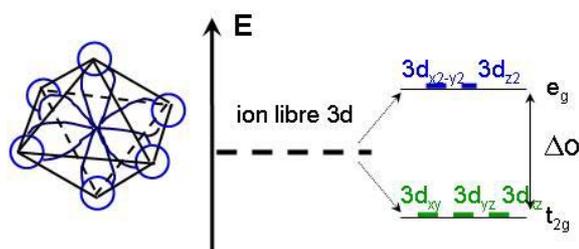
Au seuil K, un électron s n'est excité que vers des orbitales atomique de symétrie p ($\Delta l = +1$). Le maximum au seuil correspond donc aux transitions $1s \rightarrow OM\ 4p$. Les transitions vers les niveaux atomiques d sont donc théoriquement interdites car $\Delta l = 2$. Les transitions dépendent de règles de sélection suivantes :

variation d'état de spin de l'atome absorbant :	$\Delta S = 0$
variation de moment orbital :	$\Delta l = \pm 1$
variation du moment total :	$\Delta J = 0, \pm 1$

Le pré seuil correspond dans le cas du fer, à des transitions depuis le niveau $1s$ vers les premiers niveaux complètement ou partiellement vides auxquels participent les orbitales atomiques $3d$ du métal, mais qui présentent un caractère p par hybridation avec les atomes voisins. Dans l'atome isolé, les niveaux d'énergie des cinq orbitales $3d$ sont dégénérés.

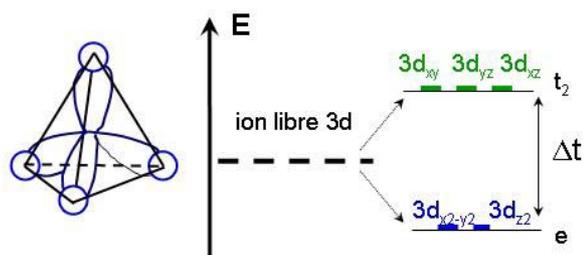
Si le cation métallique est placé au centre d'un environnement octaédrique, il y a six ligands autour du cation qui créent un champ électrostatique dont l'influence sur les cinq orbitales d du cation dépend de leur orientation. Les orbitales d ne sont donc plus équivalentes : il y a levée de dégénérescence. Les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} sont stabilisées car elles pointent entre les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion moindre par les ligands, donc l'énergie de ces orbitales est abaissée. Elles sont appelées t_{2g} . Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sont déstabilisées, elles sont dirigées directement vers les ligands. Un électron occupant une de ces orbitales subit une répulsion plus forte des ligands, donc l'énergie de ces orbitales est augmentée. Elles sont appelées e_g .

environnement octaédrique



Si le cation métallique est placé au centre d'un environnement tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d se séparent en 2 niveaux d'énergie. Dans cette disposition, les orbitales déstabilisées sont d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} , appelées orbitales t_2 , et les orbitales stabilisées sont $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} , appelées orbitales e.

environnement tétraédrique



Lorsque l'atome considéré est entouré de ligands, un ensemble d'orbitales moléculaires est construit à partir des niveaux atomiques 3d du métal et p des ligands. Ce caractère p autorise, suivant la symétrie du site, des transitions vers ces orbitales qui sont à une énergie plus basse que la transition principale ($1s \rightarrow 4p$ dans le cas du fer). C'est ce qu'on nomme le pré-seuil.

Domaine du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures)

Lorsque l'atome absorbant est dans un environnement centrosymétrique, comme dans le cas d'un octaèdre pur (symétrie Oh, D4h...) le pré seuil est peu intense, contrairement aux complexes avec un environnement non centrosymétrique, cas d'un tétraèdre pur, (Td, C4v, D2d...). Les transitions quadripolaires électriques sont, elles, autorisées pour les sites centrosymétriques, mais leurs effets sont en général de faible intensité. L'intensité de la transition est donc une bonne signature de la symétrie du site de l'atome absorbant. Les comparaisons sont visibles sur la figure 11.

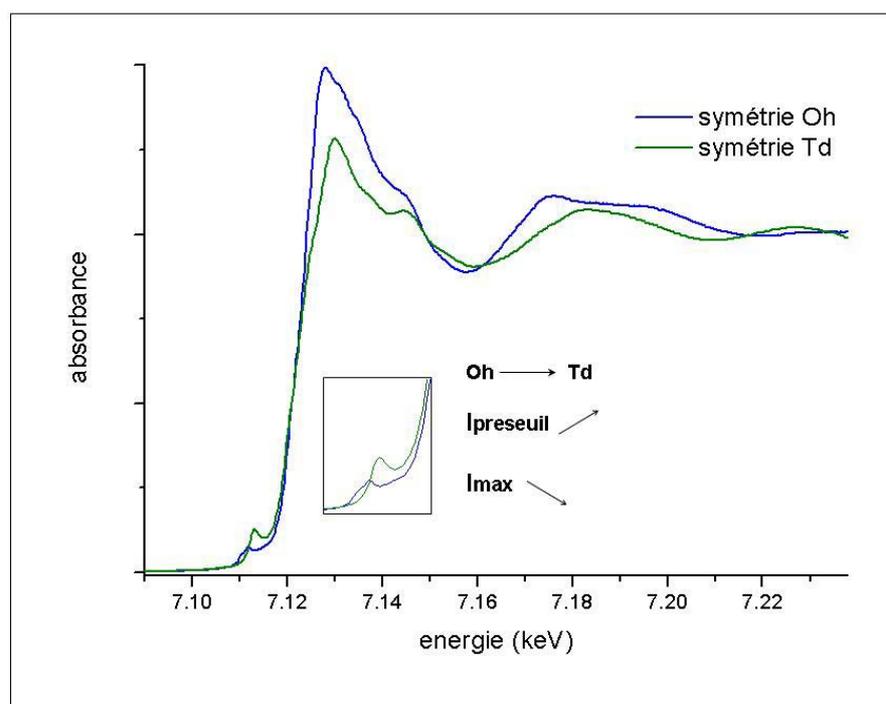


Figure 1 : spectres XANES de deux composés de symétrie octaédrique et tétraédrique

La hauteur relative du saut d'absorption est sensible au degré de centrosymétrie du site. La position du seuil dépend du degré d'oxydation de l'atome sondé. Elle augmente en énergie de quelques eV lorsque le degré d'oxydation augmente. Cette région du XANES fournit donc des informations sur l'environnement structural de l'atome absorbant : l'état d'oxydation et la symétrie du site.

Spéciation du fer

L'analyse des structures du spectre XANES dans la région des transitions 1s 3d (région du pré seuil) montre qu'elles sont sensibles à l'état d'oxydation et à l'environnement local autour des atomes de fer Fe^{2+} et/ou Fe^{3+} . Quand le fer est présent sous les états ferreux et ferriques, comme c'est le cas dans les produits de corrosion des objets archéologiques en fer, le pré seuil est également divisé. Les structures du pré seuil ne sont pas positionnées à la même énergie que lorsqu'un seul état est présent. Il est donc nécessaire de déterminer les contributions des états d'oxydations sur les spectres. La géométrie de coordination du site du fer et le degré d'oxydation de celui ci affecte l'intensité, la position et la forme des structures du pré seuil.

XANES des composés ferreux : $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ et $^{\text{IV}}\text{Fe}^{2+}$



Fe^{2+} coordination IV : symétrie tétraédrique ou plan carrée (D_{4h} ou T_d)

$^{\text{IV}}\text{Fe}^{2+}$ ($[\text{Ar}]3d^6$)

Dans cette symétrie, les spectres sont toujours caractérisés par une bande bien définie dans la montée du seuil correspondant en première approximation à la transition $1s \rightarrow \text{OM}$ ($4p_z, a_{2u}$) et un seuil correspondant à la transition $1s \rightarrow \text{OM}$ ($4p_x, 4p_y(e_u)$). Le caractère dipolaire de la transition $1s \rightarrow 3d$ augmente du fait de l'absence d'un centre d'inversion conduisant à une hybridation significative des niveaux 3d et 4p. La théorie du champ cristallin prédit quatre transitions pour un tel environnement (figure 12a). Cependant deux des contributions ne sont pas suffisamment résolues. Le pré seuil peut donc être modélisé de manière satisfaisante avec deux contributions qui correspondent principalement aux transitions dipolaires électriques vers le niveau 3d (e et t₂).



Fe^{2+} coordination 6 : symétrie octaédrique (O_h)

$^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ ($[\text{Ar}]3d^6$)

Dans le cas de la symétrie octaédrique, schématisé sur la figure 12b, les transitions dipolaires électriques $1s \rightarrow 3d$ sont interdites. Les intensités observées sont dues aux effets de couplages quadrupolaire. Quatre niveaux électroniques donnent des transitions depuis le niveau de cœur 1s. Trois d'entre elles correspondent aux transitions quadrupolaires électriques vers les niveaux T_{1g} et T_{2g} (4F), et T_{1g} (4p). La quatrième correspond à une transition à deux électrons vers le niveau A_{2g} (4F). Elle a une probabilité très faible. Aussi, simplement trois contributions sont requises pour modéliser le pré seuil d'un tel spectre.

Quand l'octaèdre dessiné par les atomes d'oxygène autour de Fe^{2+} est régulier, les trois structures sont directement observables. Au contraire, avec l'augmentation de la distorsion des sites, seulement deux maxima sont visibles dans la région du pré seuil du spectre.

XANES des composés ferriques : $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ et $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$



Fe^{3+} coordination IV : symétrie tétraédrique

$^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ ($[\text{Ar}]3\text{d}^5$)

Une seule contribution peut être utilisée de manière significative pour cette forme de pré seuil malgré le fait que la théorie suggère la présence de deux transitions électroniques à partir du niveau de cœur 1s (figure 12c). La seconde transition est en effet très faible en intensité, la rendant trop peu résolue pour la modéliser correctement.



Fe^{3+} coordination VI : symétrie octaédrique

$^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ ($[\text{Ar}]3\text{d}^5$)

Quand l'octaèdre, dessiné par les atomes d'oxygène autour de Fe^{3+} est légèrement distordu, deux transitions électroniques sont attendues depuis le niveau 1s (figure 12d). Selon ces prédictions théoriques, deux contributions sont observables dans la région du pré pic.

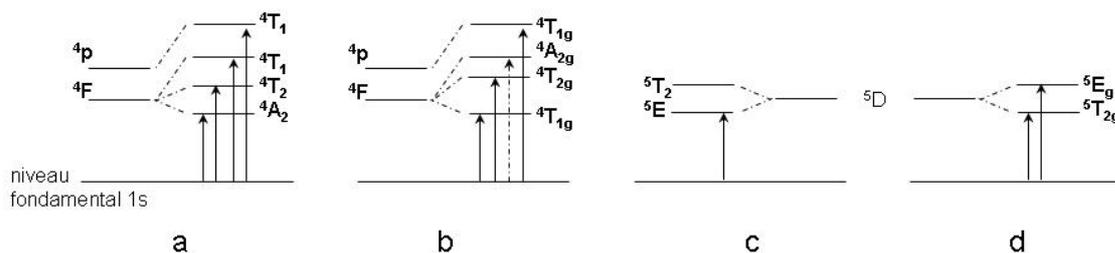


Figure 2 : Transitions électroniques à l'origine des structures du pré seuil des spectres XANES au seuil K du fer, a) IVFe^{2+} b) VIFe^{2+} c) IVFe^{3+} d) VIFe^{3+}

Domaine de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Le modèle mathématique de l'EXAFS doit prendre en compte l'atome absorbeur et ses voisins. Si $\mu_0(k)$ est le coefficient d'absorption de l'atome absorbeur et $\mu(k)$ est le coefficient d'absorption expérimental, alors le signal EXAFS $\chi(k)$ est égal à :

$$\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k)) / (\mu_0 - \mu_c)$$

Dans cette expression, le module du vecteur d'onde associé à l'onde électronique du photoélectron est noté k (\AA^{-1}), et μ_c est le coefficient d'absorption du fond continu avant le seuil. Ce dernier est dû essentiellement à la diffusion des photons dans le matériau.

Dans l'approximation de diffusion simple, et d'une onde plane, l'expression de $\chi(k)$ est une somme de sinusoides :

$$\chi(k) \propto \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} A_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} \sin(2kR_j + \Phi_{i,j}(k))$$

Dans cette expression, l'indice j désigne une même couche de N_j atomes voisins rétro diffuseurs à la distance inter atomique R_j . Le déphasage total introduit par les potentiels atomiques pour une rétro diffusion par un atome de type j est désigné par $\Phi_{i,j}(k)$, tandis que $A_j(k)$ représente l'amplitude de l'onde rétro diffusée par l'atome j .

$e^{-(2k^2\sigma_j^2)}$ est un terme d'amortissement qui introduit la notion de désordre structural, où σ_j est le facteur de Debye Waller qui caractérise les fluctuations de la distance inter atomique dues au désordre structural et à l'agitation thermique.

$e^{-(2R_j/\lambda(k))}$ est le terme d'amortissement par interaction inélastique, où $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen élastique du photoélectron.

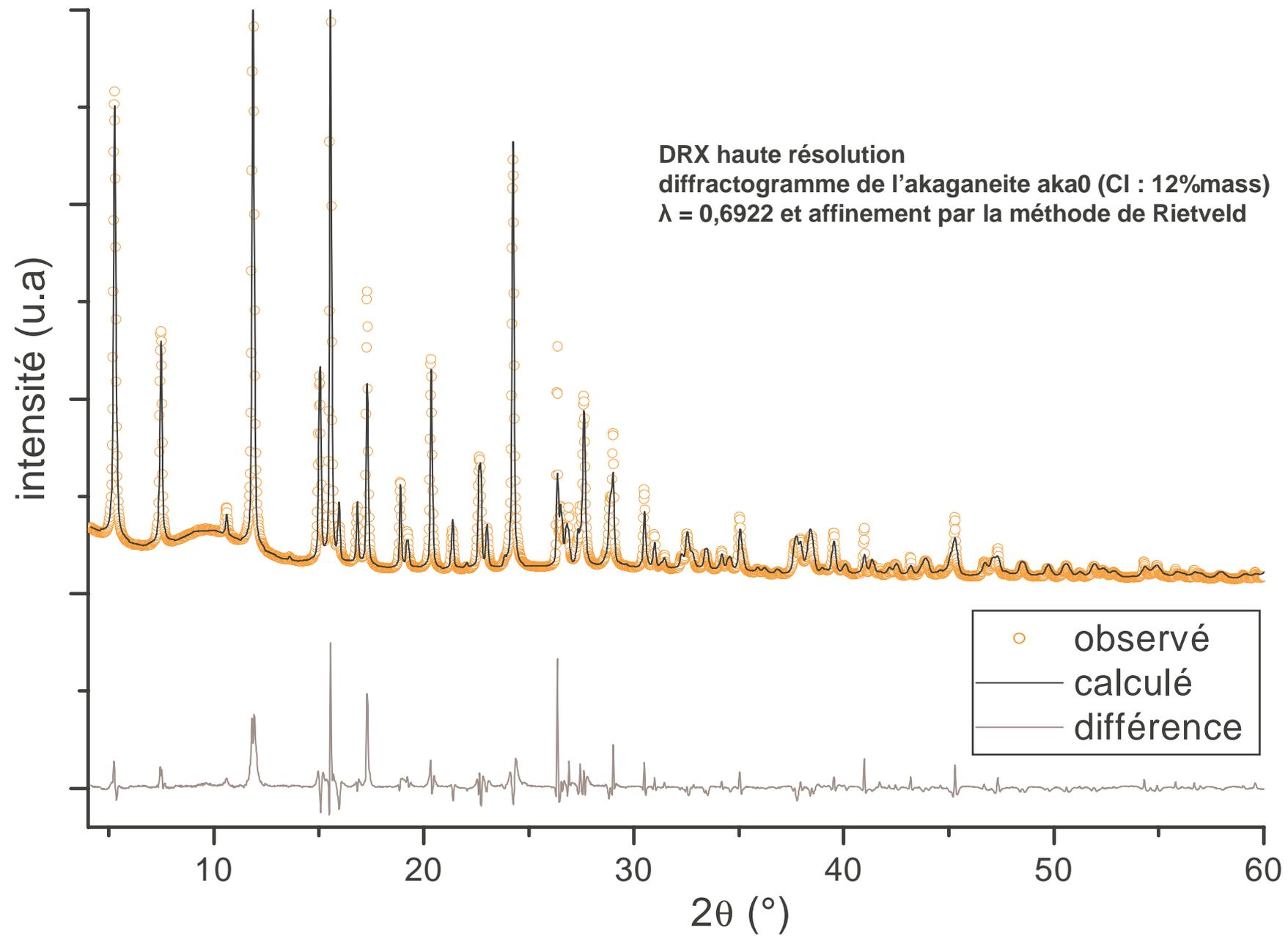
Cette formule permet de distinguer deux types de paramètres :

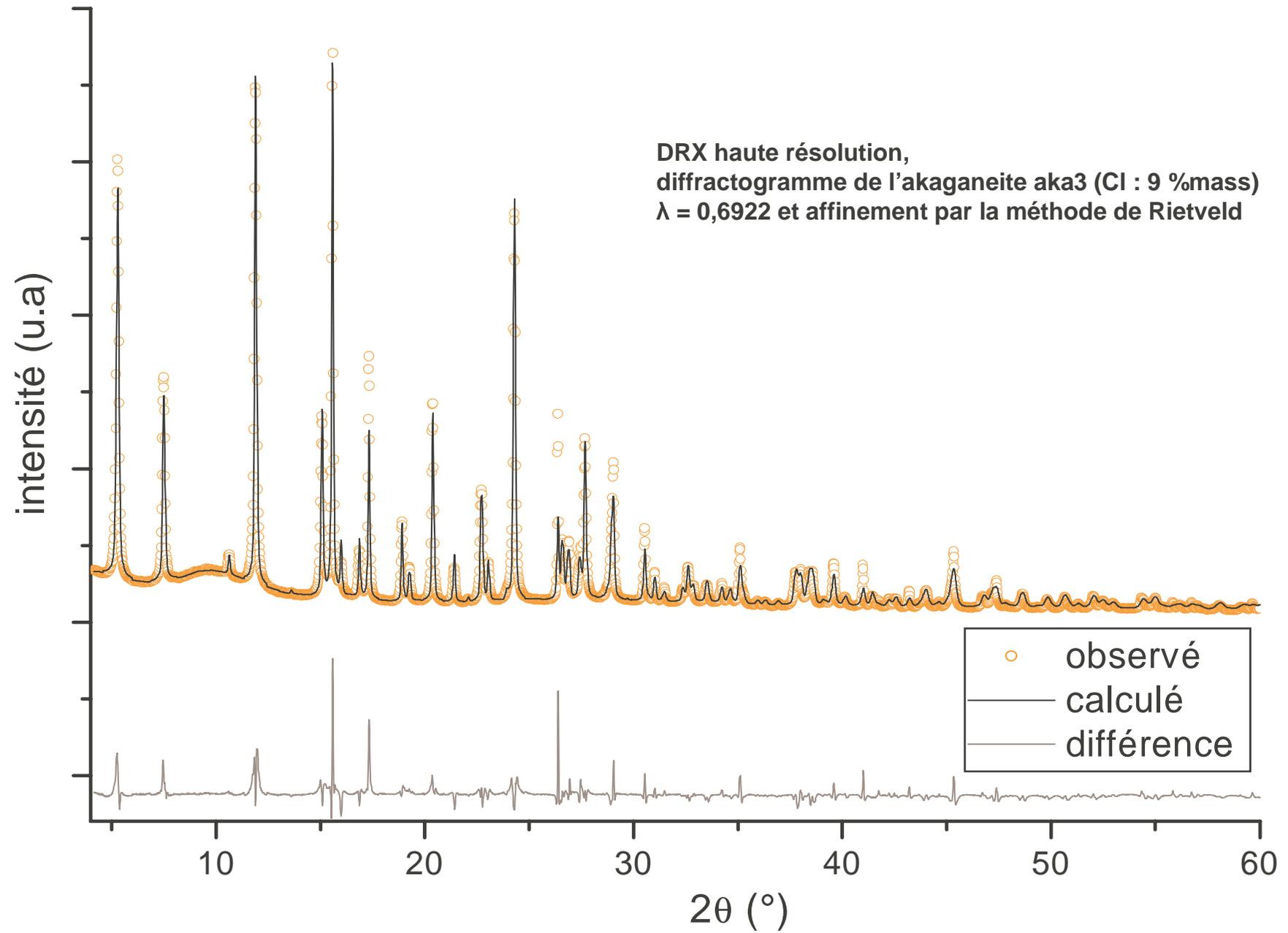
- les paramètres électroniques : $A_j(k)$, $\Phi_{i,j}(k)$ et $\lambda(k)$
- les paramètres structuraux : N_j , R_j , σ_j

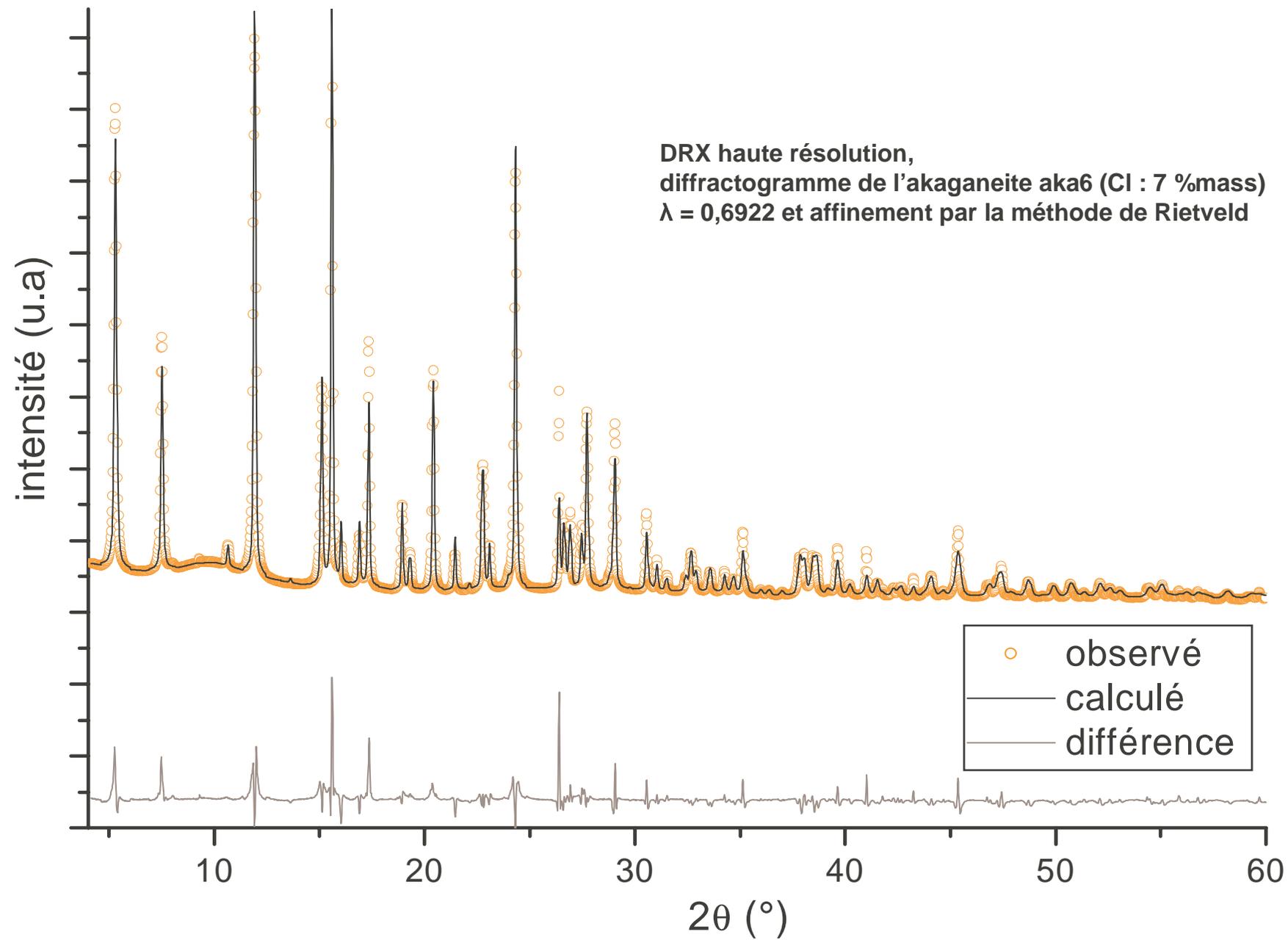
Ces paramètres structuraux N_j , R_j et σ_j sont accessibles si les fonctions de déphasage entre l'onde sortante et l'onde rétro diffusée, et les fonctions d'amplitudes $A_j(k)$ sont connues. Ces fonctions de déphasage et d'amplitudes peuvent être extraites d'un spectre EXAFS expérimental d'un composé de références ou de données calculées si on connaît un modèle de structure proche.

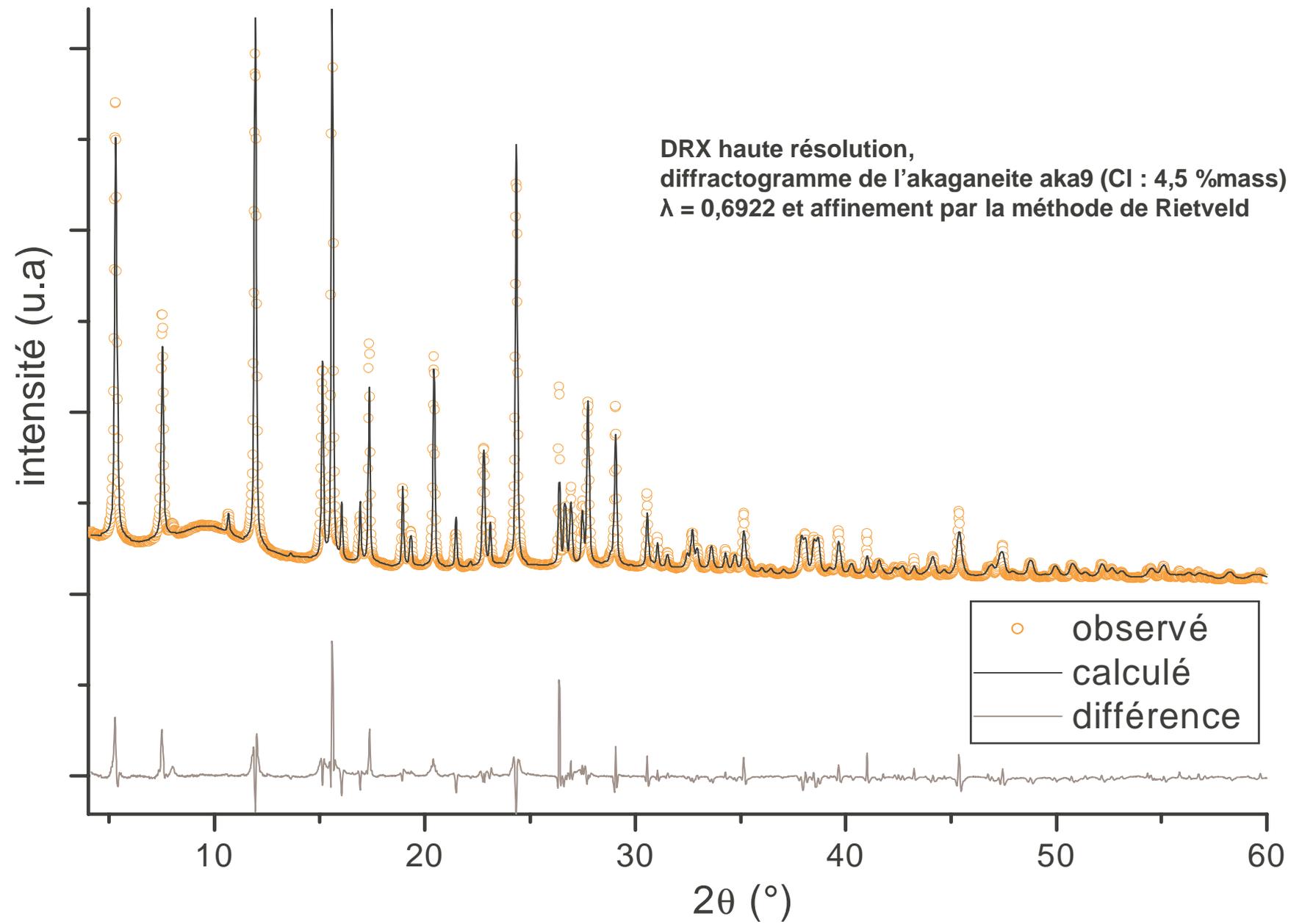
Annexe 2

diffractogrammes







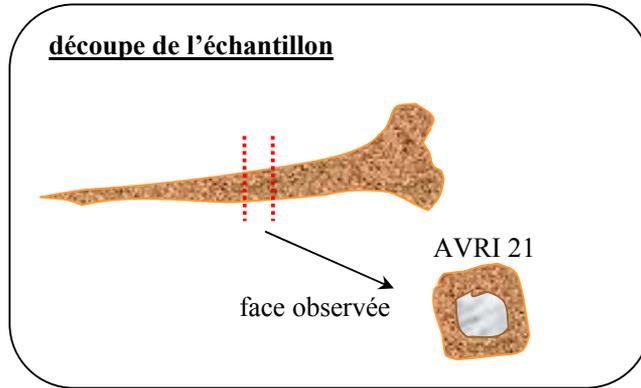


Annexes 3

échantillons archéologiques

objet AVRI 21

- **identité** : clou du site d'Avrilly, prélevé en mai 2001. Objet fabriqué de façon sommaire: tige de métal fendue en deux au sommet afin de former la tête



- **mesures d'épaisseurs des produits de corrosion** :

moyennes selon D.Neff

CPD : 240 μm

CPD + MT: 280 μm

- **métallographie** :

selon D.Neff

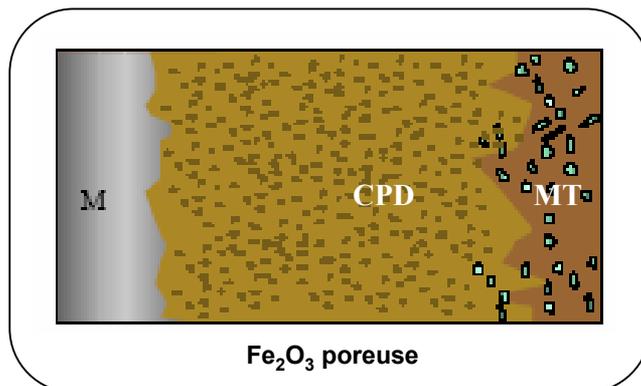
C : 0.02%mas ferrite maclée, matrice homogène

propreté inclusionnaire moyenne, orientation selon la direction d'écroutissage

inclusions de type fayalite, wustite

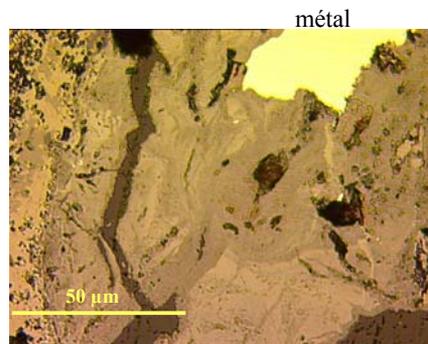
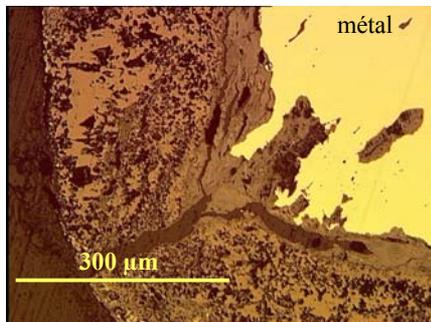
- **typologie de la corrosion** :

schéma récapitulatif : profil de corrosion *selon D.Neff*

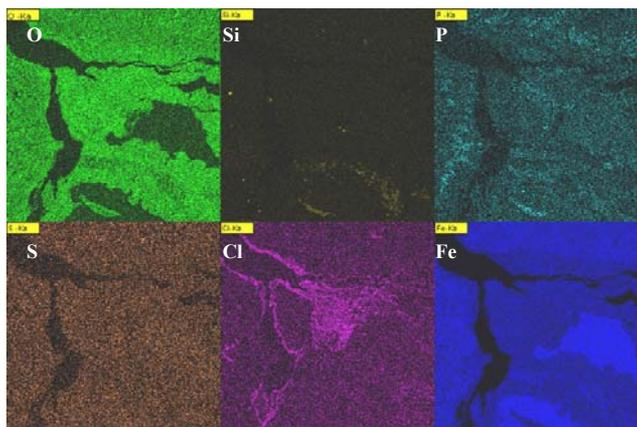


échantillon AVRI 21

- observations microscopiques



- analyses élémentaires :



composition
de la phase chlorée

O : 23%_{mas}
Cl : 3%_{mas}
Fe : 74%_{mas}

présence de chlore dans les CPD , majoritairement près des fissures

- analyses structurales : identification des différentes phases

CPD constituées de 2 couches :

CPD1 : poreuse, constituée de **magnétite**

CPD2 : plus dense, striée par des fissures

majoritairement, les produits de corrosion sont constitués de **goethite** et **magnétite**.
à l'interface M/O et surtout autour des fissures, sont présents des liserés d'**akaganeite**

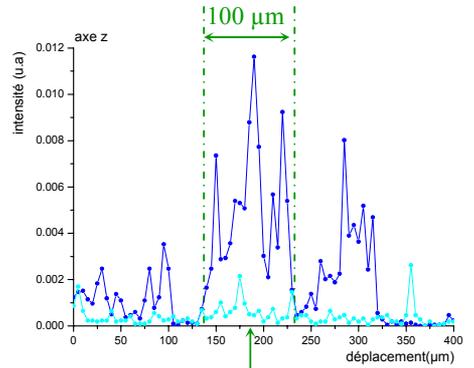
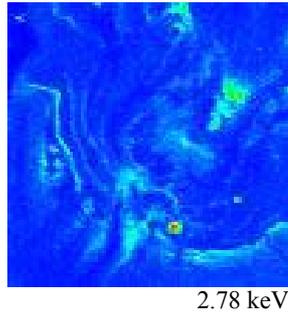
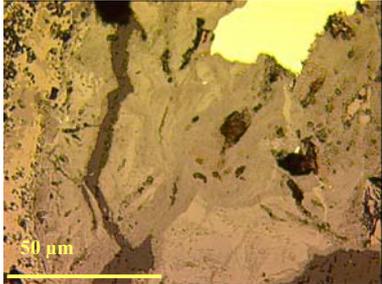
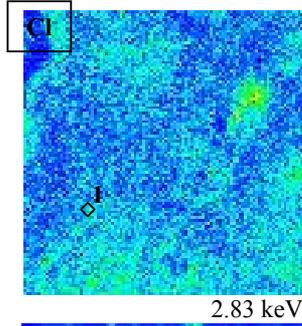
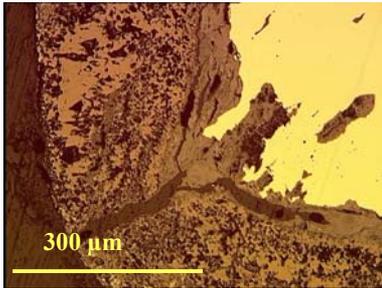
échantillon AVRI 21

- μ XANES au seuil K du chlore

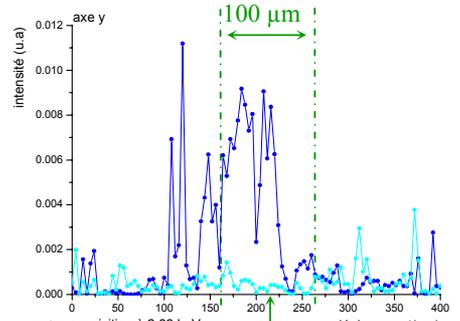
M.O.

Cartographie
50 x 50 μm^2

profils de fluorescence

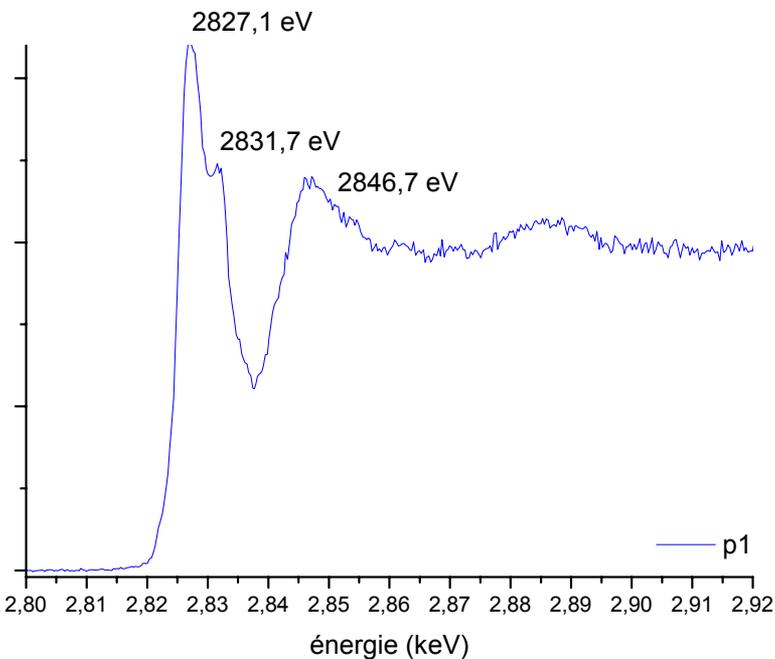


centre de la cartographie



centre de la cartographie

- spectres XANES



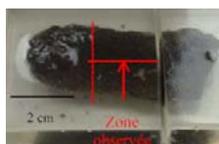
observations :

- forme du seuil particulière avec deux pics au niveau du seuil d'absorption
- Similaire à akaganeite synthétisée à moindre teneur en chlore

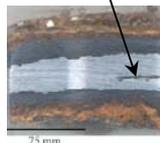
objet AVRI 3

- **identité** : objet informe issu du site d'Avrilly, mis au jour en mai 2001
section rectangulaire 16 x 6 mm²

découpe de l'échantillon



inclusions observées



profil analysé

mesures d'épaisseurs des produits de corrosion :

(moyenne selon D.Neff)

CPD : 1560 μm

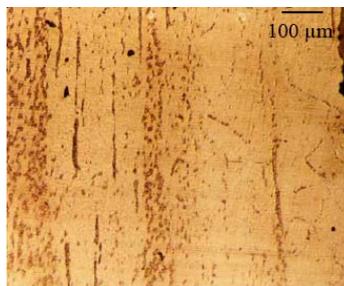
métallographie :

(selon D.Neff)

C : 0.02 – 0.1%_{mas}

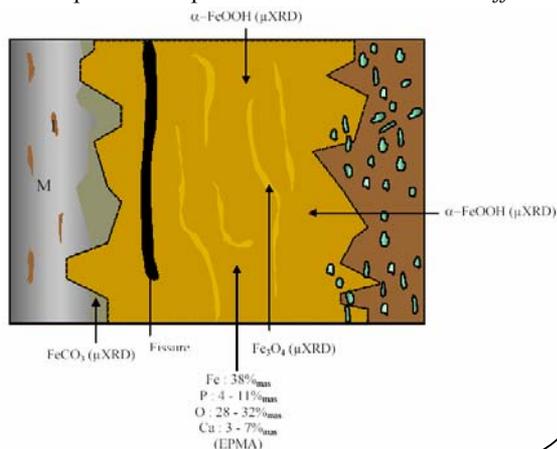
ferrite et perlite globulaire,

structure en bandes régulières



typologie de la corrosion :

schéma récapitulatif du profil de corrosion selon D.Neff



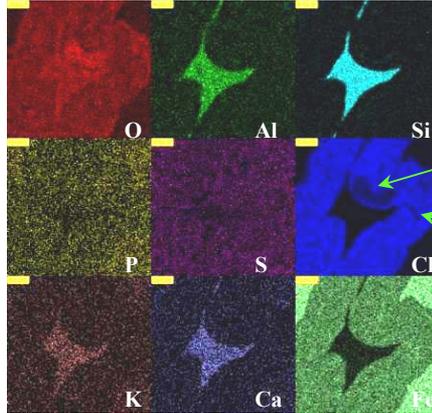
échantillon Avri 3

- analyses élémentaires :

présence de deux zones chlorurées (de composition différentes) autour des inclusions :



observation en lumière polarisée



dosage des zones chlorurées (EPMA):

zone à moindre teneur :

O : 31.26 %_{mas}

Cl : 7.34 %_{mas}

Fe : 56.74 %_{mas}

zone à forte teneur :

O : 23.86 %_{mas}

Cl : 16.87 %_{mas}

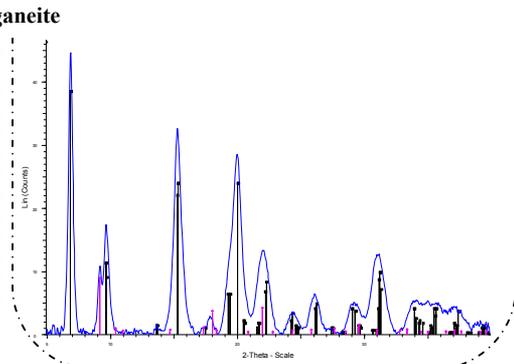
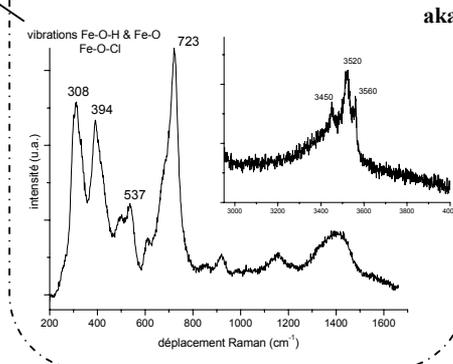
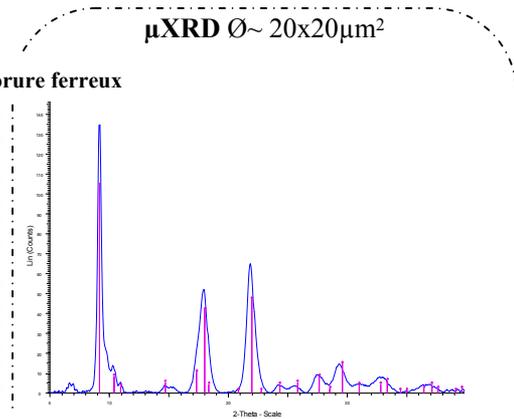
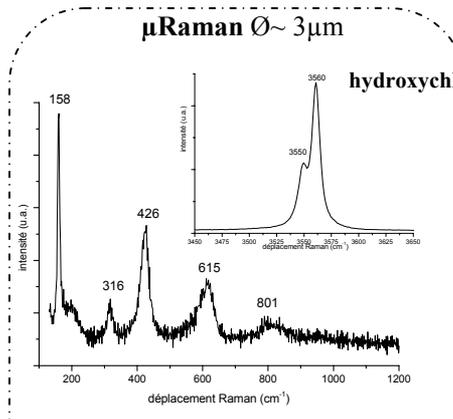
Fe : 53.65 %_{mas}

- analyses structurales : identification de deux phases chlorées :



CPD : marbrures
goethite + magnétite

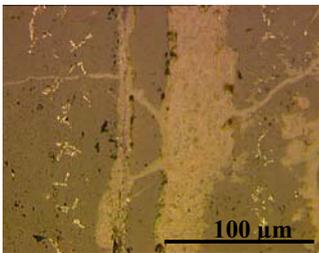
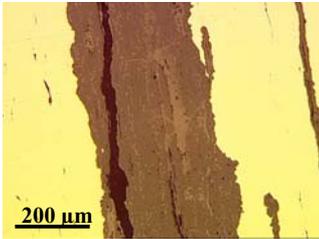
taches de sidérite



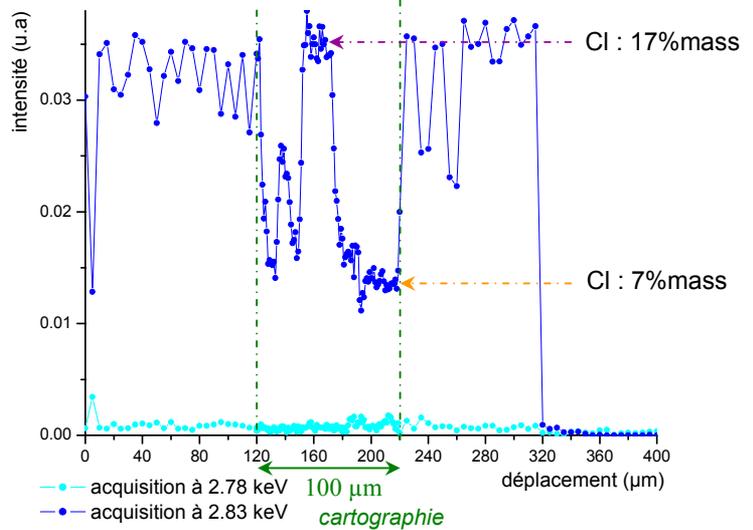
échantillon AVRI 3

- μ XANES au seuil K du chlore

MO. Corrosion le long des inclusions

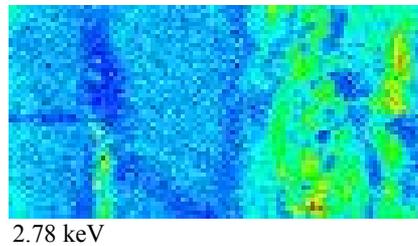
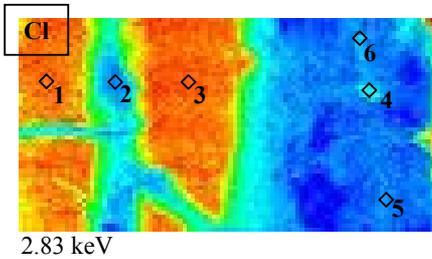


profil de fluorescence

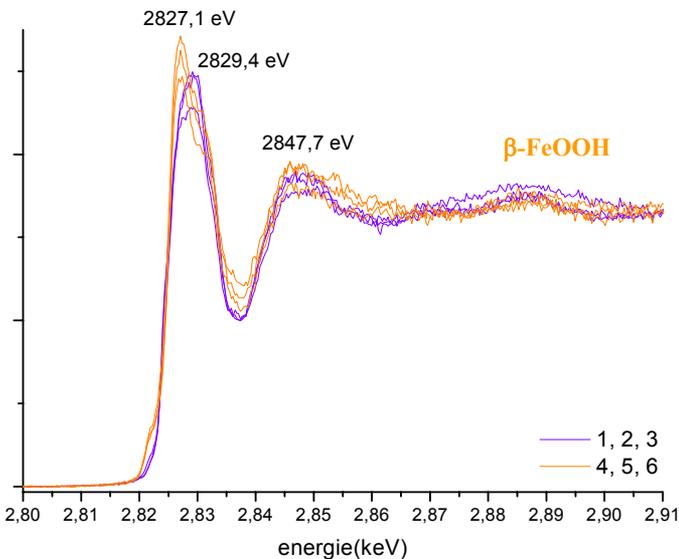


cartographie

100 x 50 μ m²



spectres XANES



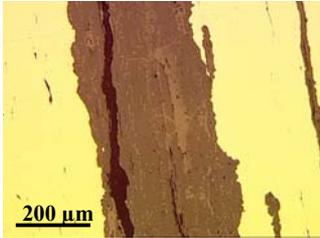
observations :

- variations au pré seuil plus marqué pour les points à moindre teneur en chlore
- variation de la forme du seuil : pic plus haut en énergie pour les points à plus forte teneur en chlore

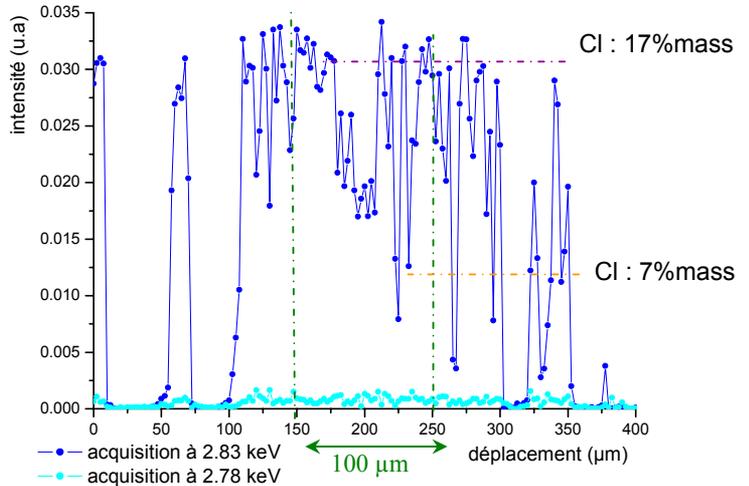
échantillon AVRI 3

- μ XANES au seuil K du chlore

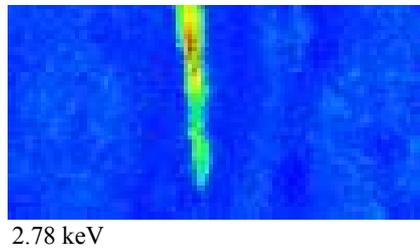
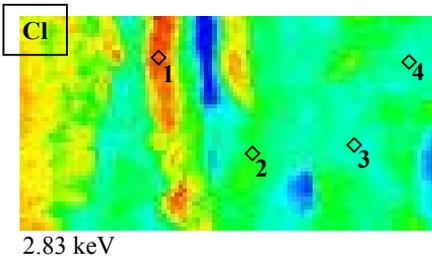
MO.



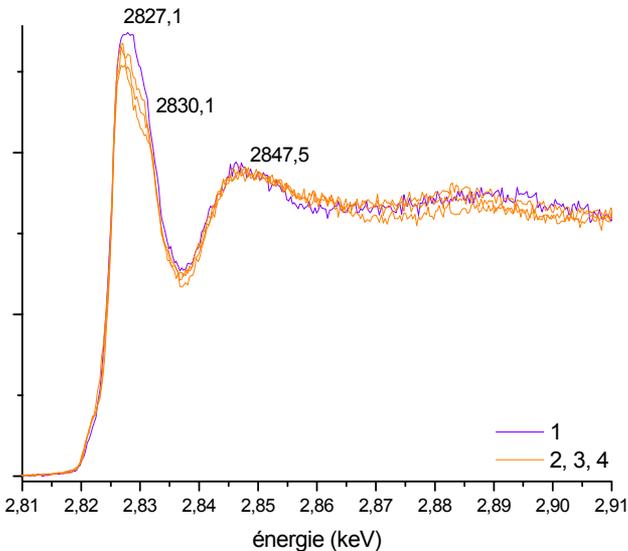
profil de fluorescence



cartographie 100 x 50 μm^2



spectres XANES



observations :

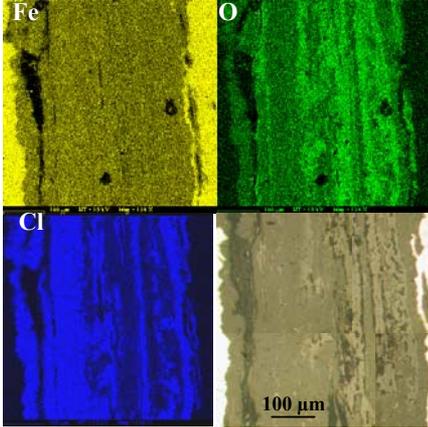
- pas de variation du pré seuil

- variation de la forme du seuil entre le point 1 situé dans une zone fortement chlorurée plus large part rapport aux autres points, semblables entre eux

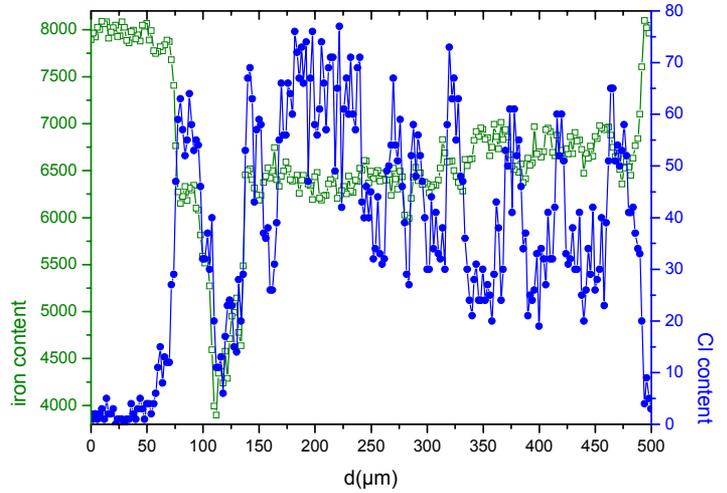
échantillon AVRI 3

- μ XANES au seuil K du fer

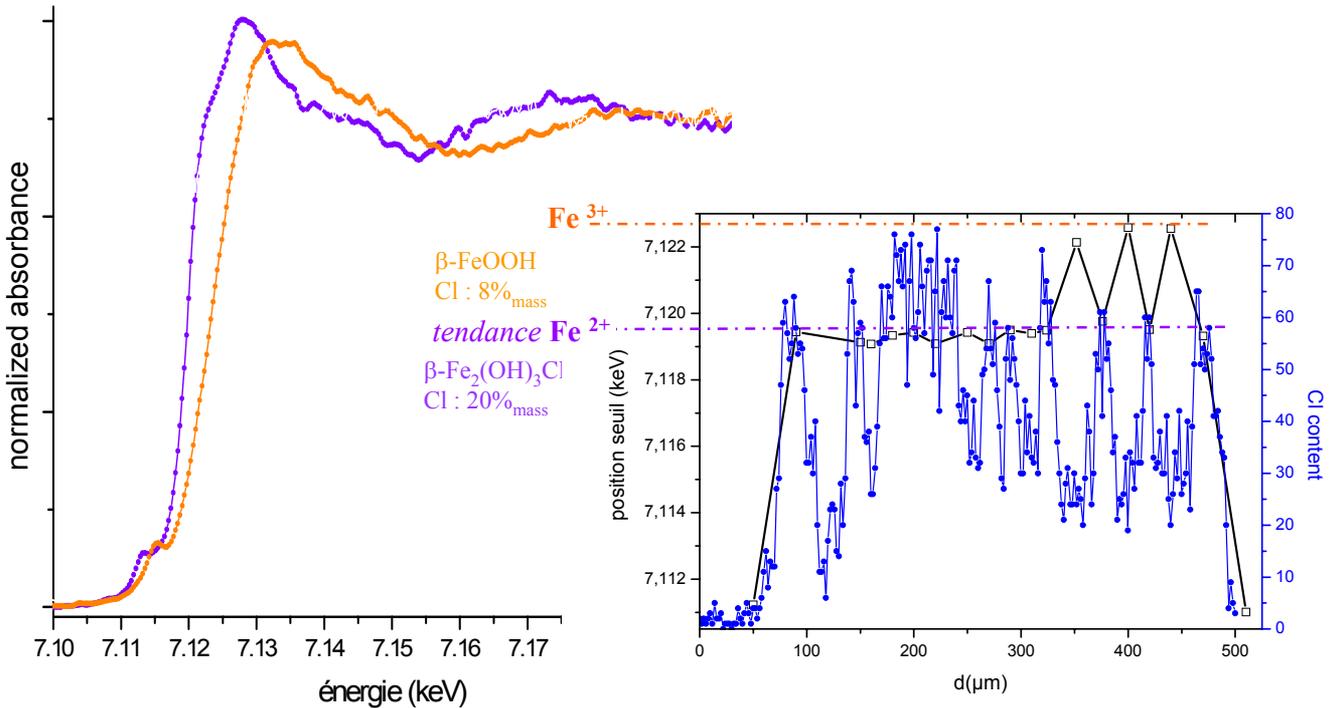
cartographie MEB EDS



profil de fluorescence

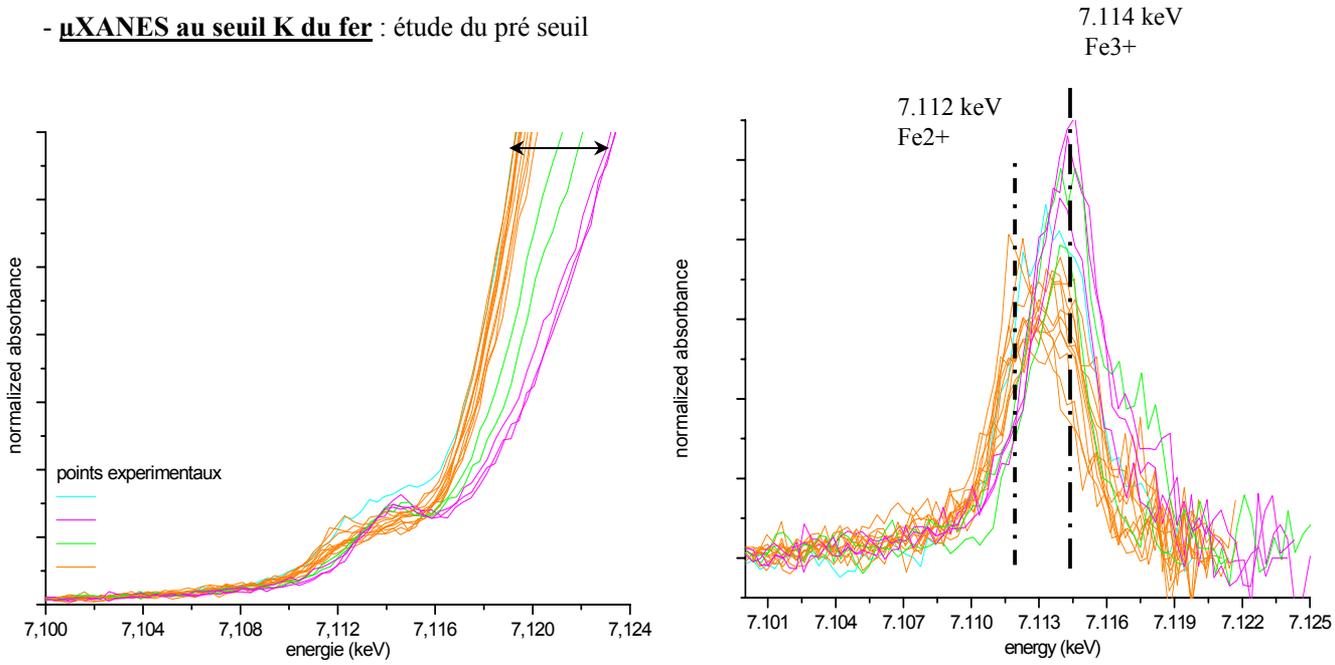


- corrélation entre le taux de chlore et l'état d'oxydation du fer (position du seuil en énergie)

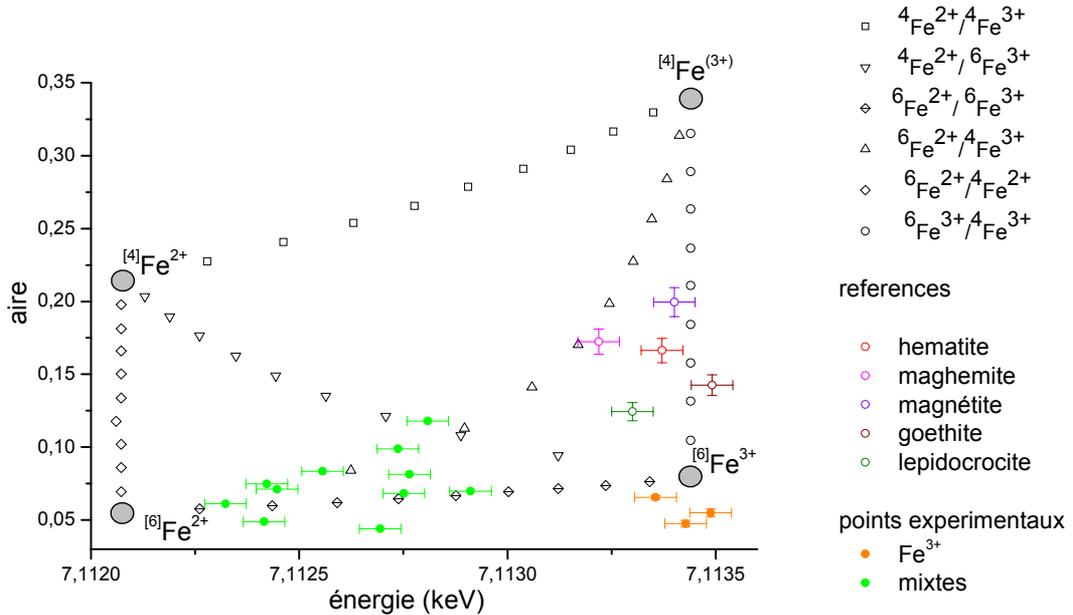


échantillon AVRI 3

- μ XANES au seuil K du fer : étude du pré seuil



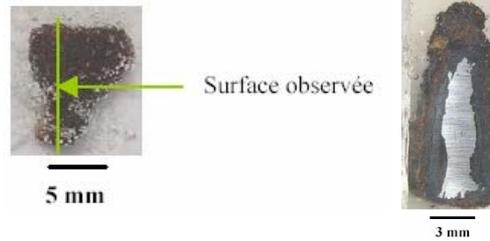
- détermination de la coordination du fer : centroid des contributions au pré-seuil



objet CAB 5

- **identité** : clou issu du site de Cabaret, mis au jour en mai 2001

découpe de l'échantillon



- **mesure d'épaisseurs des produits de corrosion** :

selon D.Neff

CPD : 860 μm

- **métallographie** :

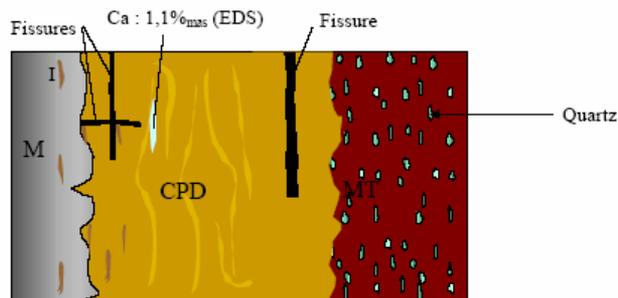
selon D.Neff

C : ferrite

inclusions : de type fayalite wüstite

- **typologie de la corrosion** :

schéma récapitulatif : profil de corrosion *selon D.Neff*



Fe : 60 – 70%_{mas}
O : 28 - 38%_{mas}
P : < 0,6%_{mas}
S : < 0,7%_{mas}
Si : < 0,8%_{mas}
Cl : jusqu'à 18%_{mas} localement
(EDS/EPMA)

échantillon CAB 5

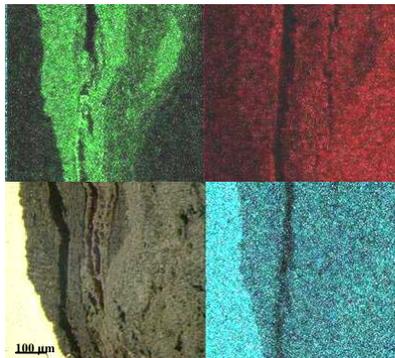
- analyses élémentaires :

MO & MEB EDS :

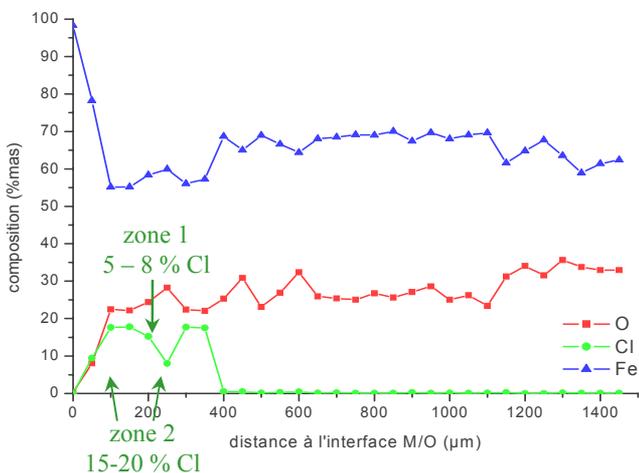
observation en lumière polarisée :



les phases chlorurées poreuses apparaissent en rouge



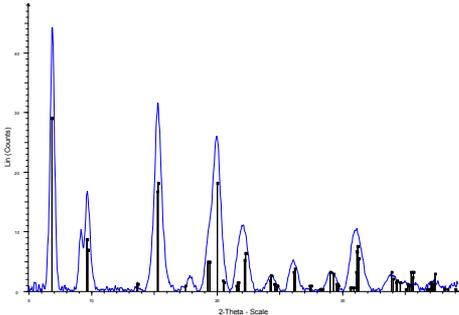
profil de distribution élémentaire EPMA :



- analyses structurales : identification des phases chlorurées à l'interface M/O

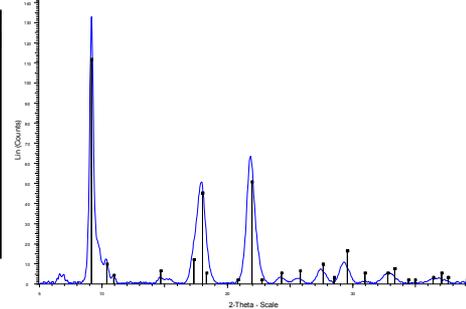
akaganeite $\beta\text{-FeOOH}$

μDRX $\varnothing \sim 20 \times 20 \mu\text{m}$

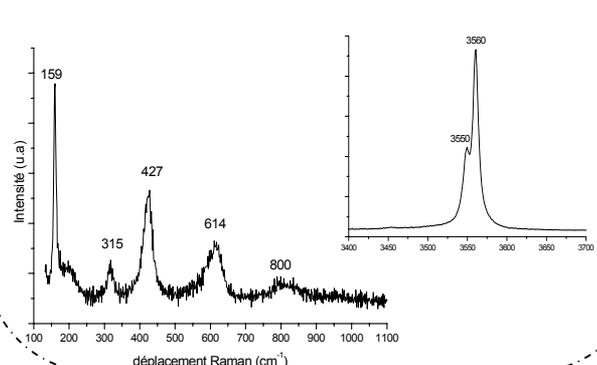
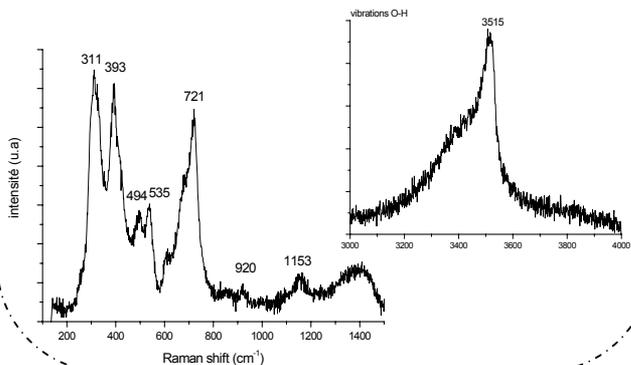


hydroxychlorure ferreux $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

μDRX $\varnothing \sim 20 \times 20 \mu\text{m}$



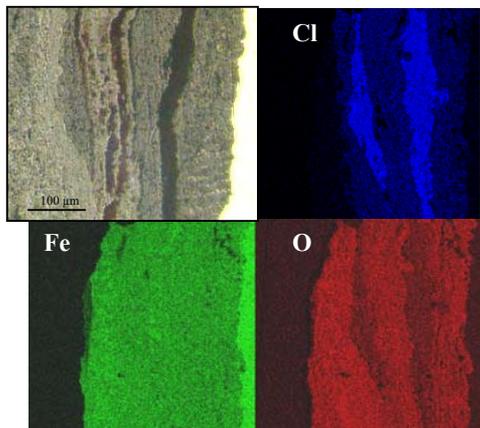
μRaman
 $\varnothing = 3 \mu\text{m}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$, $P = 0.4 \text{ mW}$



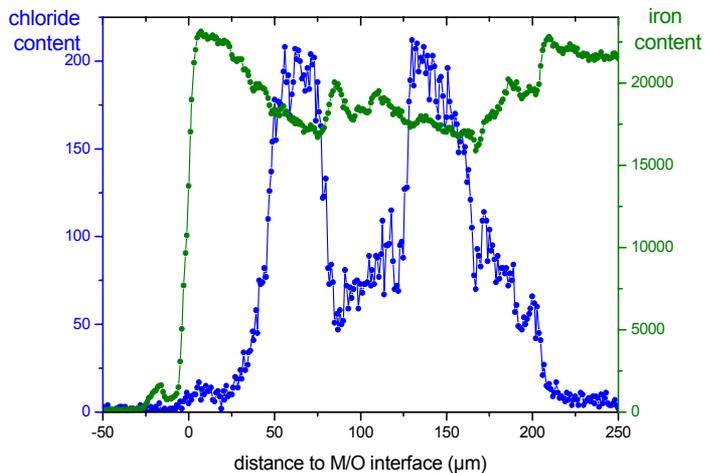
échantillon CAB 5

- μ XANES au seuil K du fer

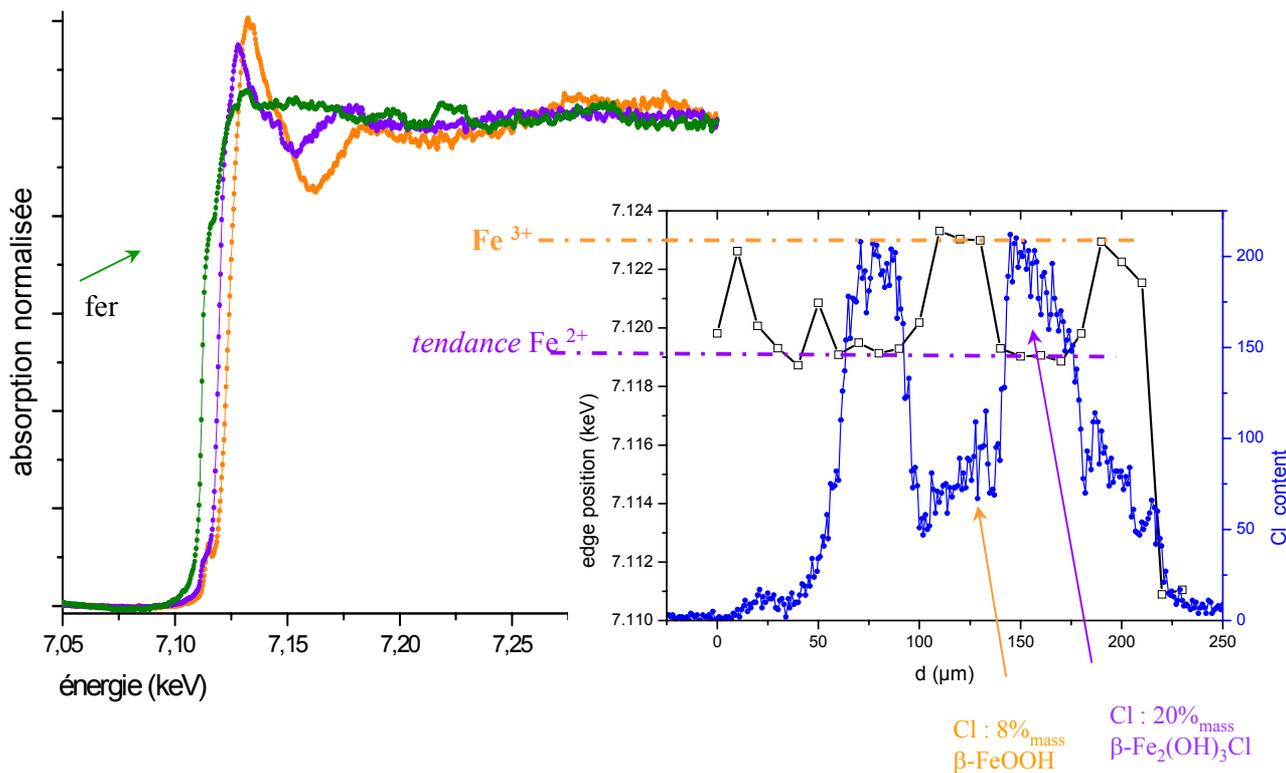
cartographie X – MEB/EDS :



profil de fluorescence X

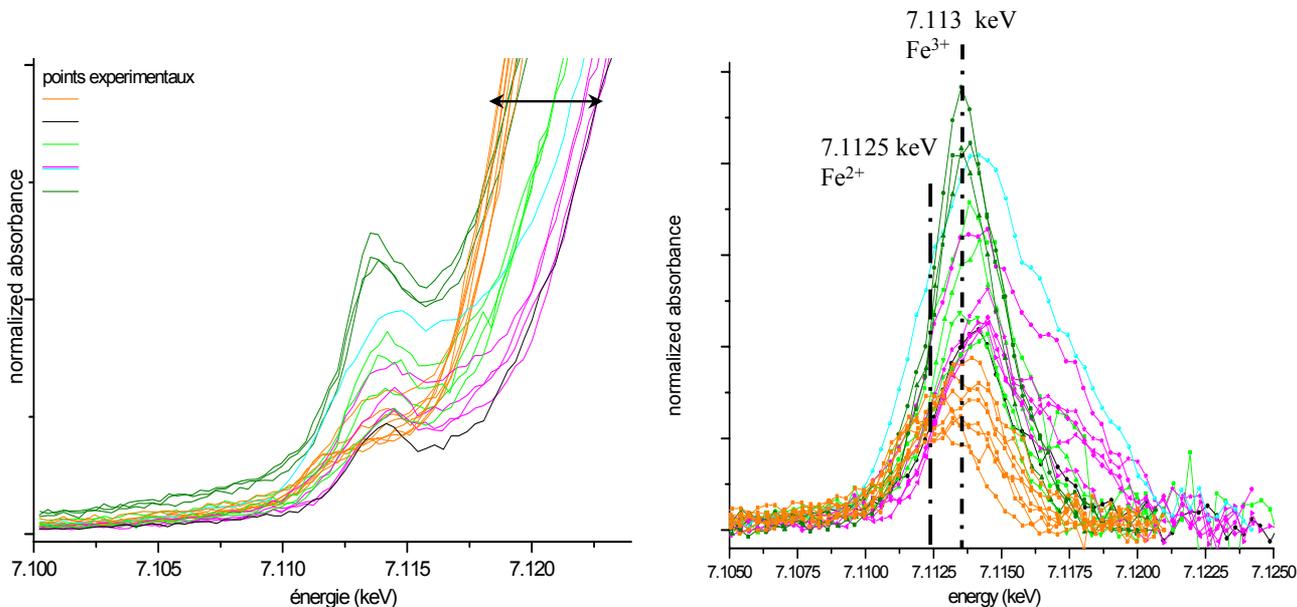


- corrélation entre le taux de chlore et l'état d'oxydation du fer (position du seuil en énergie)

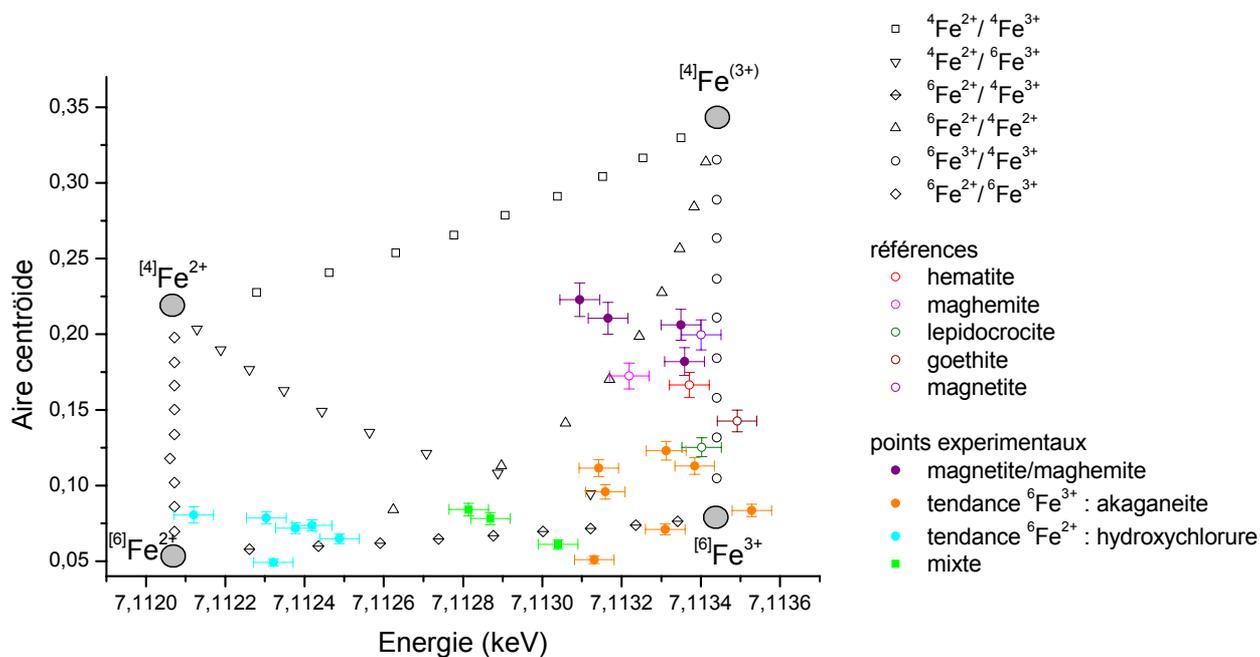


échantillon CAB 5

- μ XANES au seuil K du fer : étude du pré seuil

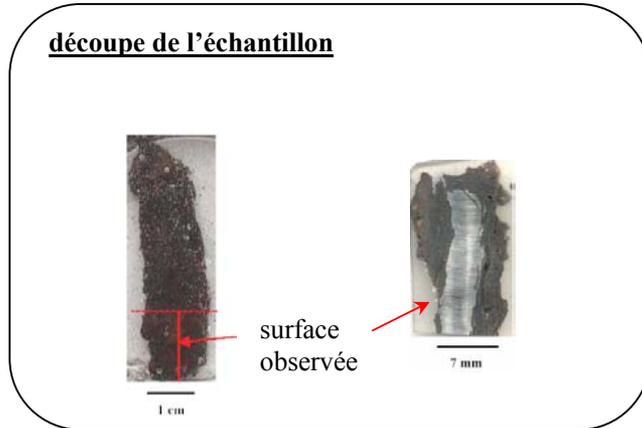


- détermination de la coordination du fer : centroid des contributions au pré-seuil



objet CAB 16

- **identité** : lopin de fer issu du site de Cabaret, prélevé en août 2001
objet de section rectangulaire de dimensions : 5.5 cm de long et 5 x 11 mm² de section



- **mesure d'épaisseurs des produits de corrosion** :

(selon D.Neff)

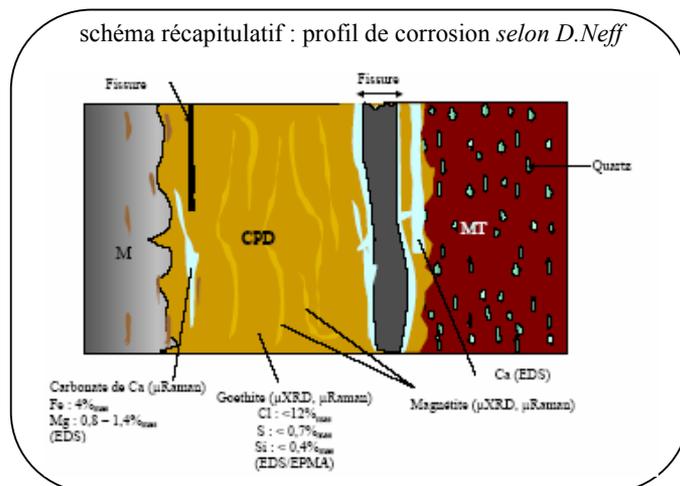
CPD : 1800µm à 3280 µm moyenne : 2838 µm

- **métallographie** :

(selon D.Neff)

C: matrice à perlite globulaire et ferrite équiaxe

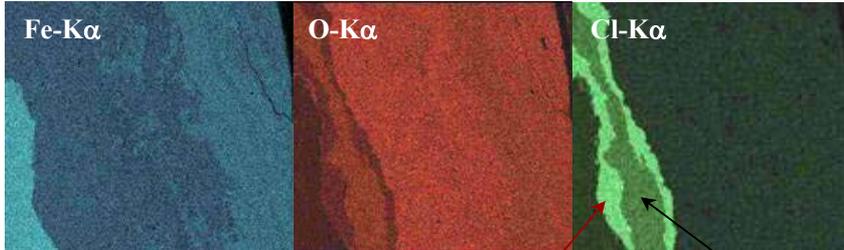
- **typologie de la corrosion** :



échantillon CAB 16

- analyses élémentaires :

présence de deux zones chlorurées à l'interface M/O

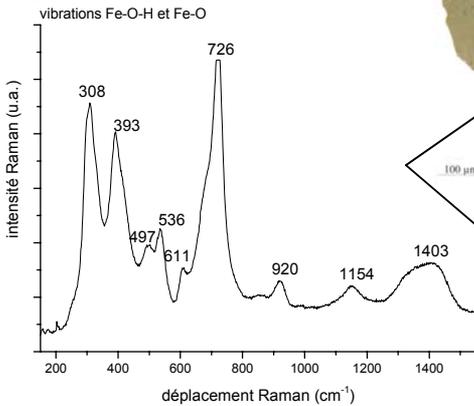


composition des deux zones chlorurées (EPMA) :

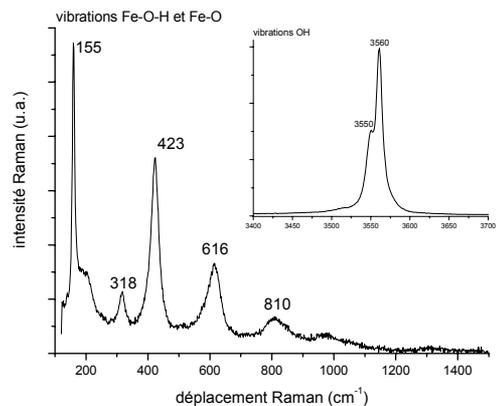
	zone 1	zone 2
Fe	53.994 % mass	59.257 % mass
O	23.887 % mass	30.838 % mass
Cl	18.386 % mass	7.654 % mass

- analyses structurales : identification des deux phases chlorurées par μ Raman

akaganéite



hydroxychlorure ferreux



goethite et magnétite

objet MONT 5

- **identité** : tige issue du site de Montbaron mis au jour en août 2000



- **mesure d'épaisseurs des produits de corrosion** :

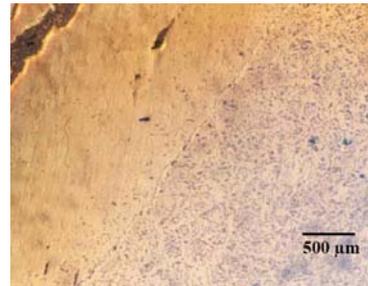
(moyenne selon D.Neff)

CPD : 2554 μm

- **métallographie** :

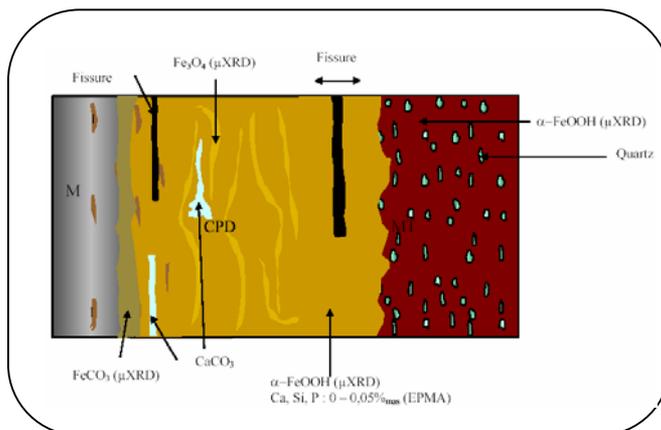
(selon D.Neff)

C : O à 0.5 %_{mass}, répartition hétérogène
matrice ferritique et ferrito perlitique



- **typologie de la corrosion** :

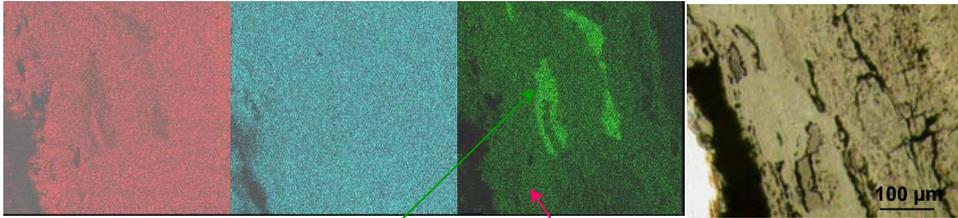
schéma récapitulatif du profil de corrosion selon D.Neff



échantillon MONT 5

- analyses élémentaires :

cartographie EDS : localisation et composition des zones chlorurées



zone à plus forte teneur en Cl

O : 25.1 %_{mass}
Cl : 19.2 %_{mass}
Fe : 55.7 %_{mass}

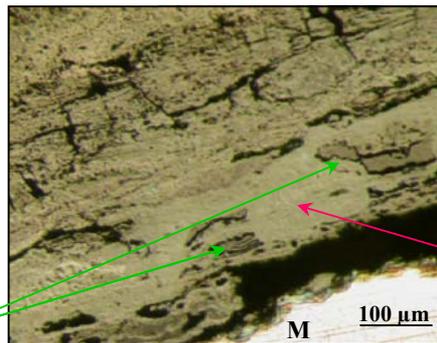
zone à moindre teneur en Cl :

O : 33.1 %_{mass}
Cl : 7.4 %_{mass}
Fe : 59.5 %_{mass}

- analyses structurales : identification des phases chlorurées par μ Raman

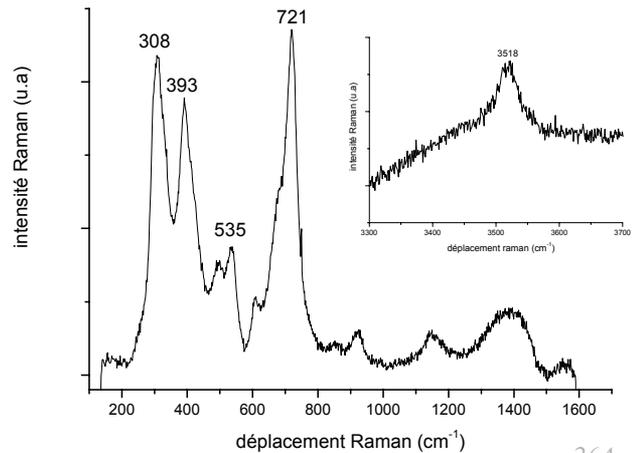
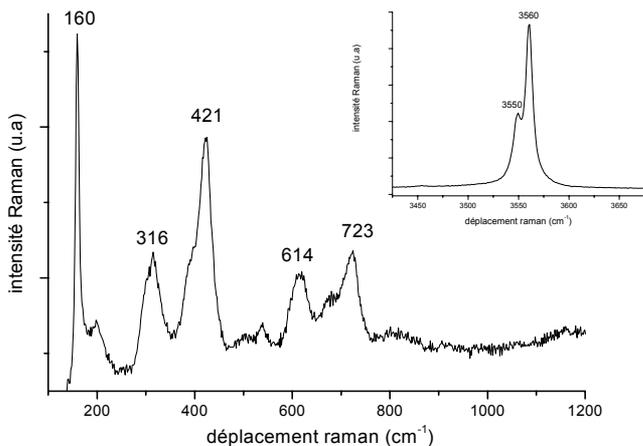
interface M/O : phases chlorurées

marbrures
magnétite/goethite



hydroxychlorure ferreux

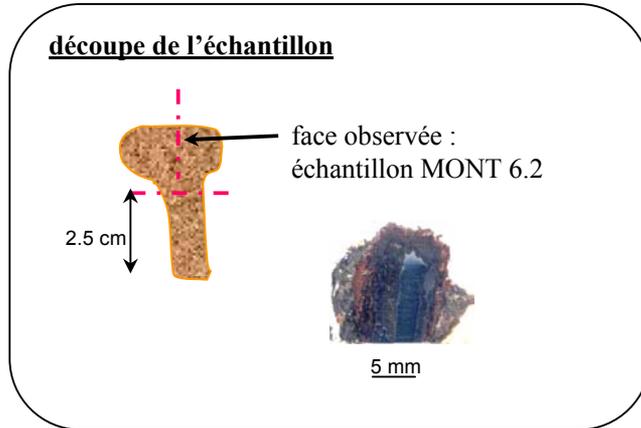
akaganeite



objet MONT 6

- identité :

tête de clou issu du site de Montbaron, mis au jour en août 2000



- mesure d'épaisseurs des produits de corrosion :

(moyenne selon D.Neff)

CPD : 1888 à 4075 μm ; moyenne 2981 μm

- métallographie :

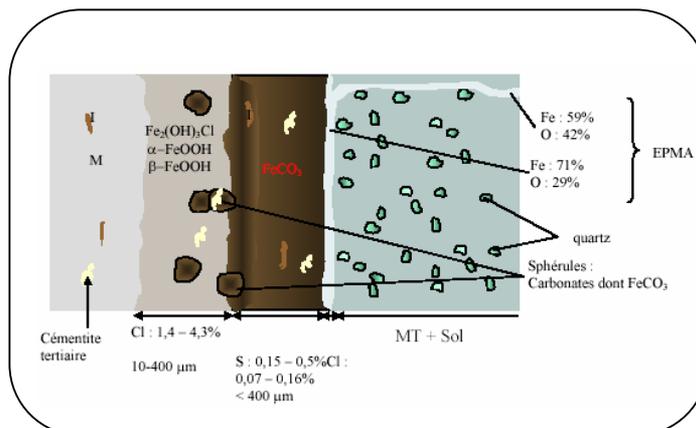
(selon D.Neff)

C : 0.02 %_{mass} matrice homogène

ferrite équiaxe, cémentite tertiaire aux joints de grains

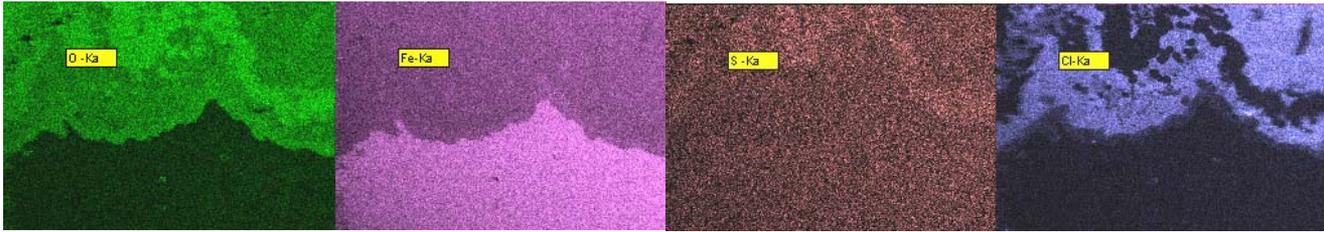
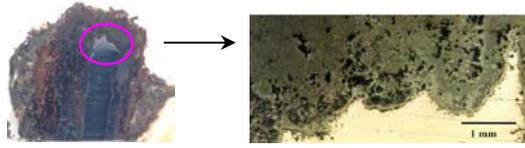
- typologie de la corrosion :

schéma récapitulatif du profil de corrosion selon D.Neff



échantillon MONT 6.2

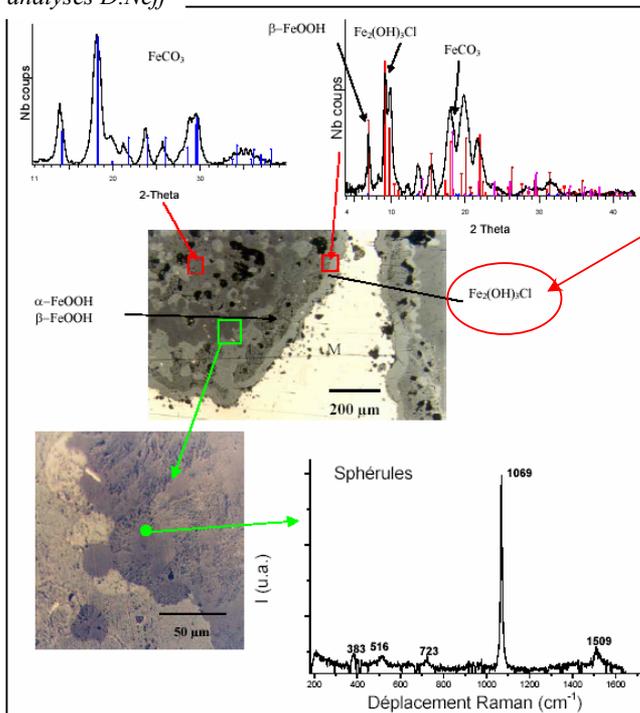
- analyses élémentaires :



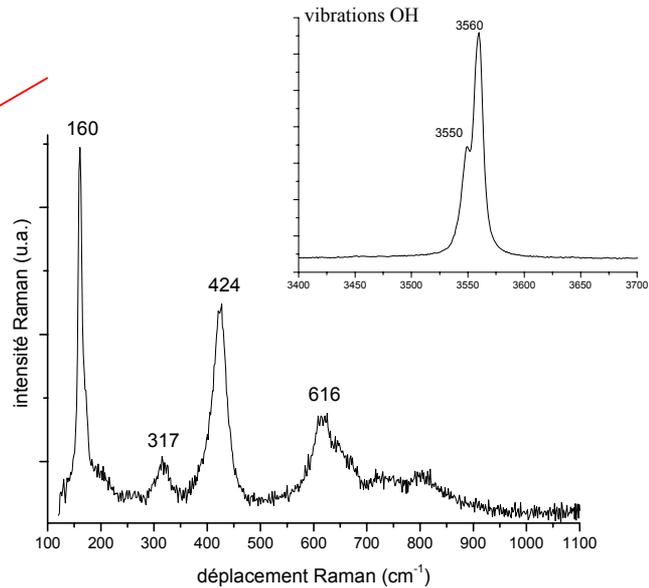
composition de la phase chlorurée :
 O 24%mas
 Cl 20%mas
 Fe 56%mas

- analyses structurales : identification des phases par μ Raman et μ XRD

analyses D.Neff



spectre μ Raman de la phase chlorurée :
 hydroxychlorure ferreux β - $\text{Fe}_2\text{OH}_3\text{Cl}$



objet GL 94 102 (us 568)

-identité : barre de fer objet trouvé dans la couche d'occupation de l'embrasure de la soufflerie
objet mis à jour en 1994

découpe de l'échantillon



longueur : 30.5cm
section : 1.7 x 0.9 cm²
masse : 360 g



1 cm

- mesures d'épaisseurs des produits de corrosion :

selon E. Vega

CPD : de 500 à 1500 μm

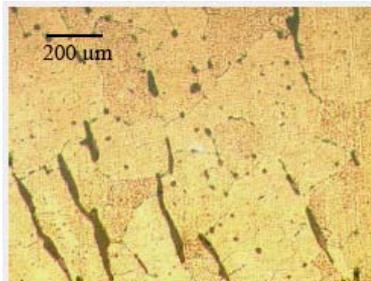
- métallographie :

selon E. Vega

C: 0,02%mas

fer

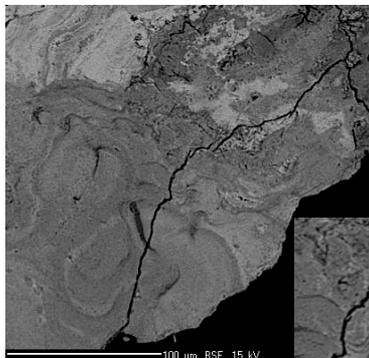
zone ferritique de propreté inclusionnaire moyenne:



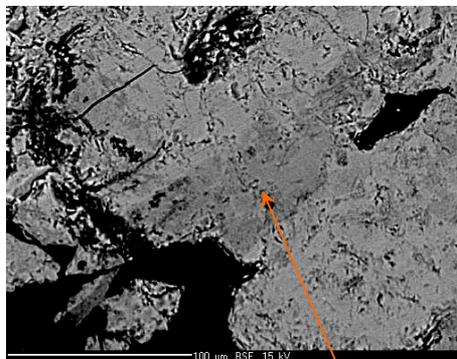
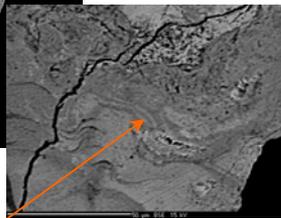
- typologie de la corrosion :

échantillon GL 94 102

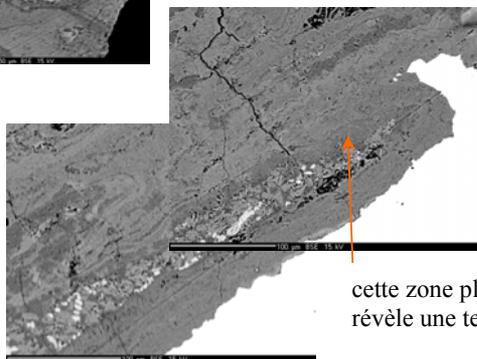
- analyses élémentaires : EPMA



zone présentant un taux de chlore de l'ordre de 2.6 %mas à 3.6 %mas



zone présentant un taux de chlore de l'ordre de 2.1 %mas

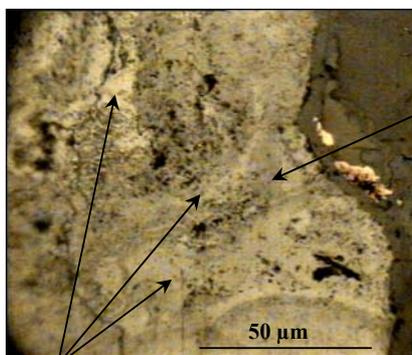


cette zone plus sombre autour de l'inclusion révèle une teneur en chlore de 1.7 %mas

- analyses structurales : identification des phases constituant les CPD par μ Raman

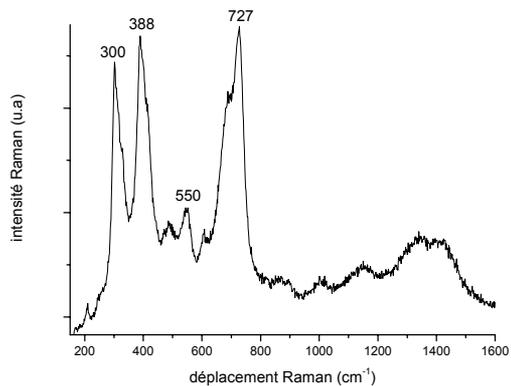
CPD constituées majoritairement de **goethite** et **magnétite** avec quelques taches d'**akaganeite**

MT constituée **goethite**, **magnétite** et quartz



liseré / taches **magnétite**

akaganeite



objet GL 96 135 (us 608)

- **identité** : fiche mise au jour en 1996 , trouvée dans une couche de couleur ocre (jaune-beige) à dominante argileuse avec des cailloux, du charbon de bois, etc ...

découpe de l'échantillon



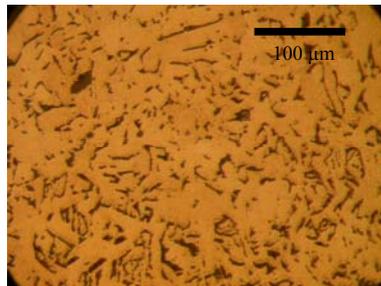
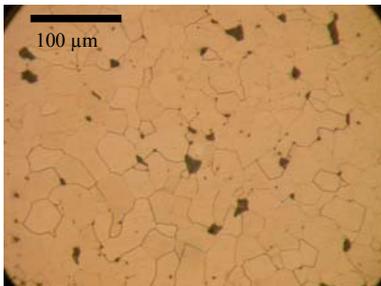
face observée



- **mesures d'épaisseurs des produits de corrosion** :
(selon E.Vega)

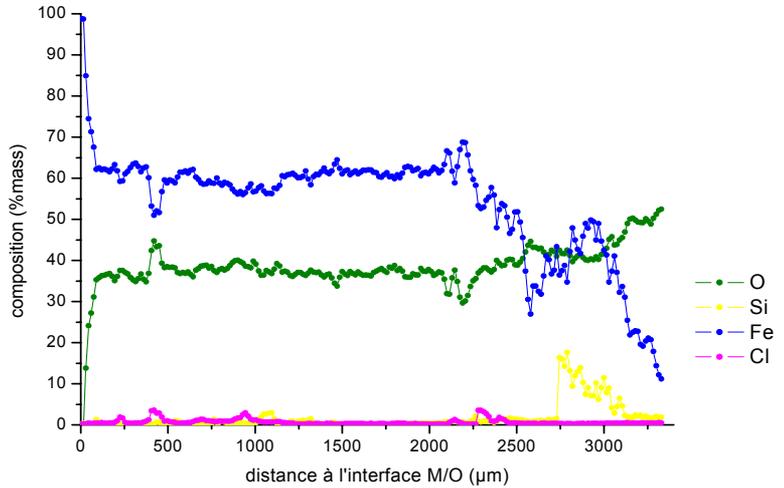
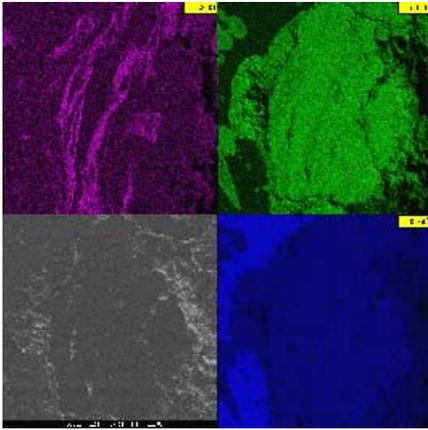
CPD : $1500 \pm 500 \mu\text{m}$

- **métallographie** :
(selon E.Vega)



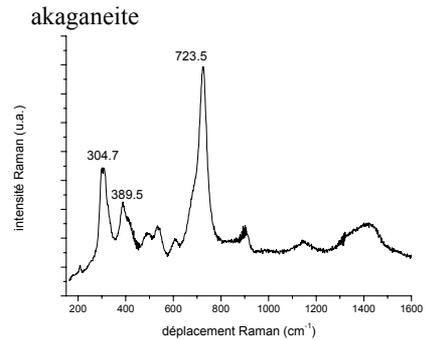
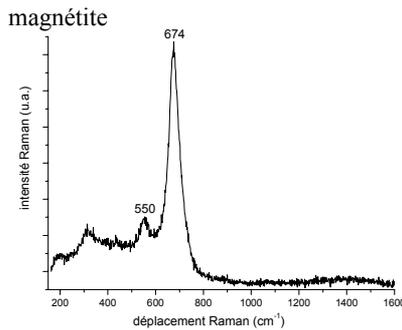
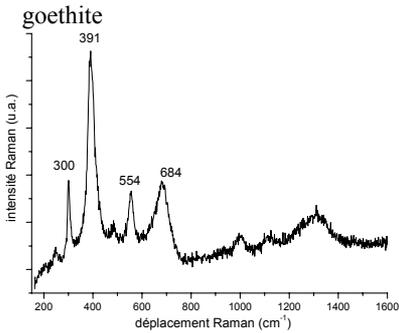
échantillon GL 96 135

- **analyses élémentaires** : teneur en chlore des liserés visibles sur la cartographie est de l'ordre de 2 à 5 %mas



- **analyses structurales** : identification des phases par μ Raman

CPD : magnétite et goethite avec des liserés chlorurés constitués d'**akaganeite**



MT:

(particularité observée par E. Vega)

- MT constitué de **goethite** et grains de **quartz**
- présence d'un liseré sombre dans le MT constitué de **goethite** et de liserés fins de **magnétite**
- MT constitué **goethite** et **lépidocrocite** et grains de **quartz**

objet GL 03 63

- **identité** : clou du site de Glinet, prélevé en juillet 2003, parmi les objets épars trouvés sous une poutre en décomposition au niveau de la soufflerie (us I25)

découpe de l'échantillon



tête du clou :
échantillon GL 03 63 x



3 mm

tranche du clou :
échantillon GL 03 63 y



3,2 mm

- **mesures d'épaisseurs des produits de corrosion** :

CPD : 560 à 970 μm ; moyenne 728 μm

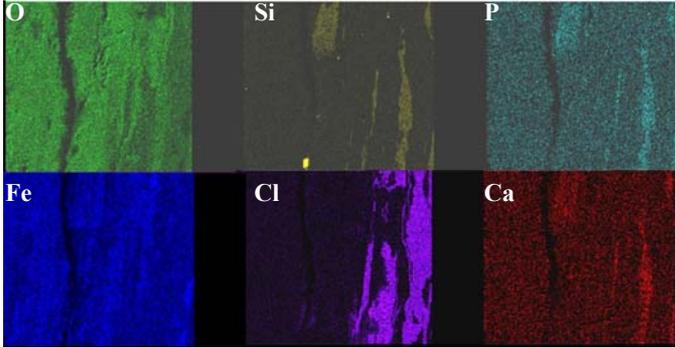
CPD + MT : 760 à 1320 μm ; moyenne 1000 μm

échantillon GL 03 63 x

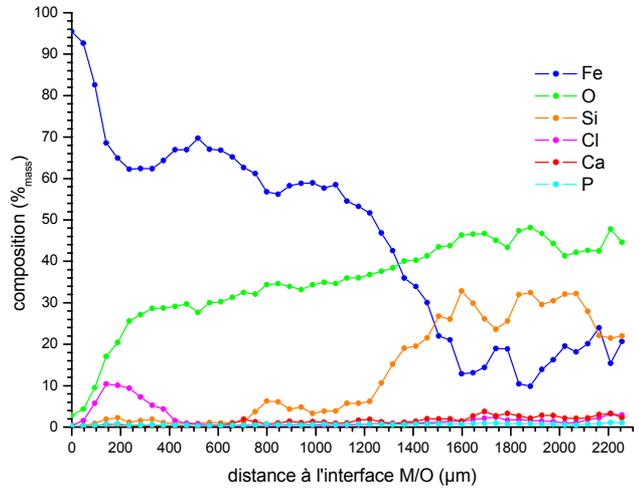
- analyses élémentaires :

cartographie X

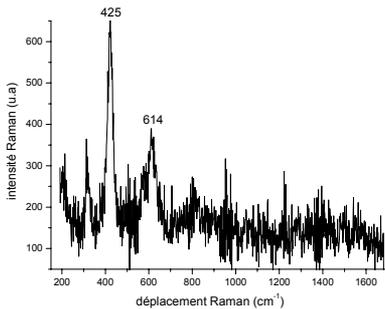
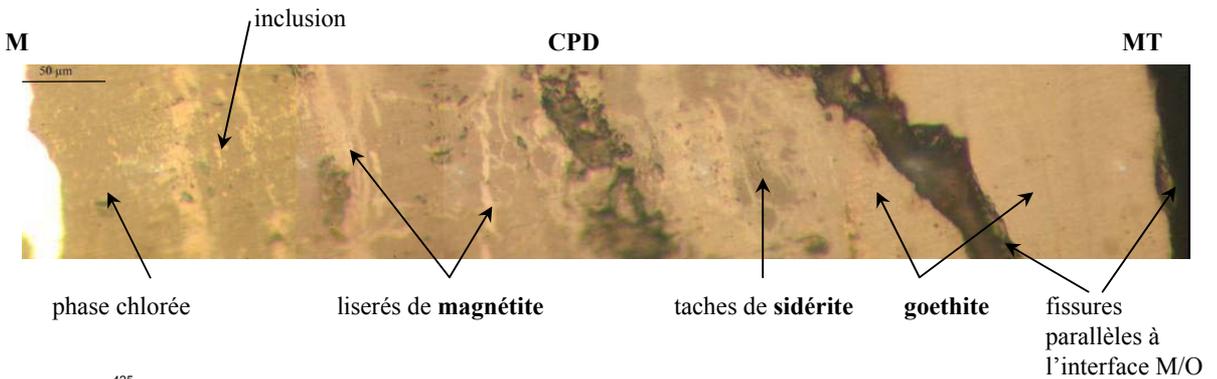
zone chlorurée à l'interface MO en alternance avec des inclusions composées de Si, P, Ca



profil de composition (EDS)



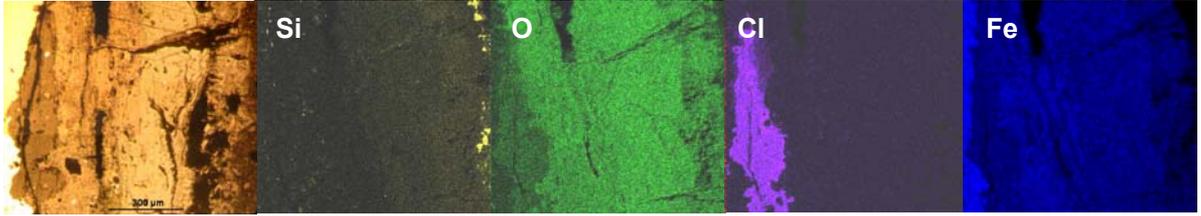
- analyses structurales : identification des phases constituant les CPD par μRaman



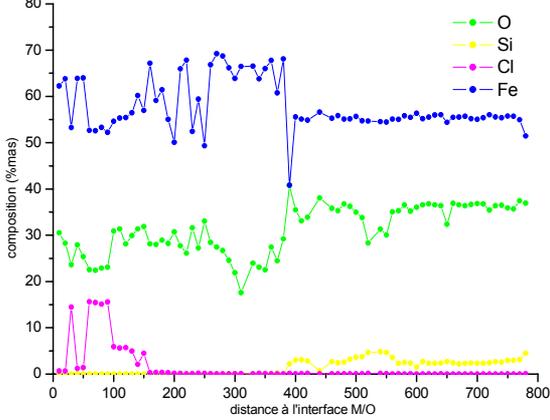
Spectre Raman de la phase chlorurée

échantillon GL 03 63 y

- analyses élémentaires :



profil élémentaire (dosage EPMA)



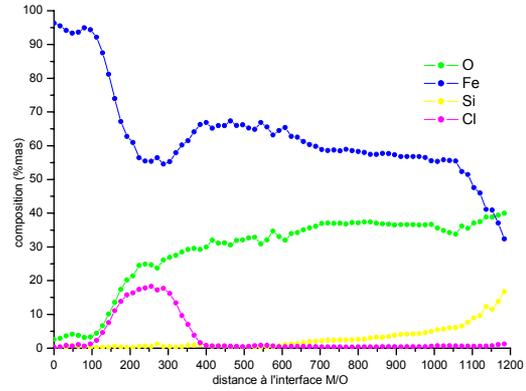
zone fortement chlorurée :

O : 26% mas
Cl : 20% mas
Fe : 53 % mas

zone à moindre teneur :

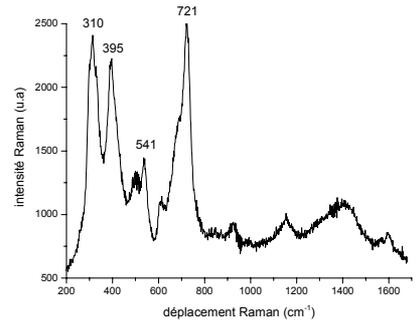
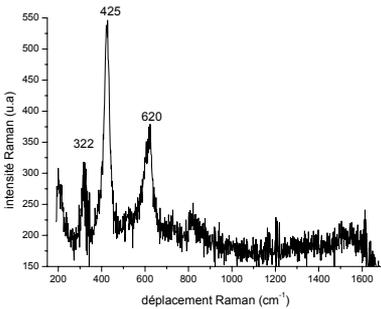
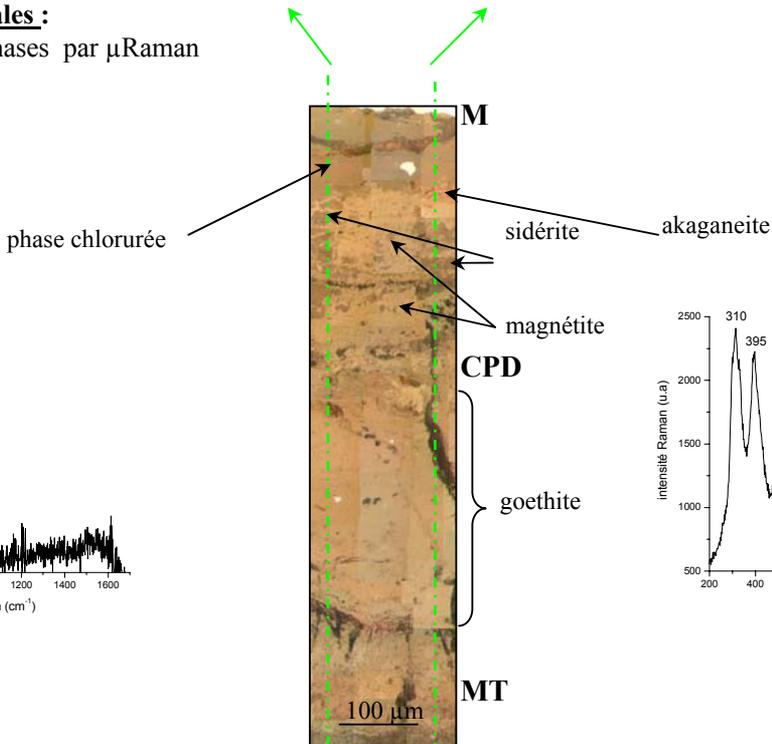
O : 30% mas
Cl : 5-6% mas
Fe : 55 % mas

profil élémentaire (dosage EDS)



-analyses structurales :

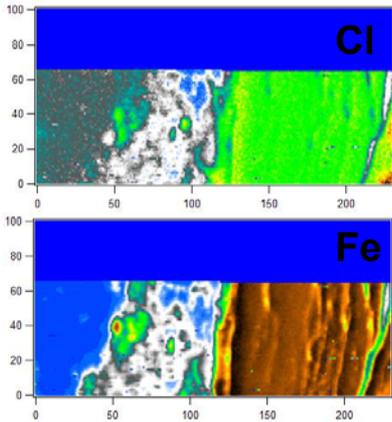
identification des phases par μ Raman



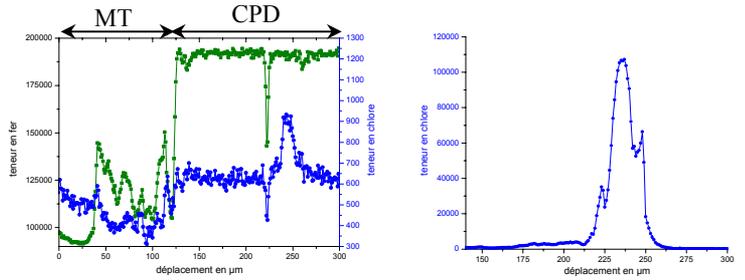
échantillon GL0363 x

- μ XANES au seuil K du fer

cartographie



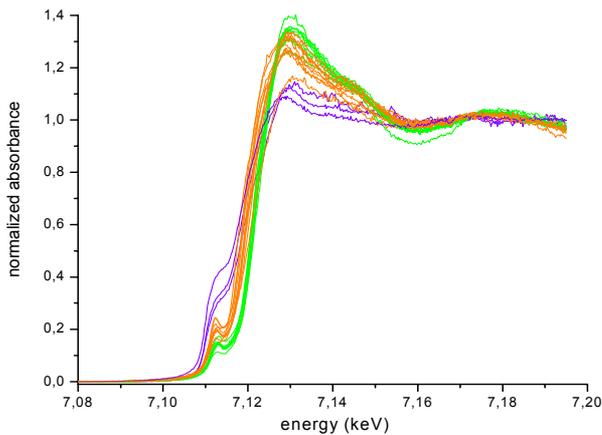
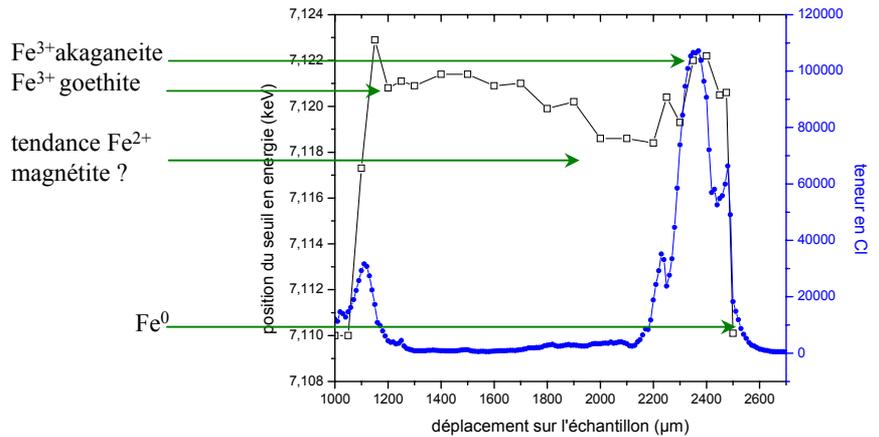
profil de fluorescence



acquisition au seuil du fer

acquisition au seuil du chlore

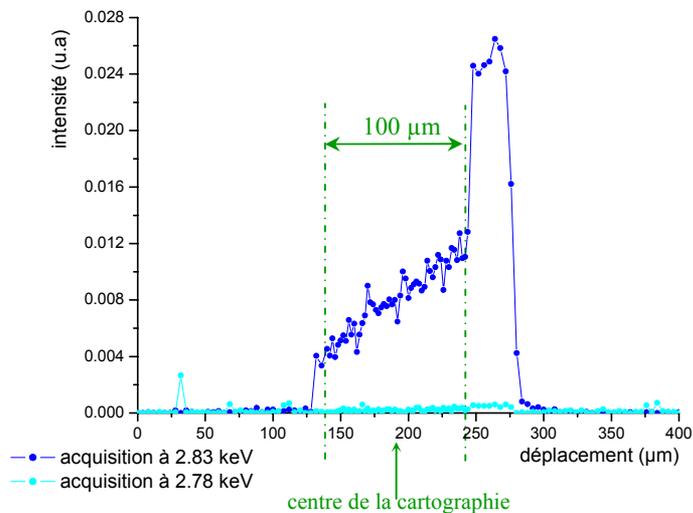
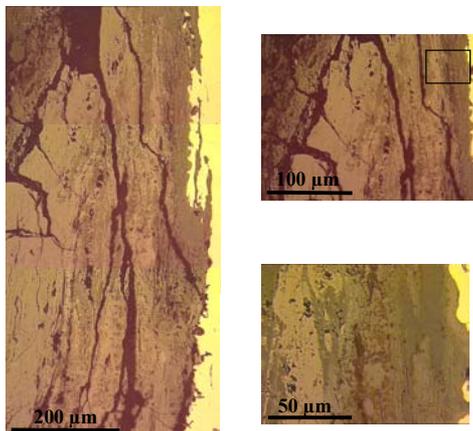
- corrélation entre le taux de chlore et l'état d'oxydation du fer (position du seuil en énergie)



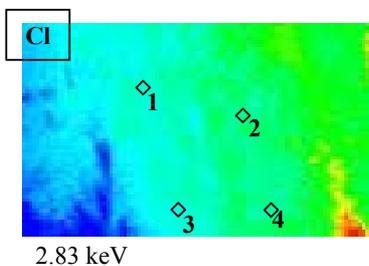
échantillon GL0363 x- μ XANES au seuil K du chlore

M.O.

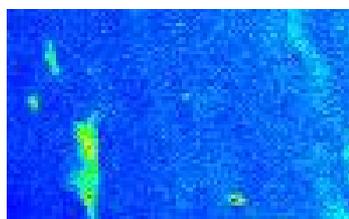
profil de fluorescence



cartographie

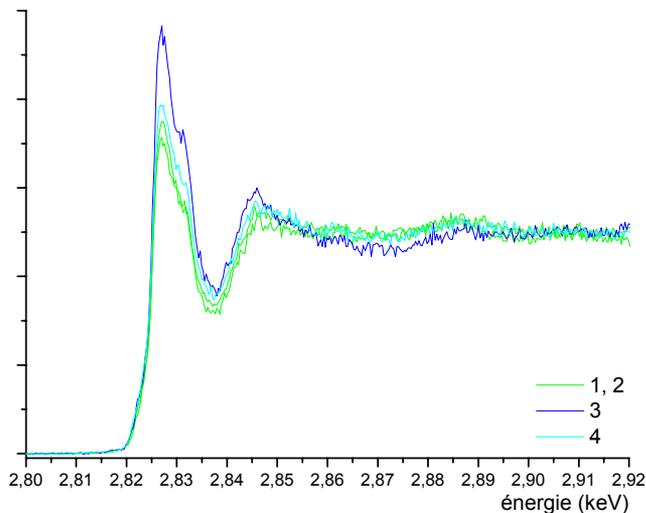
100 x 50 μm^2 

2.83 keV



2.78 keV

spectres XANES

observations :

-pas de variations du pré seuil

- variation de la forme du seuil

- point 3 différents des autres de par la hauteur du seuil et l'amplitude des oscillations

pas de variations des oscillations sur les autres points

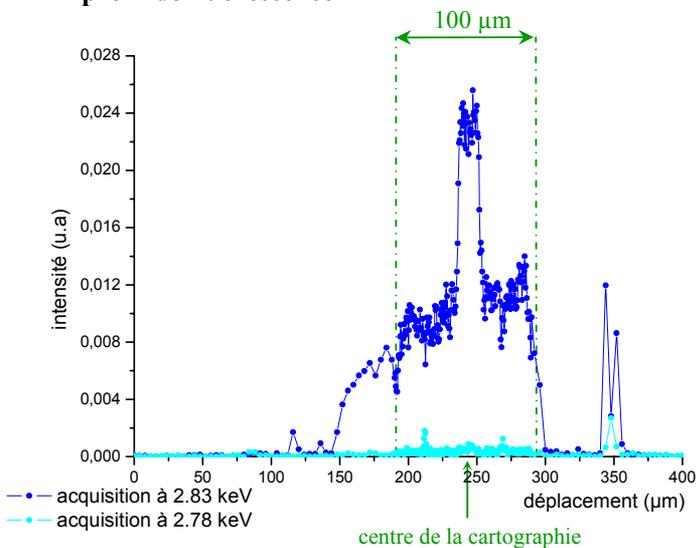
échantillon GL0363 x

- μ XANES au seuil K du chlore

M.O.

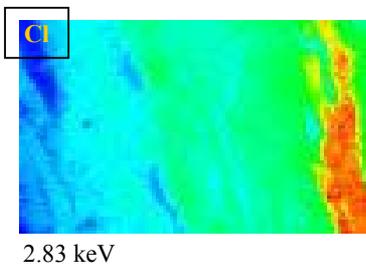


profil de fluorescence

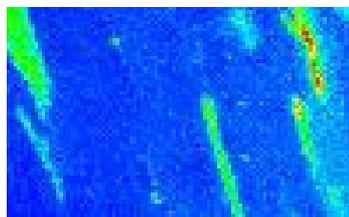


cartographie

100 x 50 μm^2

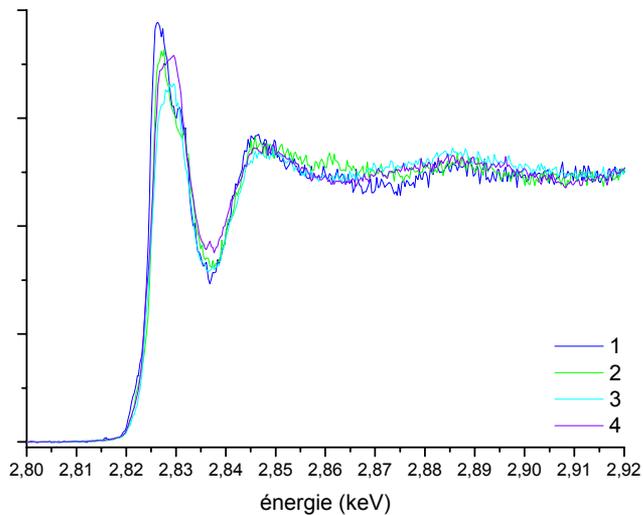


2.83 keV



2.78 keV

spectres XANES

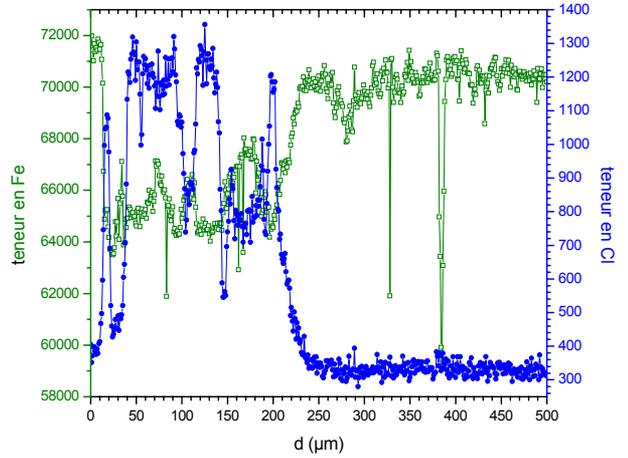
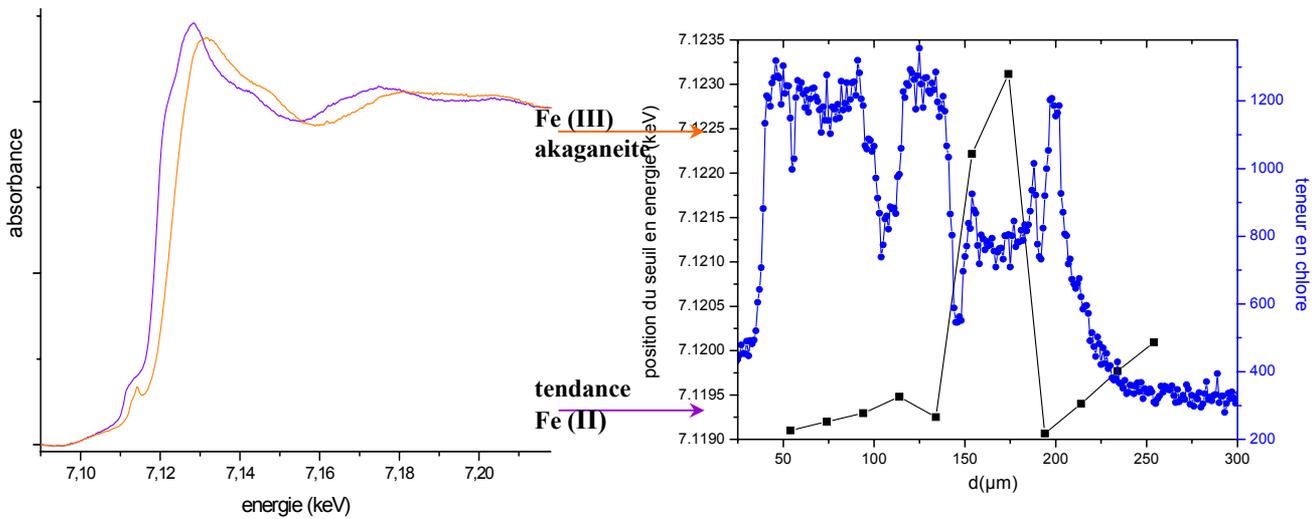


observations :

- légères variations du pré seuil
- variation de la forme du seuil
- pas de variations significatives sur les oscillations

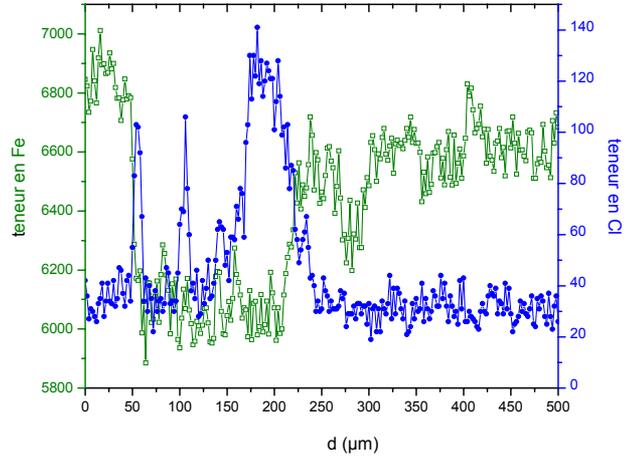
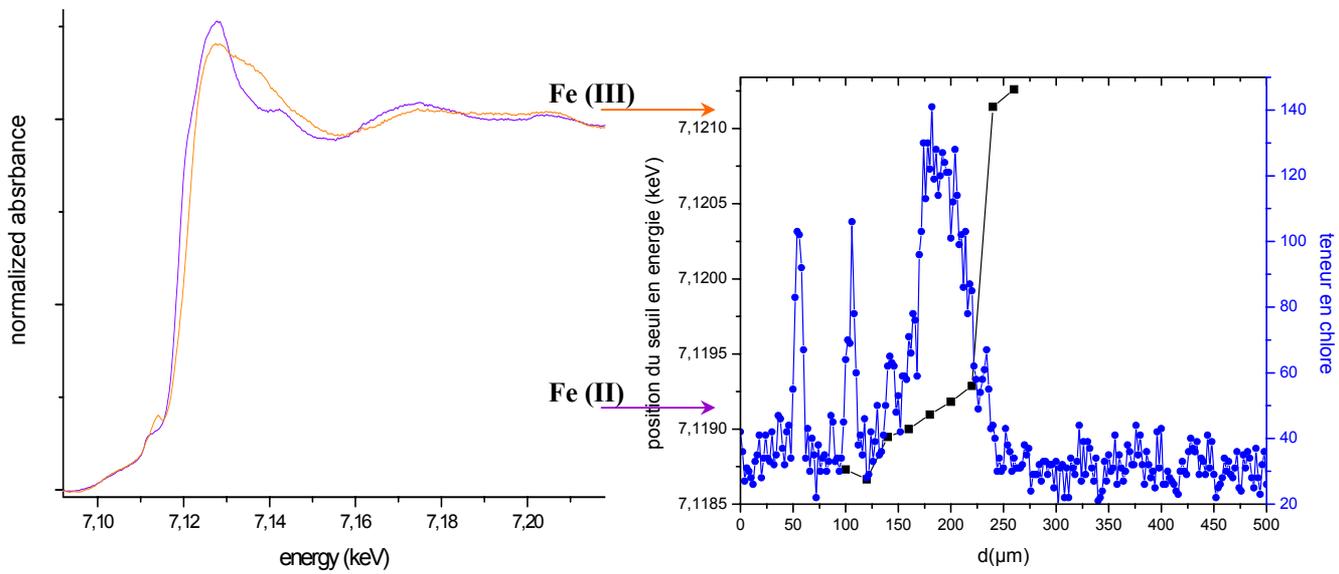
échantillon GL 03 63 x**- μ XANES au seuil K du fer**

profil de fluorescence X (ligne 1)

**- corrélation entre le taux de chlore et l'état d'oxydation du fer (position du seuil en énergie)**

échantillon GL 03 63 x**- μ XANES au seuil K du fer**

profil de fluorescence X (ligne 2)

**- corrélation entre le taux de chlore et la position du seuil en énergie**

objet GL 03 66 (us I 25)

- **identité** : pointe du site de Glinet, mis au jour en juillet 2003, sous une poutre en décomposition au niveau de la soufflerie

découpe de l'objet



GL 03 66 x



GL 03 66 y

- **mesures d'épaisseurs des produits de corrosion** :

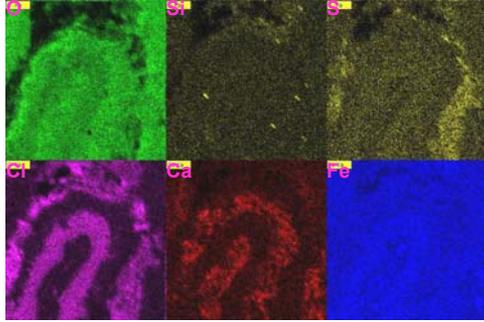
CPD + MT : 1 à 6 mm

-

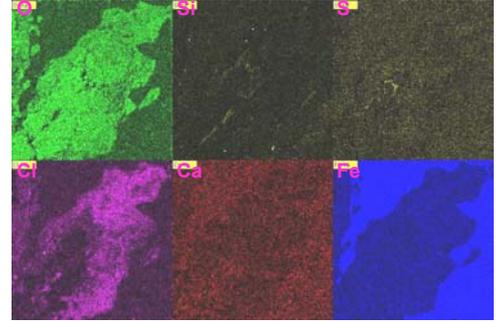
échantillon GL 03 66 y

- analyses élémentaires :

alternance de liserés de composition moyenne (%mas) :



	O	S	Cl	Ca	Fe
liseré de chlore :	34	-	10	-	55
liseré de calcium :	44	-	2	4	50
liseré de soufre :	39	3	9	-	48

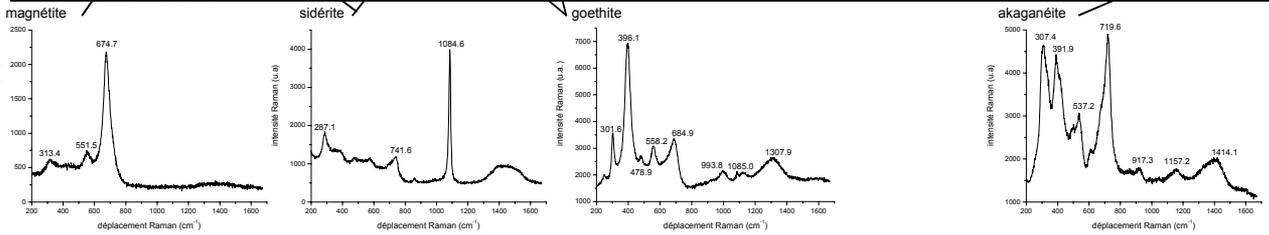


- analyses structurales : identification des phases par μ XRD et μ Raman

MT

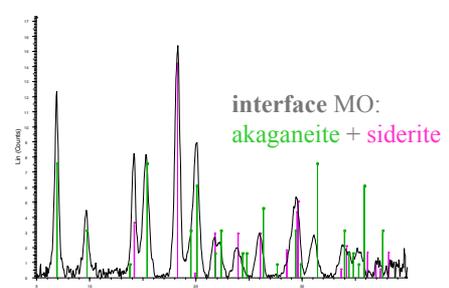
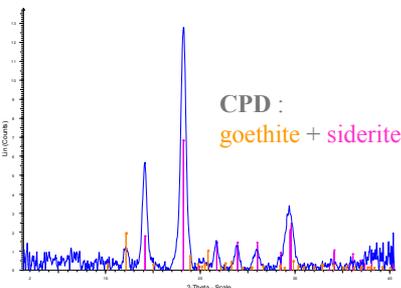
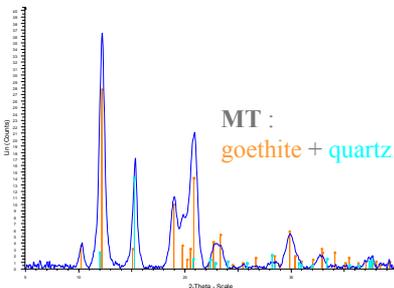
CPD

interface MO - pénétration de l'oxyde



CPD composées en majorité de **sidérite** (phase la plus foncée au microscope optique) avec des taches plus claires de **goéthite** + quelques petites taches et liserés de **magnétite**

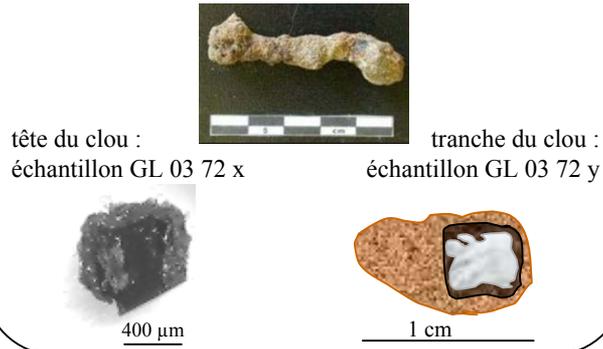
à l'**interface** et au niveau de la pénétration de l'oxyde dans le métal : présence d'**akaganéite**



objet GL 03 72 (us 552 R25)

- **identité** : clou du site de Glinet, prélevé en juillet 2003, à coté du mur nord ouest du haut fourneau

découpe de l'échantillon



- **mesures d'épaisseurs des produits de corrosion** :

GL 03 72 x

CPD : 1250 à 3000 µm

CPD + MT : 1600 µm

GL 03 72 y

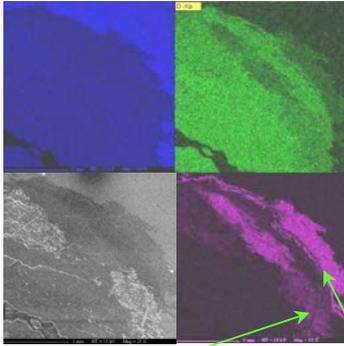
CPD : 90 à 660 µm ; moyenne 417 µm

CPD + MT : 1.08 à 1.92 mm ; moyenne 1.47 mm

échantillon GL 03 72 x

- analyses élémentaires :

cartographie x révélant la présence d'une zone chlorurée à l'interface MO



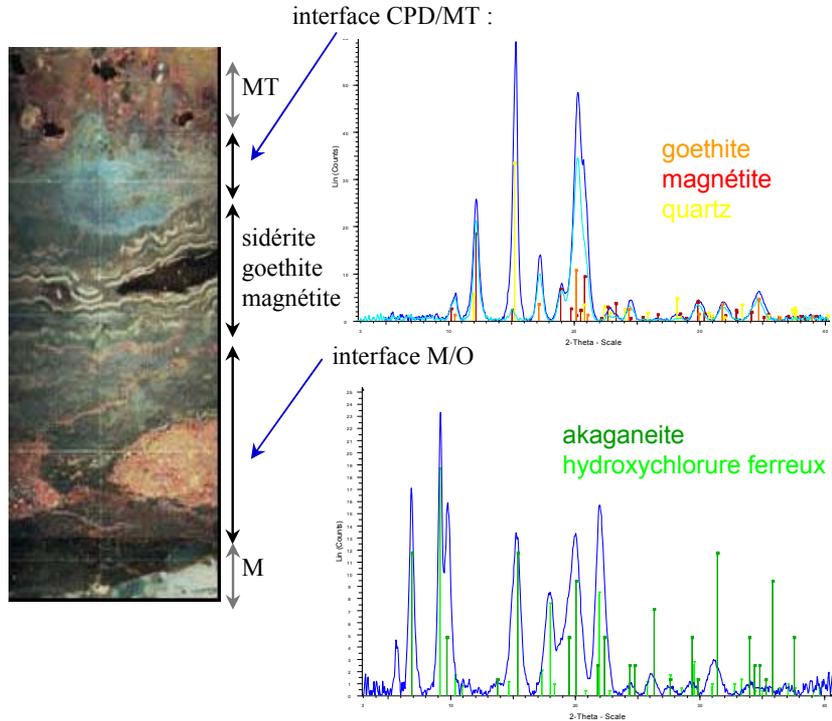
composition de la zone à moindre teneur en chlore :

O : 35.2 %_{mas}
Cl : 8.2 %_{mas}
Fe : 54.8 %_{mas}

composition de la zone à plus forte teneur en chlore :

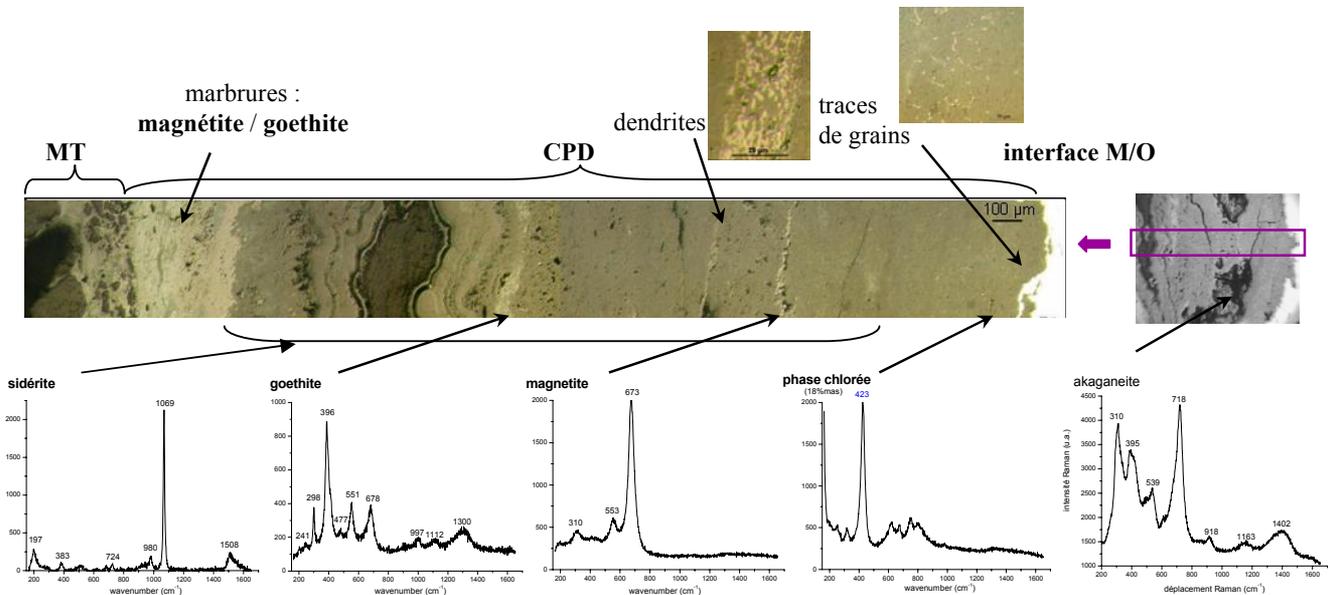
O : 24.5 %_{mas}
Cl : 18.9 %_{mas}
Fe : 56.6 %_{mas}

- analyses structurales : identification des phases par μ XRD



- analyses structurales :

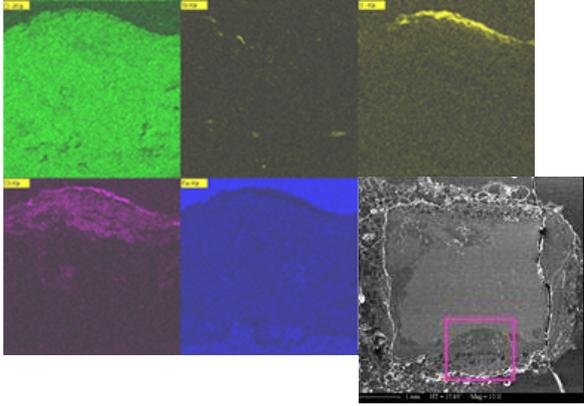
identification des produits de corrosion par μ Raman



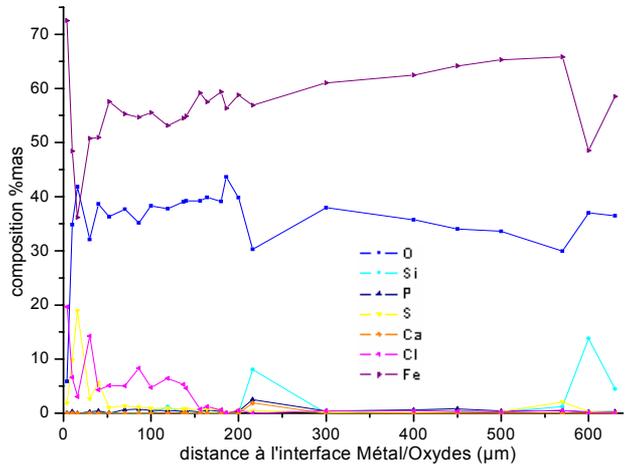
échantillon GL 03 72 y

- analyses élémentaires :

localisation des phases chlorées à l'interface M/O



profil de composition (pointés EPMA)



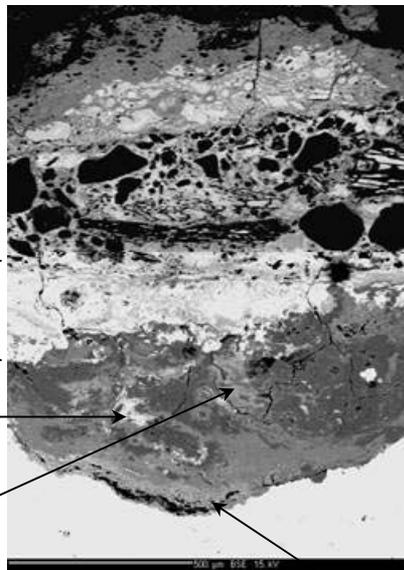
- analyses structurales : identification des phases par μRaman

bande claire d'oxydes située à l'interface CPD/MT : mélange **goethite & magnétite**

composition :
 O : 32.385 %_{mas}
 Fe : 62.75 %_{mas}

liseré et taches de **magnétite**
 O : 30.13 %_{mas}
 Fe : 67.45 %_{mas}

taches de **goethite**
 O : 35.16 %_{mas}
 Fe : 57.63 %_{mas}



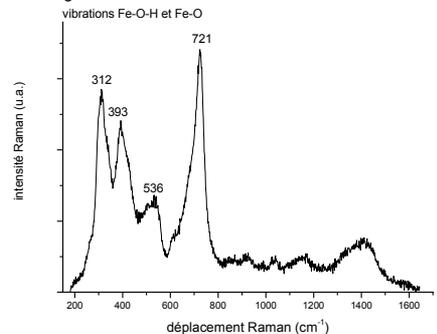
présence d'**akaganeite** à l'interface M/O
 Fe : 55.25 %_{mas}
 Cl : 4.22 %_{mas}
 O : 32.44 %_{mas}

Milieu Transformé :
goethite & quartz

phase sombre de l'interface M/O jusqu'à la bande claire : **sidérite**
 deux compositions proches selon les nuances :

phase '+sombre' / phase '- sombre'
 O : 34.5 %_{mas} O : 34.06 %_{mas}
 Fe : 46.34 %_{mas} Fe : 52.42 %_{mas}

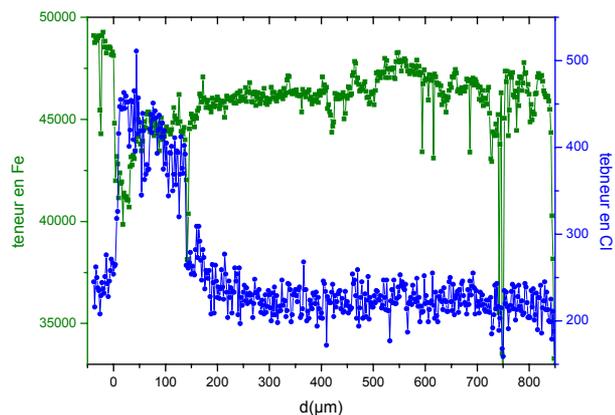
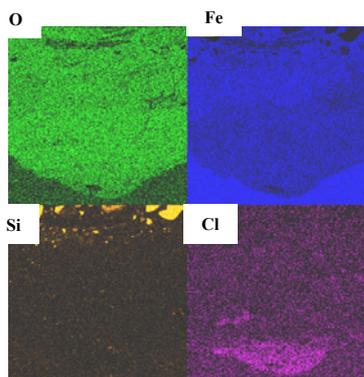
akaganeite



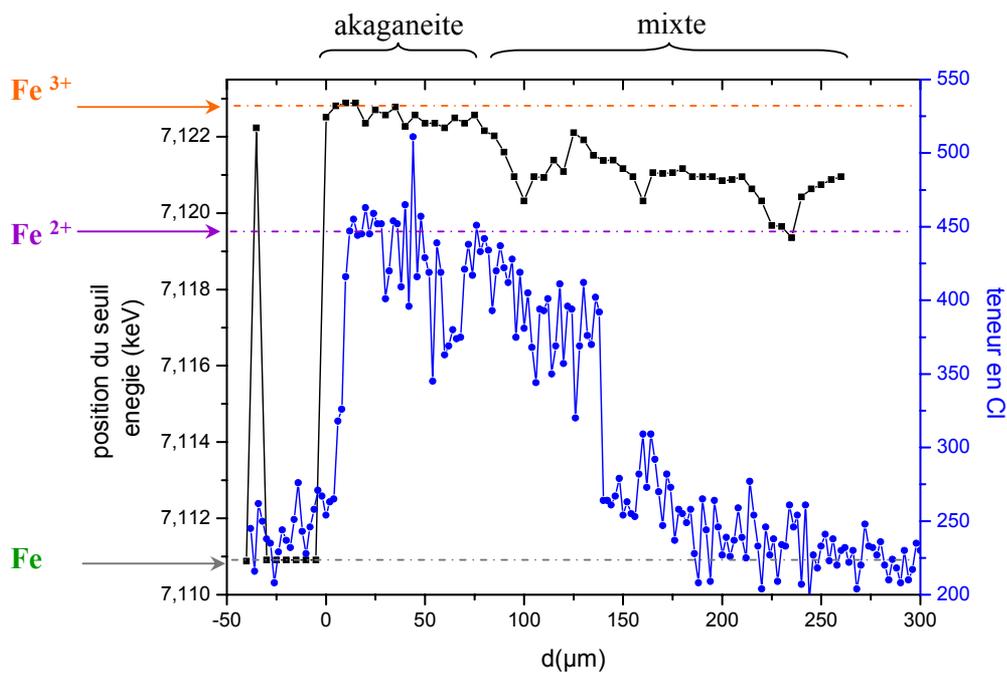
échantillon GL 03 72- μ XANES au seuil K du fer

cartographie MEB-EDS

profil de fluorescence X

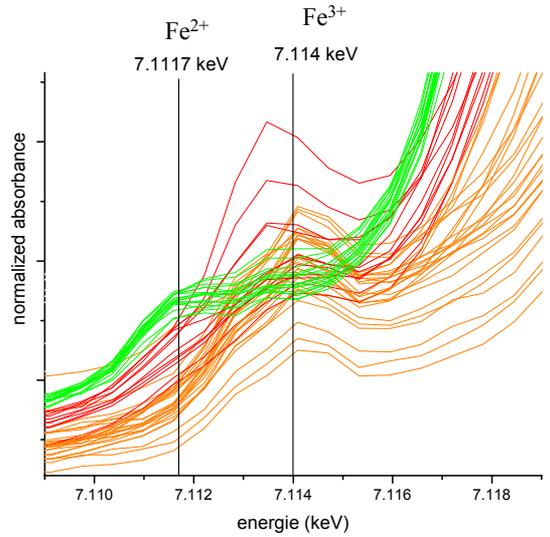
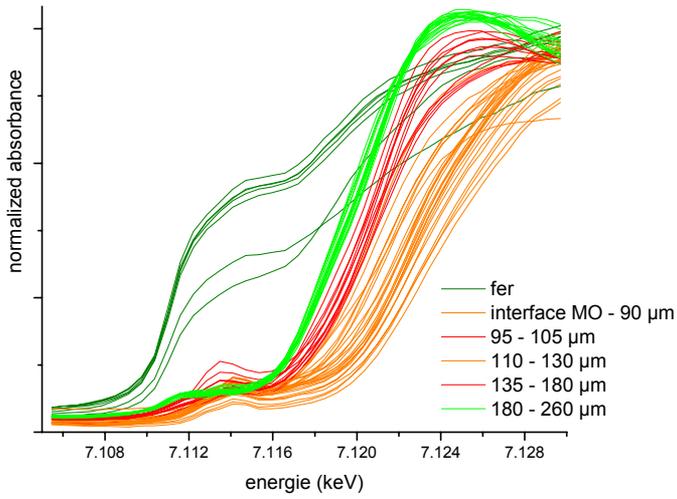


corrélation entre le taux de chlore et l'état d'oxydation du fer (position du seuil en énergie)



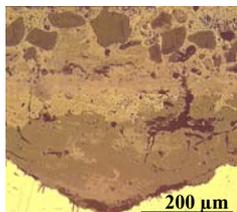
échantillon GL 03 72

- μ XANES au seuil K du fer : étude du pré seuil

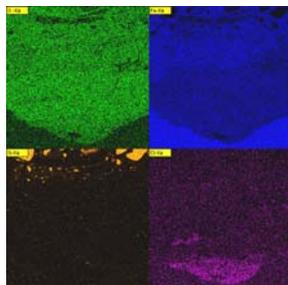


échantillon GL0372 y- μ XANES au seuil K du chlore

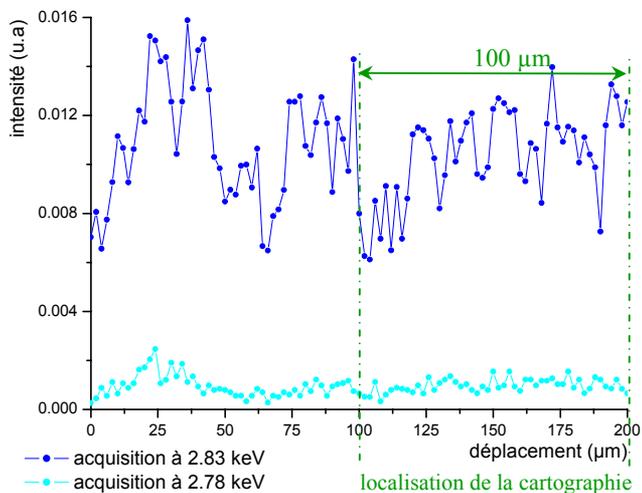
MO



EDS



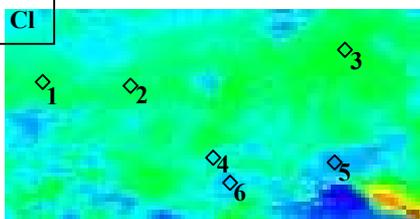
profil de fluorescence



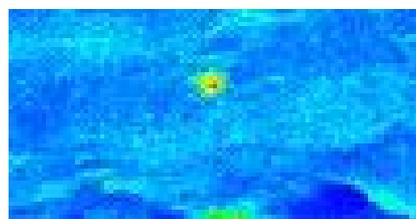
cartographie

100 x 50 μm^2

Cl

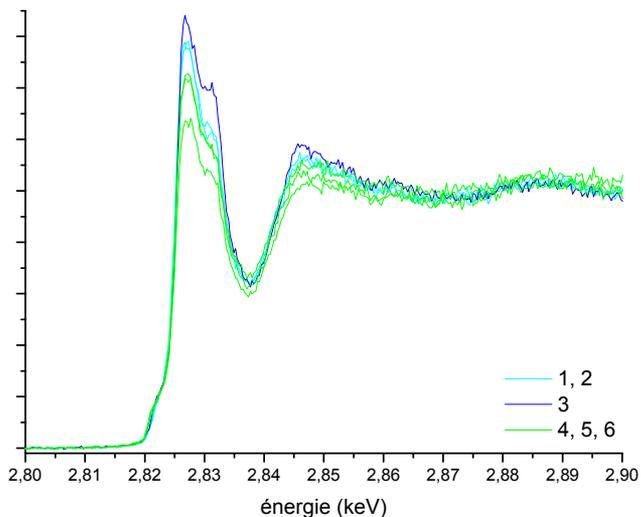


2.83 keV

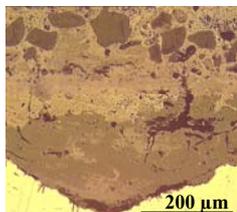
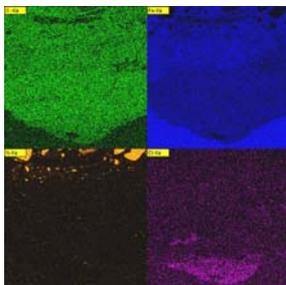
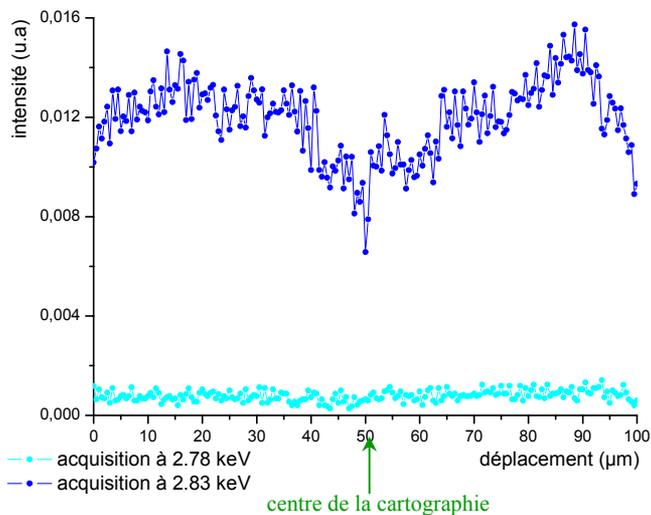
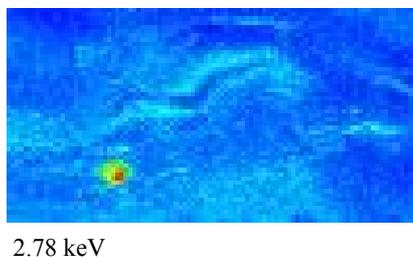
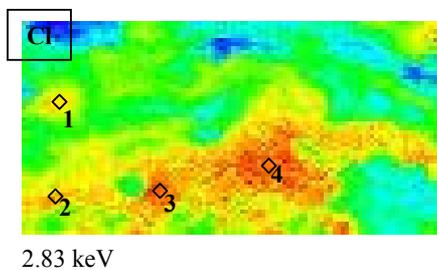
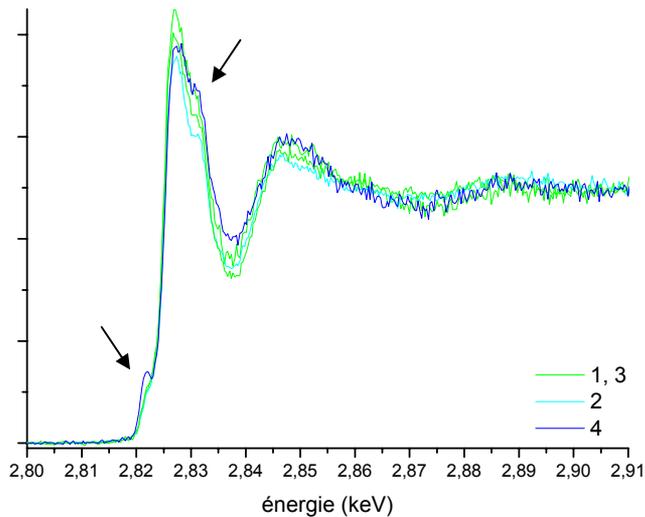


2.78 keV

spectres XANES

observations :

- très légères variations au pré seuil
- pas de variation de la forme du seuil
- 2 pics d'absorption visibles comme pour l'akaganeite synthétisée

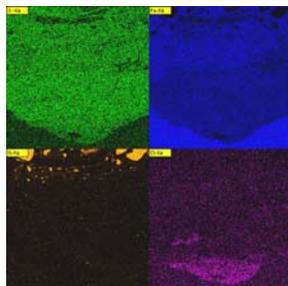
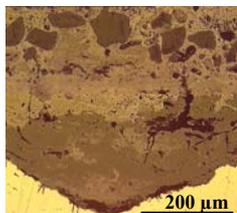
échantillon GL0372y**- μ XANES au seuil K du chlore****MO****EDS****profil de fluorescence****cartographie**100 x 50 μm^2 **spectres XANES****observations :**

- variations au pré seuil : pré seuil du point 4 très marqué par rapport aux autres points

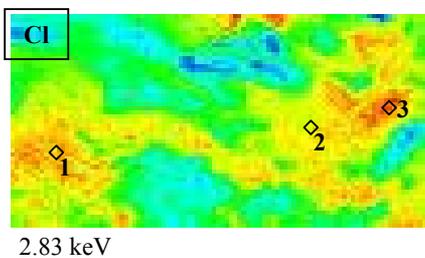
échantillon GL0372y- μ XANES au seuil K du chlore

MO

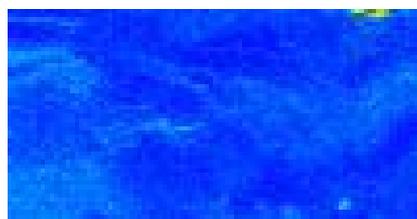
EDS



cartographie

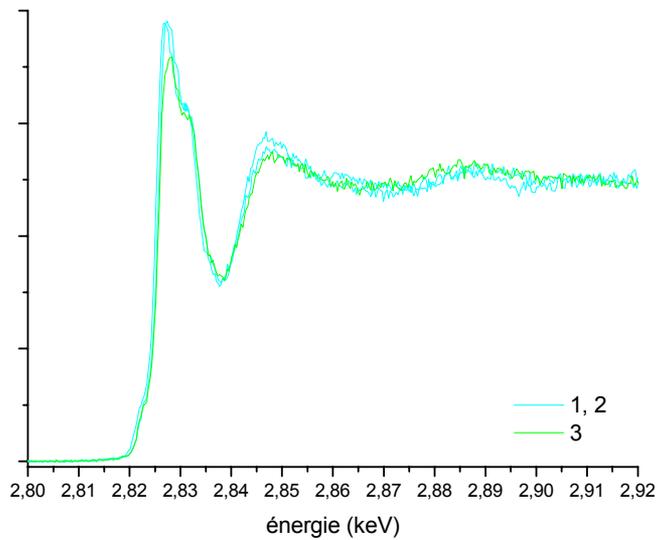
100 x 50 μm^2 

2.83 keV



2.78 keV

spectres XANES

observations :

-pas de variations au pré seuil

objet GL 03 76 (us 528)

- **identité** : clou du site de Glinet prélevé en juillet 2003 dans la fosse de la roue hydraulique

découpe de l'échantillon



tête du clou :
échantillon GL 03 76 x

tranche du clou :
échantillon GL 03 76 y



1 cm



0,5 cm

- **mesures d'épaisseurs des produits de corrosion** :

GL 03 76 x

CPD : 100 μm à 380 μm ; moyenne 211 μm

CPD + MT : 1.42 mm

GL 03 76 y

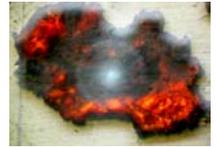
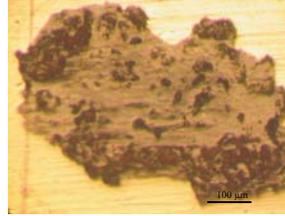
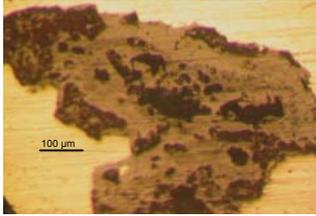
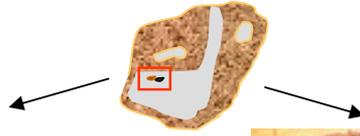
CPD : 350 μm à 860 μm ; moyenne 588 μm

CPD + MT : 930 à 1280 μm ; moyenne 1162 μm

échantillon GL 03 76 x

- analyses élémentaires :

particularité de l'échantillon : les phases chlorurées sont seulement présentes autour des inclusions

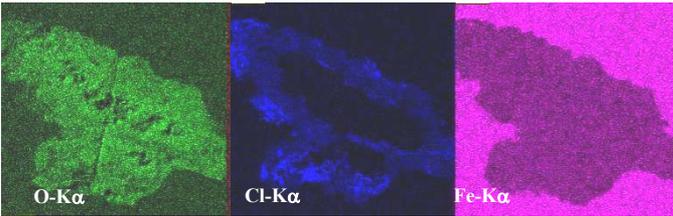


MO

MO en lumière polarisée

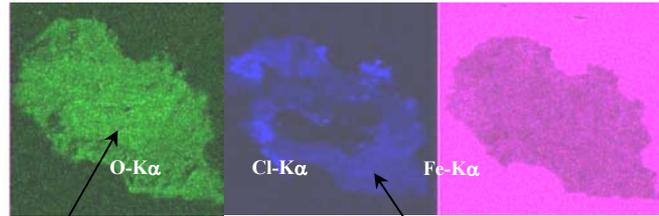
MO

MO en lumière polarisée



composition de la phase chlorurée:

Cl 9 %_{mas}
O 15 %_{mas}
Fe 76 %_{mas}

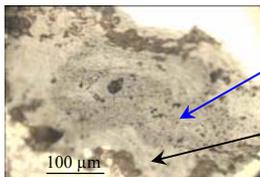


O 26 %_{mas}
Cl 2 %_{mas}
Fe 69 %_{mas}
+ traces P, S

composition de la phase chlorurée:

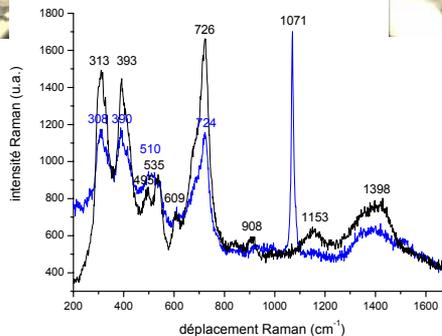
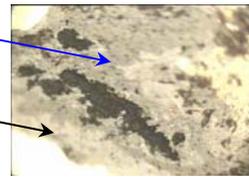
O 18 %_{mas}
Cl 12 %_{mas}
Fe 69 %_{mas}

- analyses structurales : identification des phases par μ Raman



akaganeite + siderite

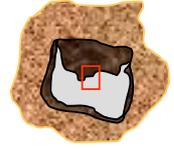
akaganeite



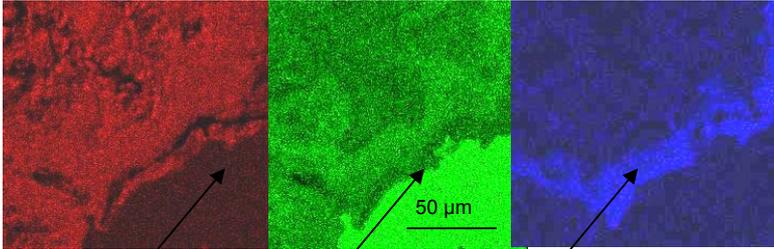
échantillon GL 03 76 y

- analyses élémentaires :

observation de phase chlorée à l'interface M/O



composition de la phase chlorurée située à l'interface :

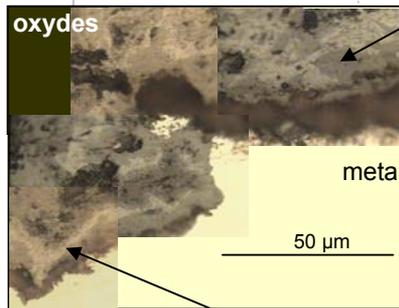
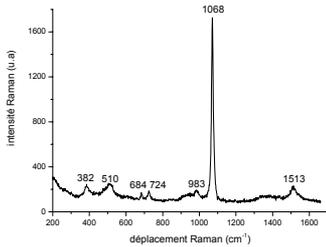


O : 30% mas Fe : 60% mas Cl : 10% mas

- analyses structurales : identification des produits de corrosion par μ Raman

CPD

phase majoritaire : **sidérite**

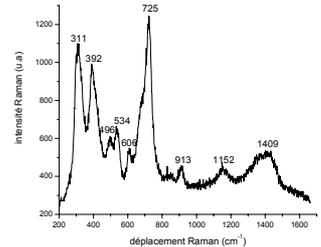


particularité : pores entourés de **goethite** et d'un liseré de **magnétite**



interface M/O

taches d'**akaganéite** à l'interface



liseré clair de **magnétite**

objet GL 03 84 (us 528)

- **identité** : clou du site de Glinet, collecté en juillet 2003 dans la fosse de la roue hydraulique, dans un sol enduré

découpe de l'échantillon



GL 03 84 x



GL 03 84 y



- **mesure d'épaisseurs des produits de corrosion** :

GL 03 84 x

CPD + MT : 0.120 mm à 1.820
moyenne 1.090 mm

GL 03 84 y

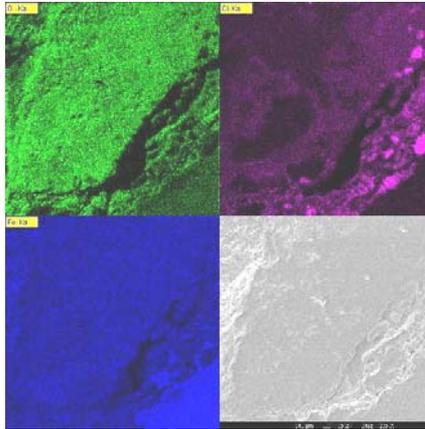
CPD + MT : 0.130 mm à 0.660
moyenne 0.400 mm

échantillon GL 03 84 x

- analyses élémentaires :

composition de la phase chlorurée :

- 32.65 %mas
- Cl 8.69 %mas
- Fe 58.66 %mas



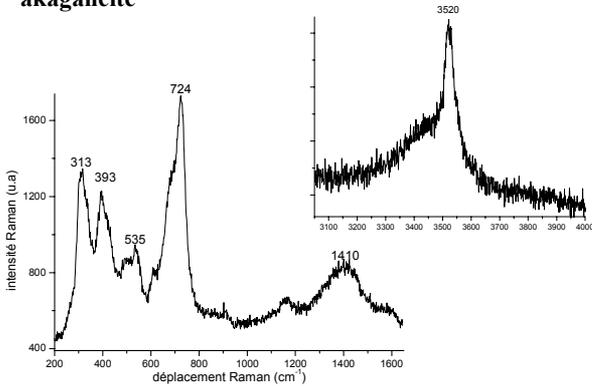
à l'interface :
reprises de corrosion

-analyses structurales :

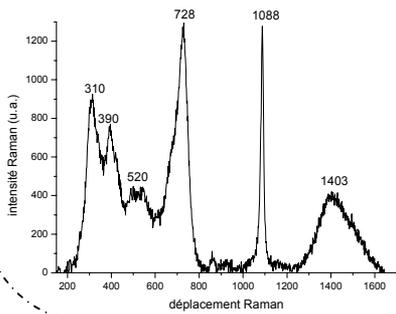
identification de la phase chlorurée et des phases constituant les CPD

μRaman

akaganéite

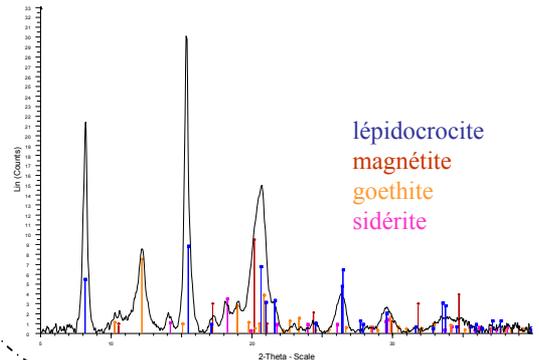
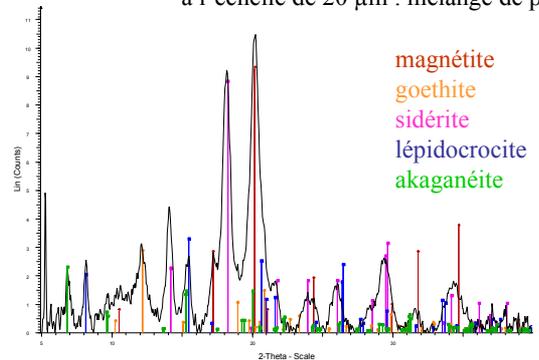


CPD mélange akaganéite / sidérite:



μDRX

à l'échelle de 20 μm : mélange de phases



objet GL 03 86 (us 801 Q23)

- **identité** : clou issu du site de Glinet, prélevé dans le massif du haut fourneau, près du mur nord ouest en juillet 2003

découpe de l'échantillon



GL 03 86 x



1 cm

GL 03 86 y



1 cm

- **métallographie** :

selon E. Vega

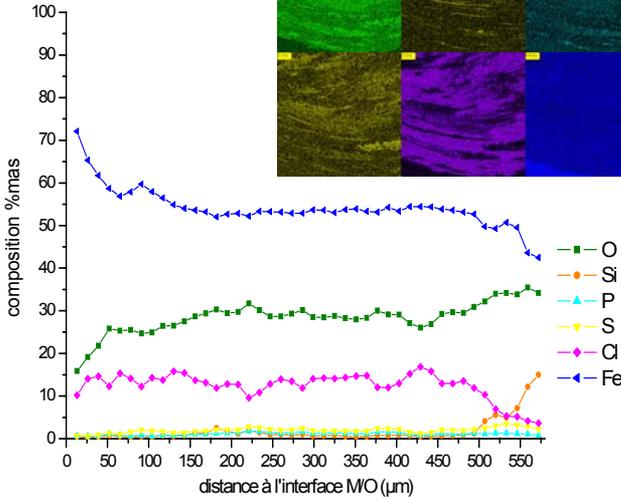
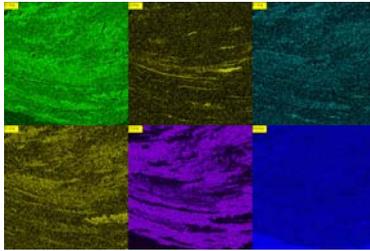
C: 0,02 %mas

fer

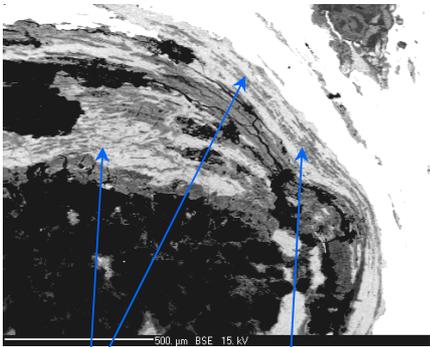
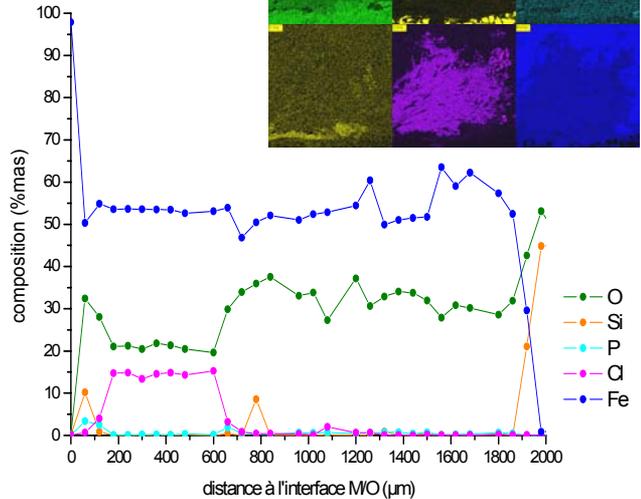
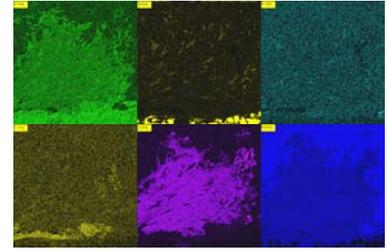
échantillon GL 03 86 x

- analyses élémentaires :

profil moyenné (EDS)



profil pointé (EPMA)

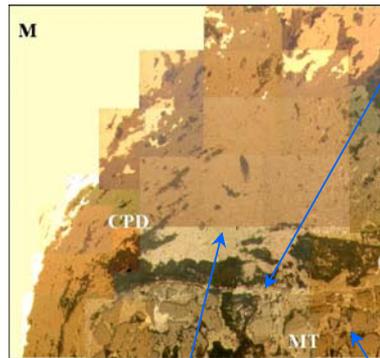


phase claire
 O : 23.005 %mas
 Cl : 13.102 %mas
 Fe : 54.797 %mas

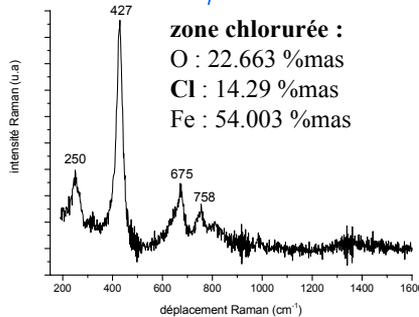
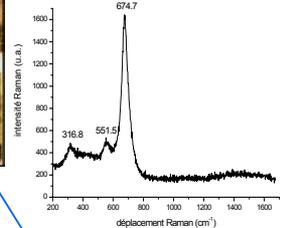
taches foncées
 O : 25.67 %mas
 Si : 2.8 %mas
 P : 1.29 %mas
 Cl : 2.69 %mas
 Fe : 55.23 %mas

- analyses structurales :

identification de phases par μ Raman



taches dans CPD +
 interface CPD/MT :
 liseré blanc de **magnétite**
 O : 25.38 %mas
 Fe : 66.81



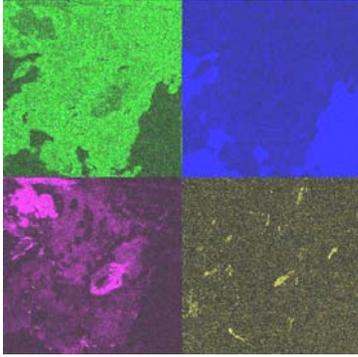
zone chlorurée :
 O : 22.663 %mas
 Cl : 14.29 %mas
 Fe : 54.003 %mas

MT :
 O : 34.71 %mas
 Fe : 54.6 %mas
 + grains de quartz

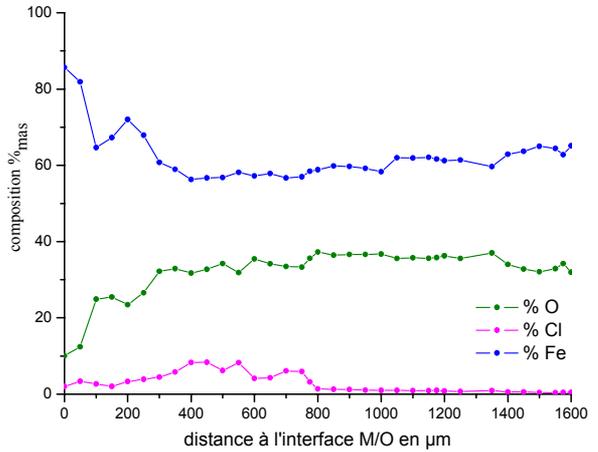
échantillon GL 03 86 y

- analyses élémentaires :

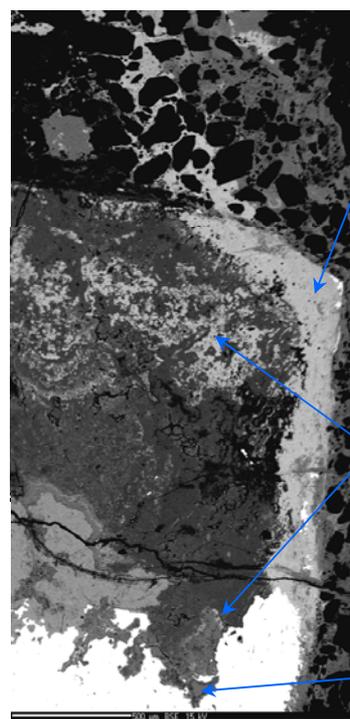
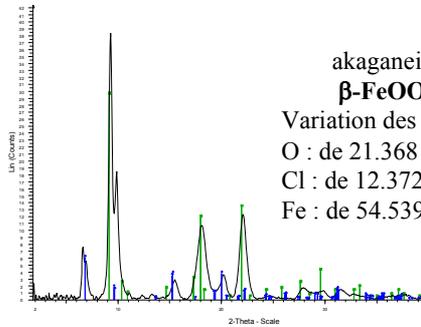
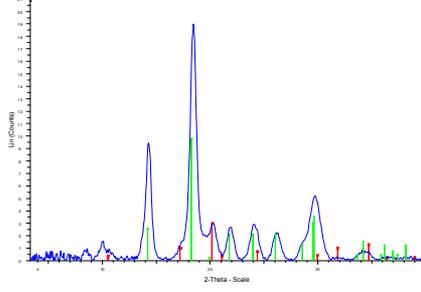
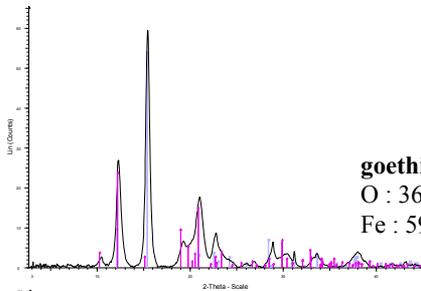
répartition des zones chlorurées à l'interface M/O



profil moyenné (EDS)



- analyses structurales : identification des phases par µDRX



marbrures :
magnétite , goethite
 Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$

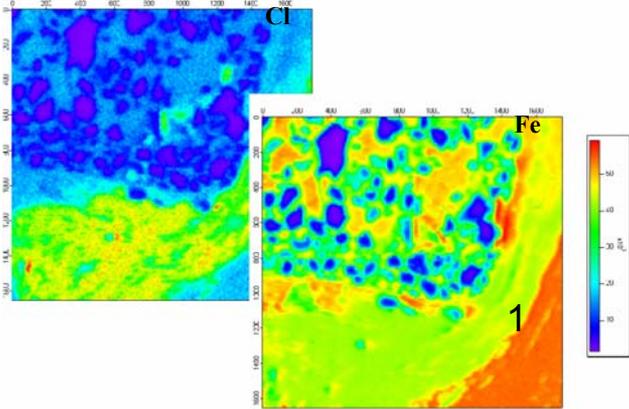
taches
Magnétite
O : 27.861 %mas
Fe : 69.110 %mas

O : 31.012 %mas
Si : 11.769 %mas
P : 1.612 %mas
Ca : 3.015 %mas
Fe : 48.591 %mas

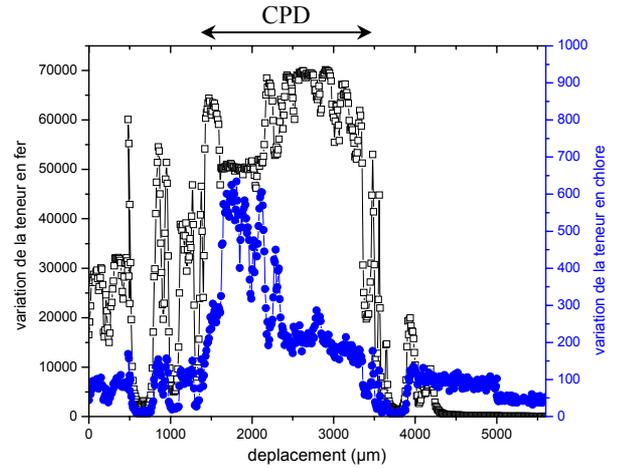
échantillon GL0386 x

- μ XANES au seuil K du fer

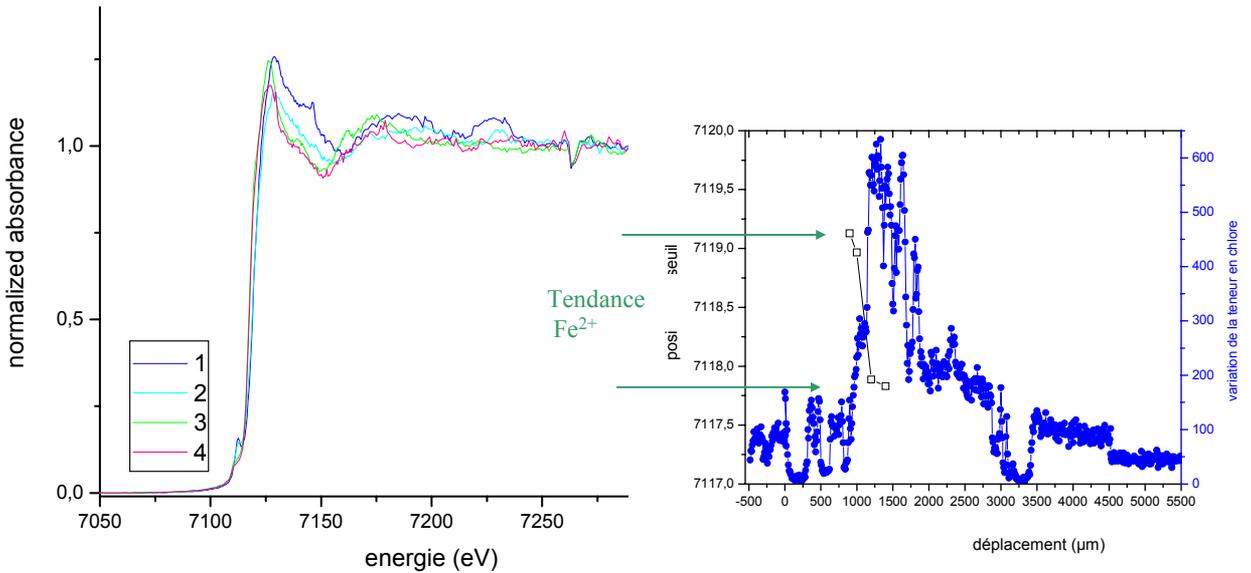
cartographie



profil de fluorescence



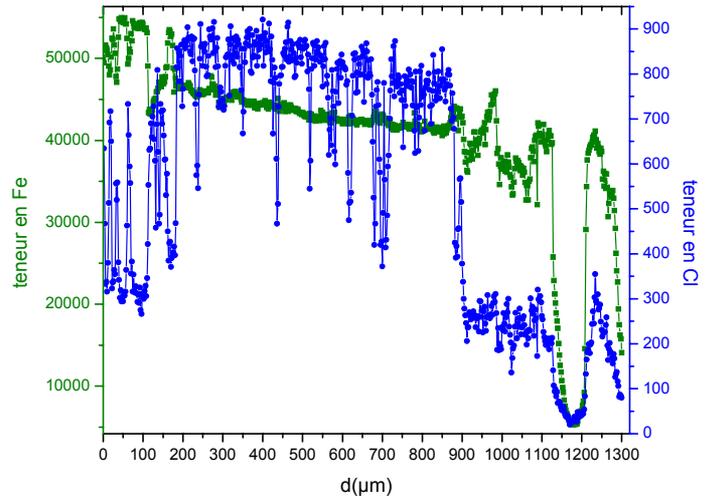
- corrélation entre le taux de chlore et l'état d'oxydation du fer (position du seuil en énergie)



échantillon GL 03 86 x

- μ XANES au seuil K du fer

profil de fluorescence X (zone 1)

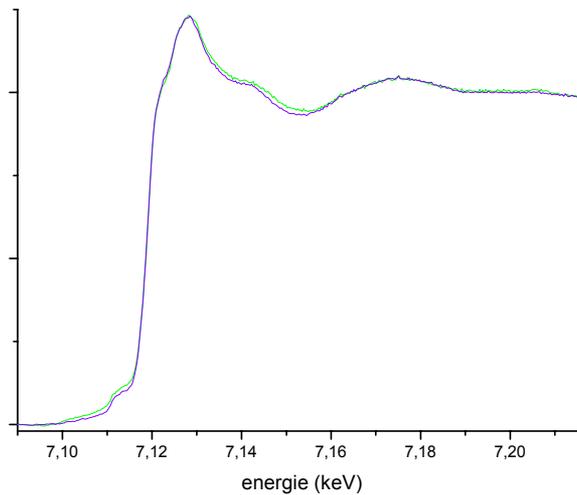


- corrélation entre le taux de chlore et la position du seuil en énergie

point 1 à 350 μm

point 2 à 800 μm

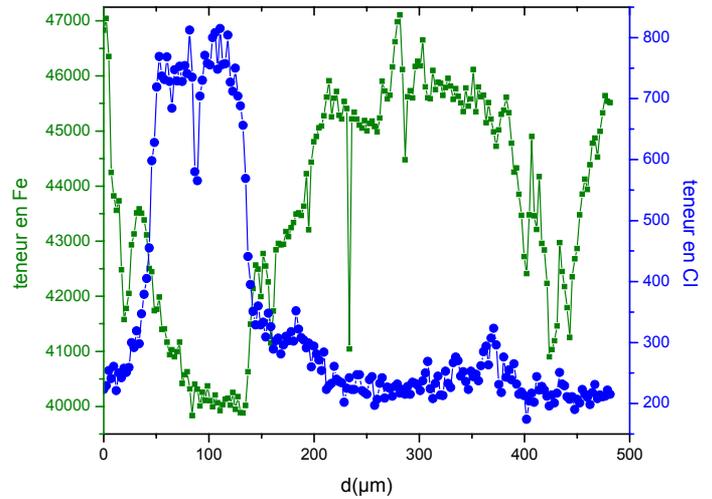
seuil à 7.119 keV : Fe^{2+}



échantillon GL 03 86 x

- μ XANES au seuil K du fer

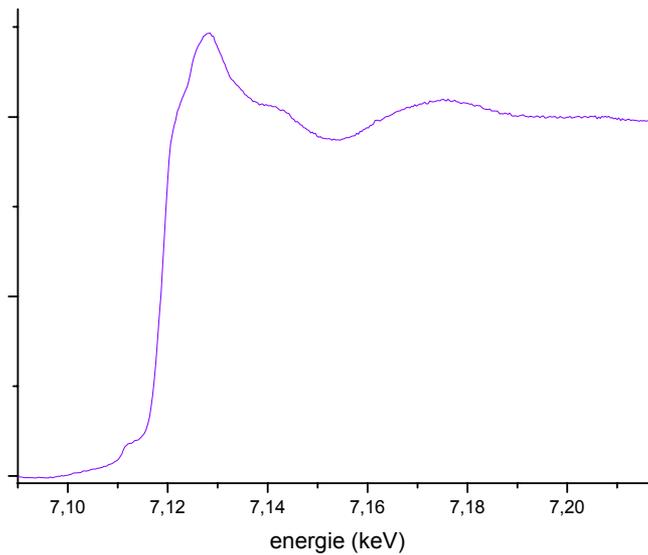
profil de fluorescence X (zone 2)



- corrélation entre le taux de chlore et la position du seuil en énergie

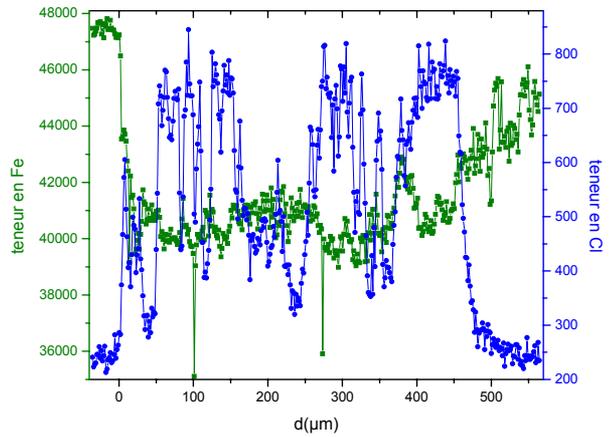
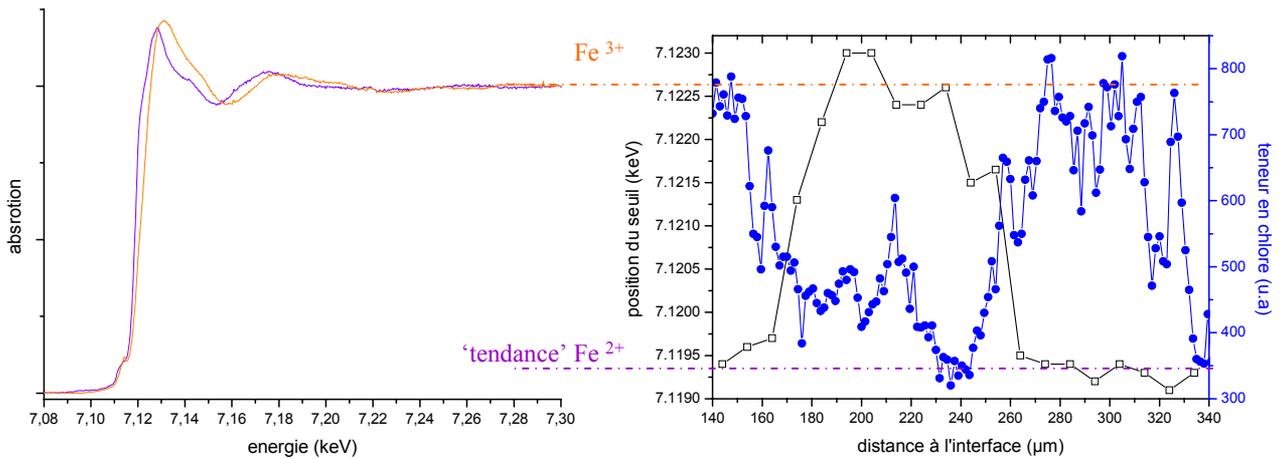
point à 110 μm

seuil à 7.119 keV : Fe^{2+}



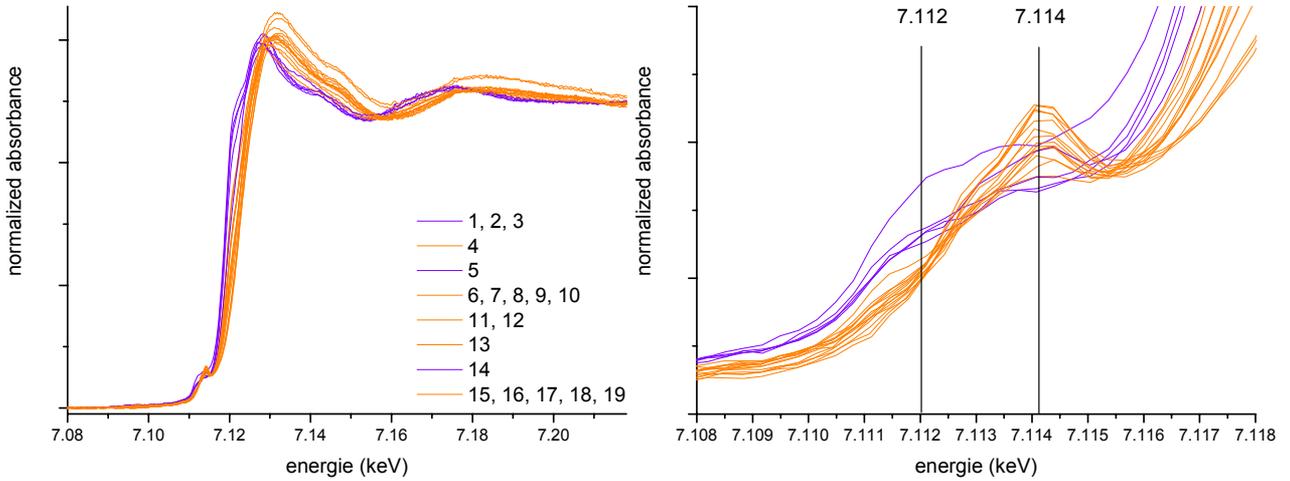
échantillon GL 03 86 x**- μ XANES au seuil K du fer**

profil de fluorescence X

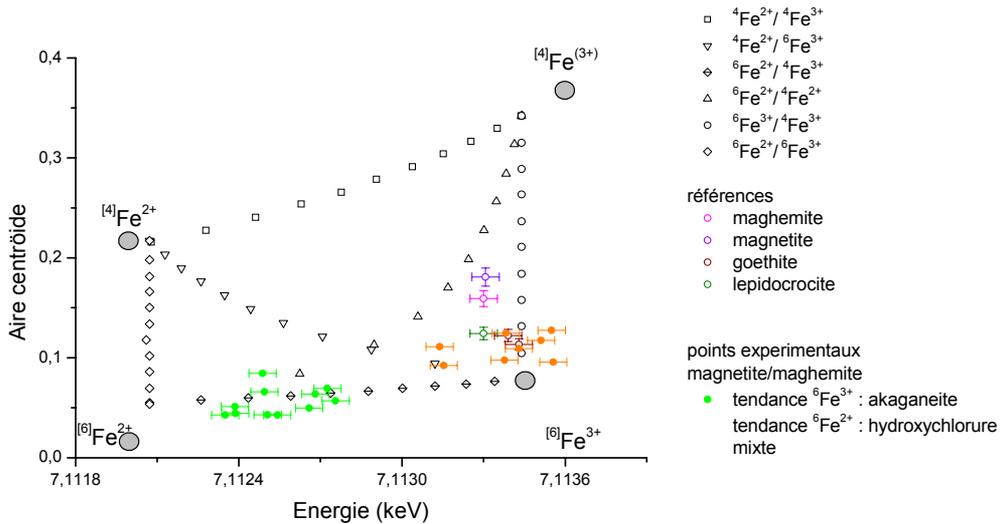
**- corrélation entre le taux de chlore et la position du seuil en énergie**

échantillon GL 03 86 x

- μ XANES au seuil K du fer : étude du pré seuil



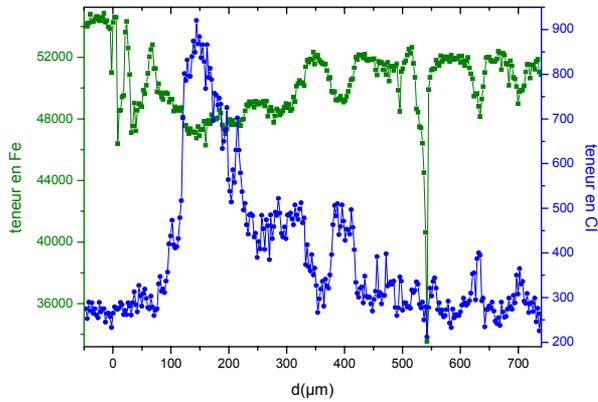
- détermination de la coordination du fer – centroids des contributions au pré seuil



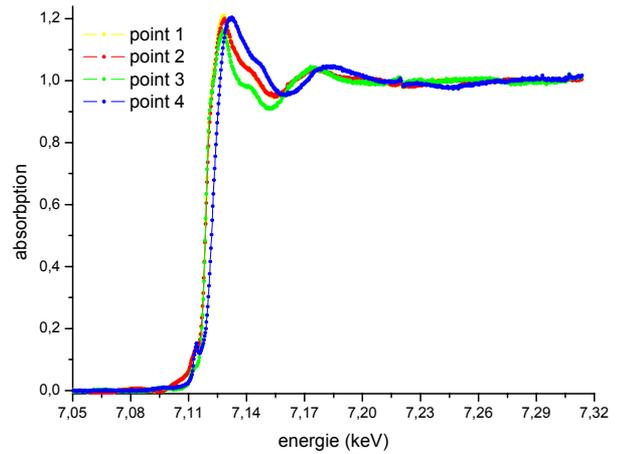
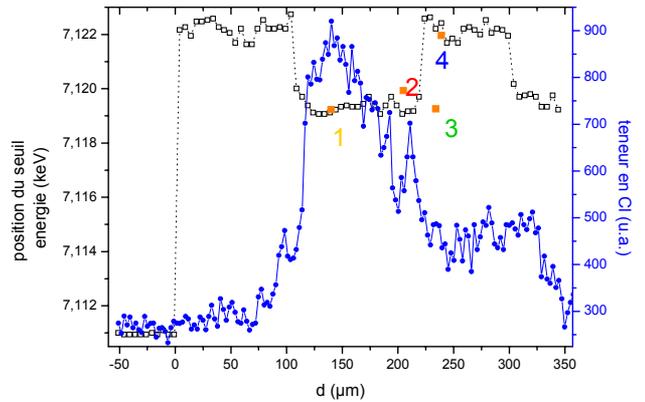
échantillon GL 03 86 y

- μ XANES au seuil K du fer

profil de fluorescence X

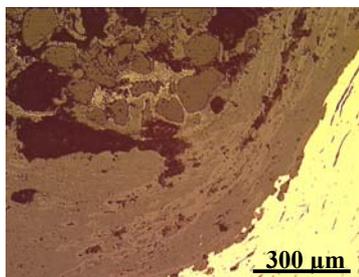


corrélation entre le taux de chlore et la position du seuil en énergie

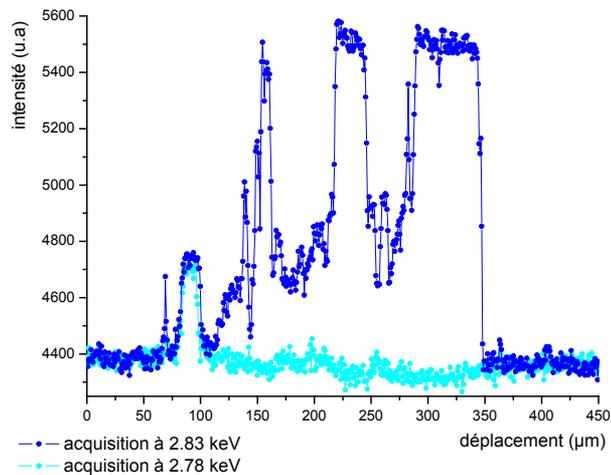


échantillon GL0386 x- μ XANES au seuil K du chlore

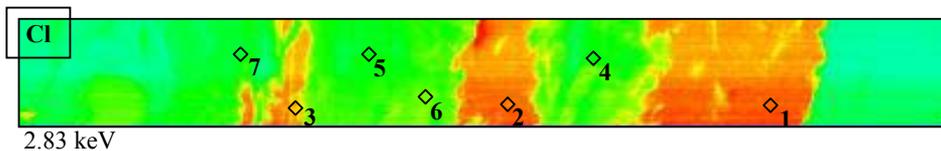
MO.



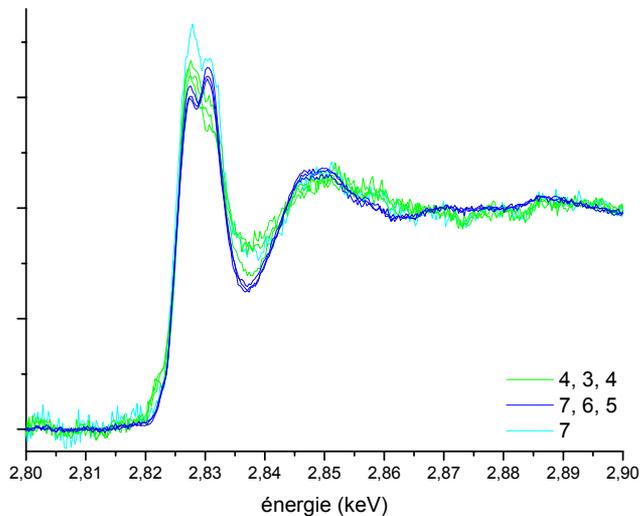
profil de fluorescence



cartographie



spectres XANES

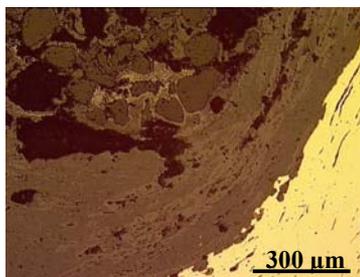
observations :

- variations du pré seuil qui est plus marqué pour les points situés sur les zones à moindre teneur en chlore
- variations de la forme du seuil

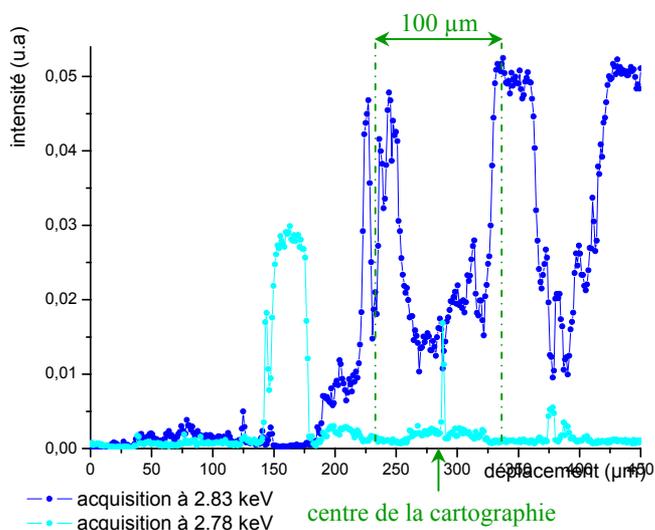
échantillon GL0386 x

- μ XANES au seuil K du chlore

MO.

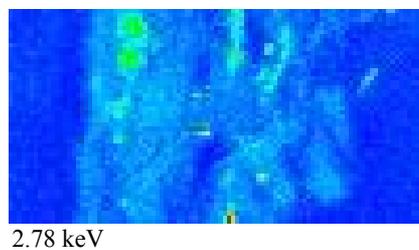
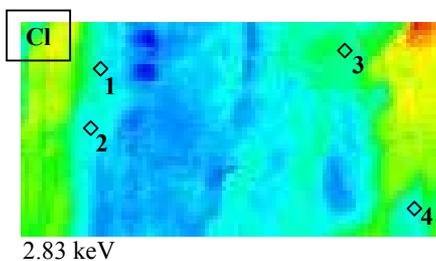


profil de fluorescence

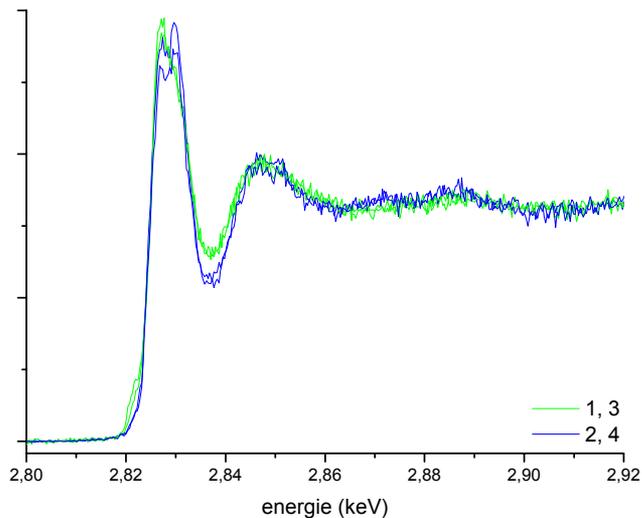


cartographie

100 x 50 μm²



spectres XANES



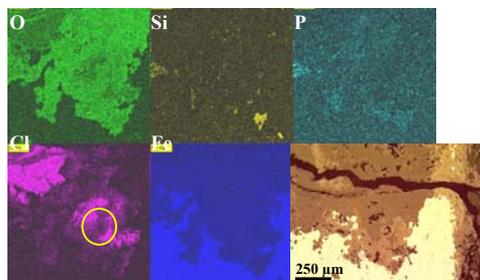
observations :

- variations du pré seuil qui est plus marqué pour les points 1 et 3
- variations de la forme du seuil 'double pic' pour les points 2 et 4
- variations des oscillations XANES

échantillon GL0386 y

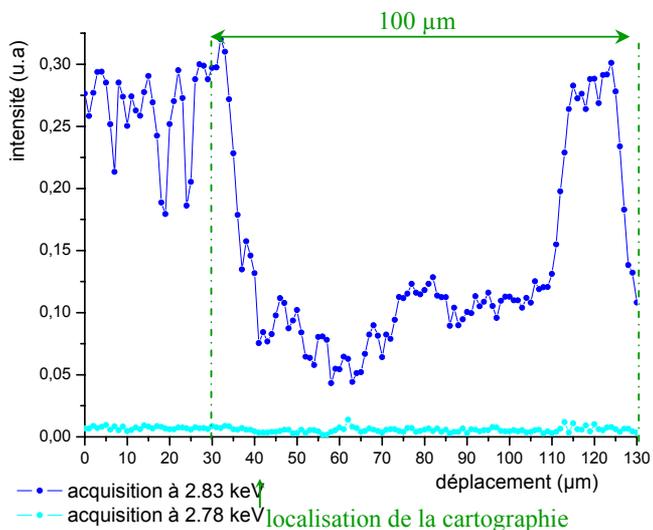
- μ XANES au seuil K du chlore

MO - EDS



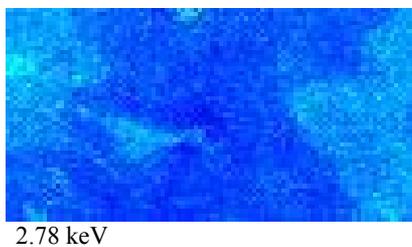
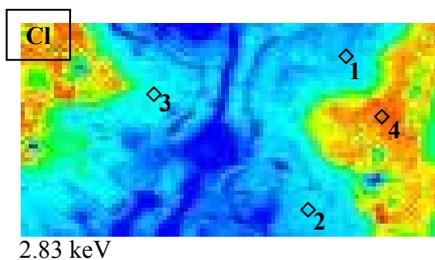
teneurs des zones chlorurées :

profil de fluorescence

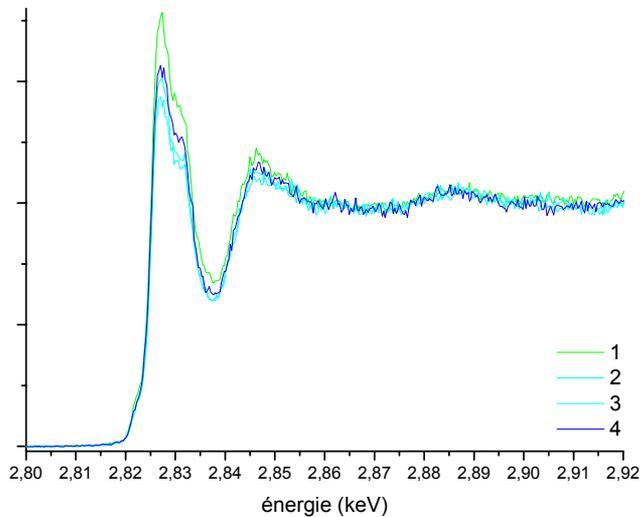


cartographie

100 x 50 μm^2



spectres XANES



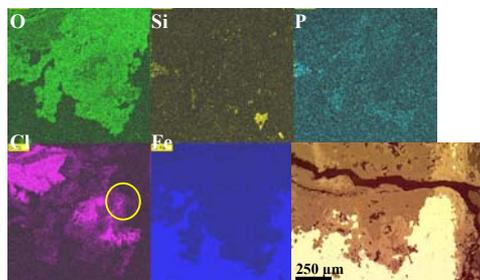
observations :

- pas de variations du pré seuil
- variations sur l'amplitude du seuil mais pas sur la forme
- pas de variations sur les oscillations XANES

échantillon GL0386 y

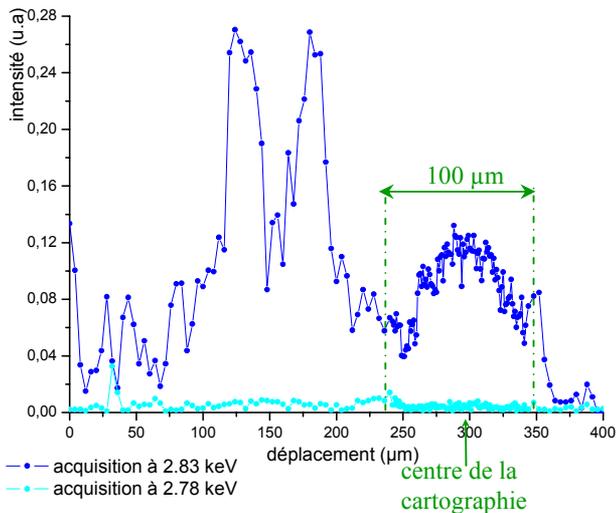
- μ XANES au seuil K du chlore

MO - EDS



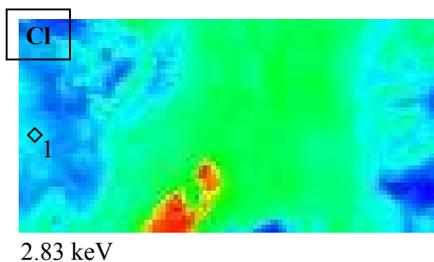
teneurs des zones chlorurées :

profil de fluorescence



cartographie

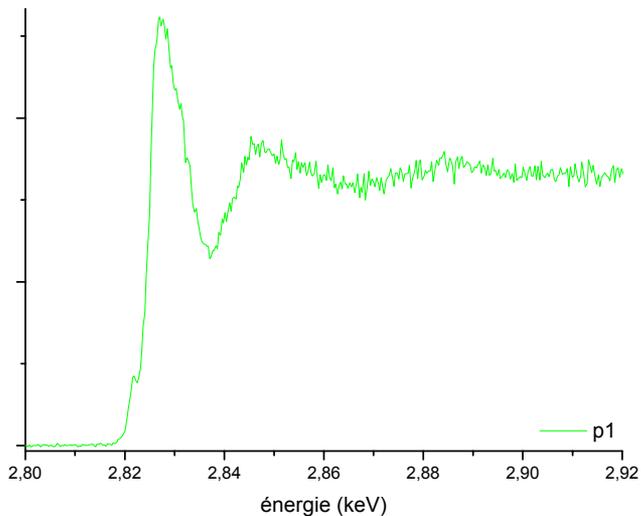
100 x 50 μm^2



2.83 keV



2.78 keV



observations :

- pré seuil très marqué

objet GL 03 88 (US 902)

- identité : plaquette prélevée dans le sol côté affinerie en juillet 2003

découpe de l'échantillon



face observée:



échantillon GL 03 88

- analyses élémentaires :

zones chlorurées

- zone la moins intense

○ 39.1%_{mas}
 Cl 1.1%_{mas}
 Fe 57.4%_{mas}

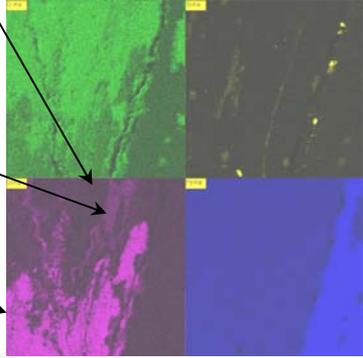
- zone intermédiaire

○ 36.3%_{mas}
 Cl 6.2%_{mas}
 Fe 55.6%_{mas}

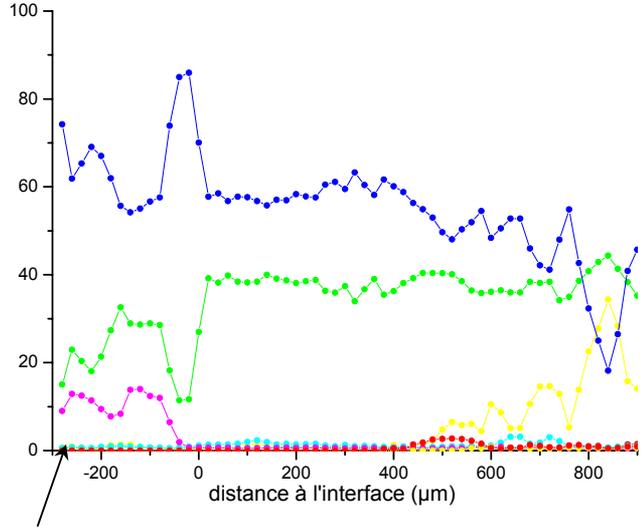
-zone la plus intense
 (la plus forte):

○ 23.3%_{mas}
 Cl 19.4%_{mas}
 Fe 57,31%_{mas}

! + traces de : Si, P, S

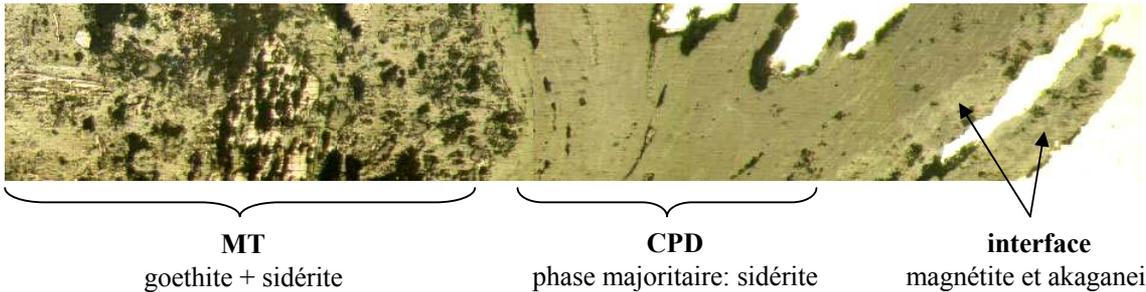
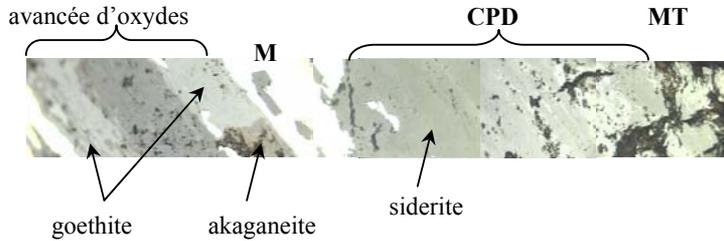
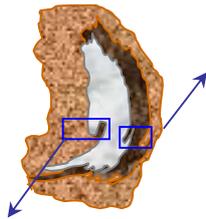


profil de composition moyennée (EDS)



- analyses structurales :

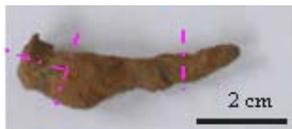
identification des phases constituant les CPD



objet GL 04 16 (US 920)

- identité : clou prélevé sur le site de Glinet en juillet 2004

découpe de l'échantillon



GL 04 16 x



GL 04 16 y



- mesures d'épaisseurs des produits de corrosion :

GL 04 16 x

CPD : 0,5 à 1 mm

CPD + MT : de 1 à 3 mm

GL 04 16 y

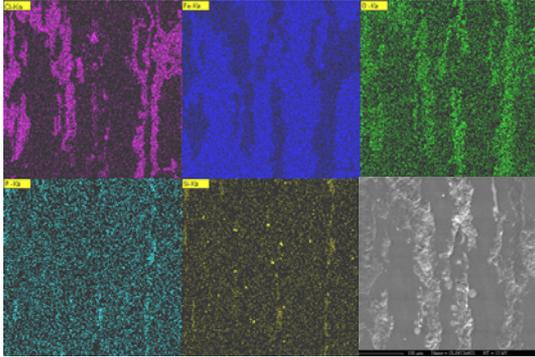
CPD : 0,5 à 1 mm

CPD+MT : de 500 μ m à 2 mm

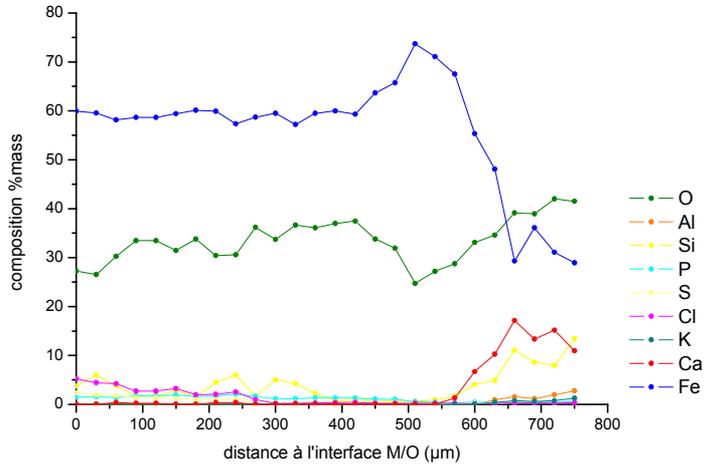
échantillon GL 0416 x

- analyses élémentaires :

zones chlorurées aux abords des inclusions (EDS)

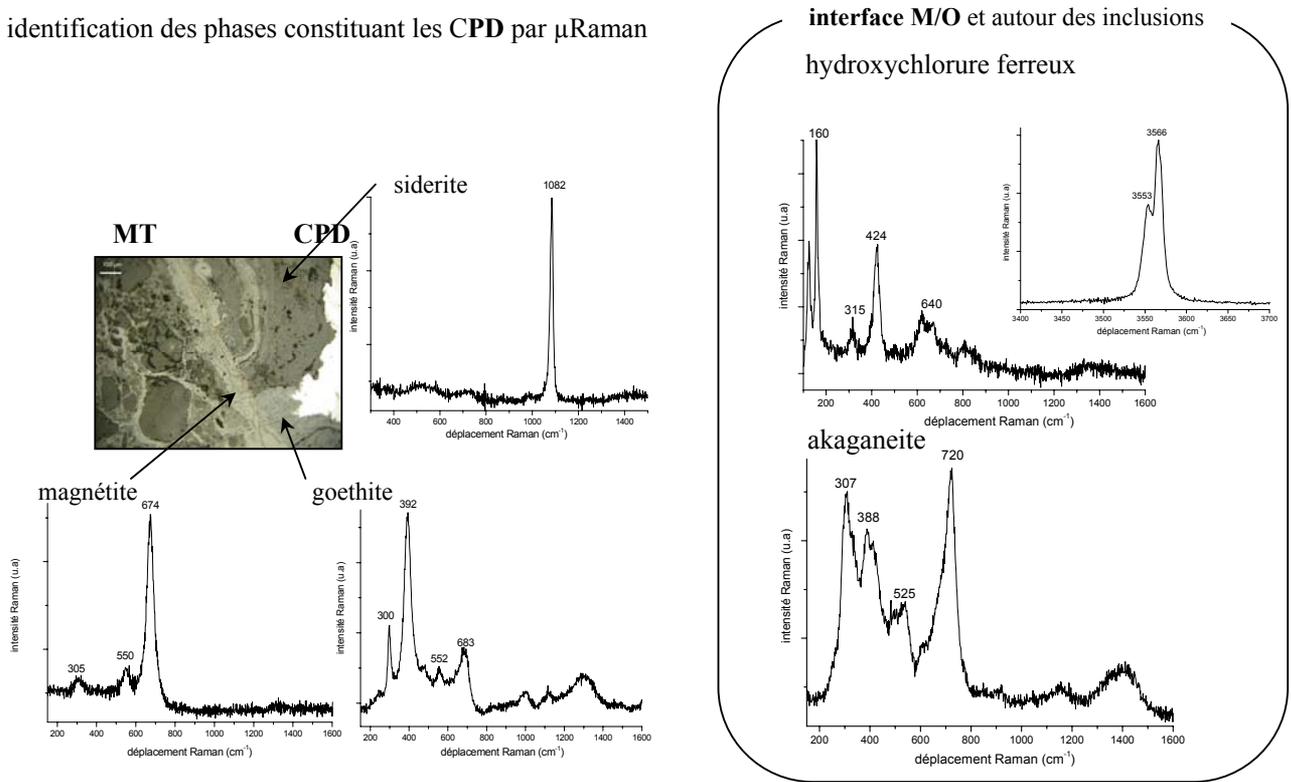


profil de composition moyenné dans les CPD



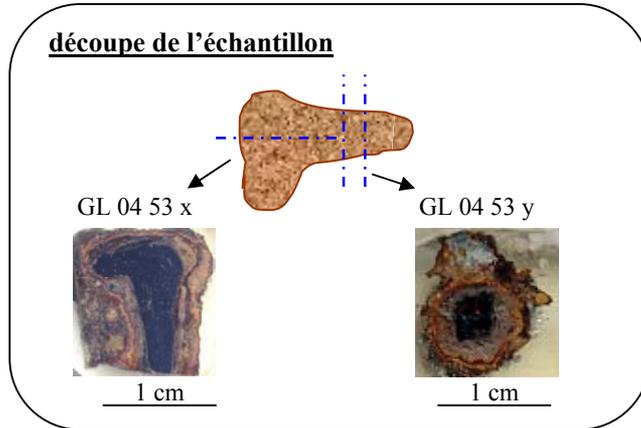
- analyses structurales :

identification des phases constituant les CPD par μ Raman



objet GL 04 53 (US 935)

- **identité** : clou issu du site de Glinet, mis à jour en juillet 2004



- **mesures d'épaisseurs des produits de corrosion** :

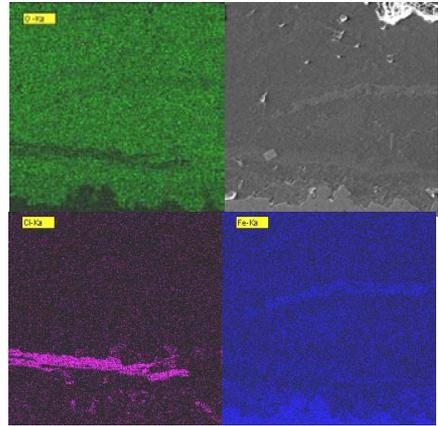
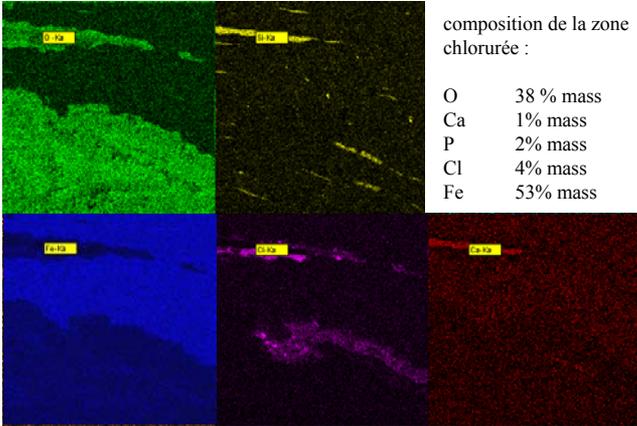
CPD : 0.2 à 1 mm

CPD + MT : 1 à 2 mm

échantillon GL 04 53 x

- analyses élémentaires :

présence d'une zone chlorurée autour des inclusions et à l'interface M/O

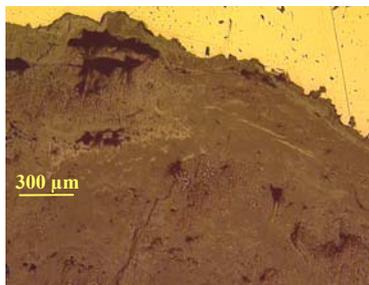


- analyses structurales :

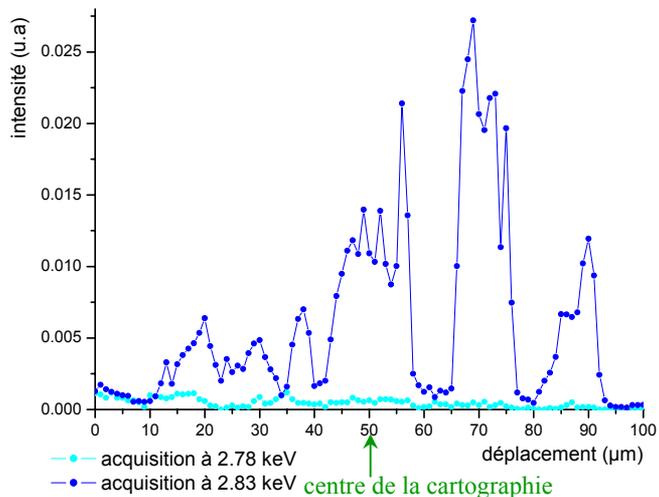
échantillon GL0453 y

- μ XANES au seuil K du chlore

M.O.

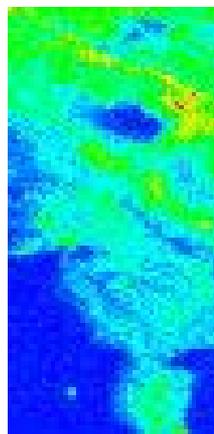
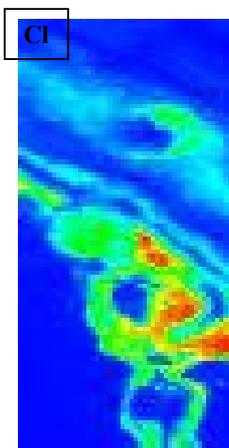


profil de fluorescence



cartographie

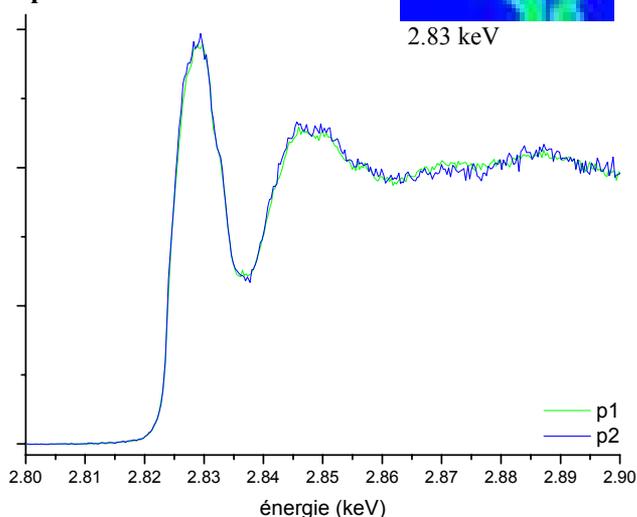
50 x 100 μm^2



2.83 keV

2.78 keV

spectres XANES



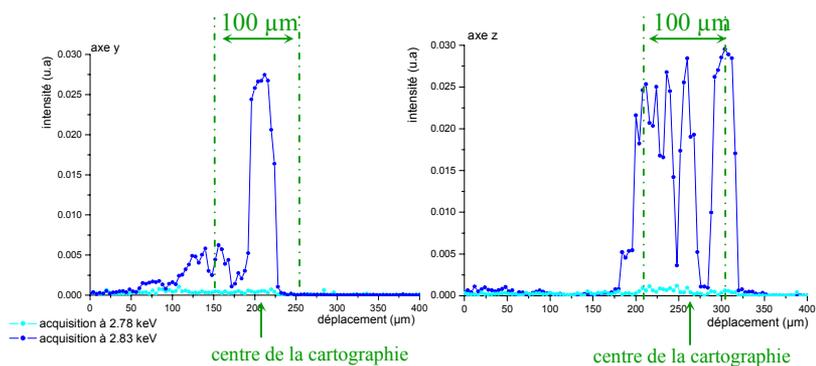
observations : spectres identiques

- pas de variations au pré seuil
- pas de variation de la forme du seuil
- pas de variations d'amplitude des oscillations XANES

échantillon GL0453 y

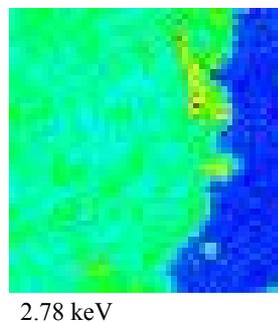
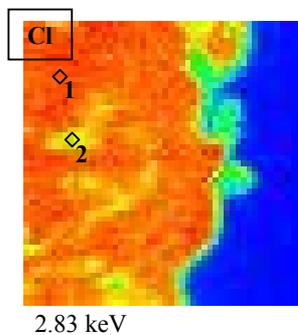
- μ XANES au seuil K du chlore

profil de fluorescence

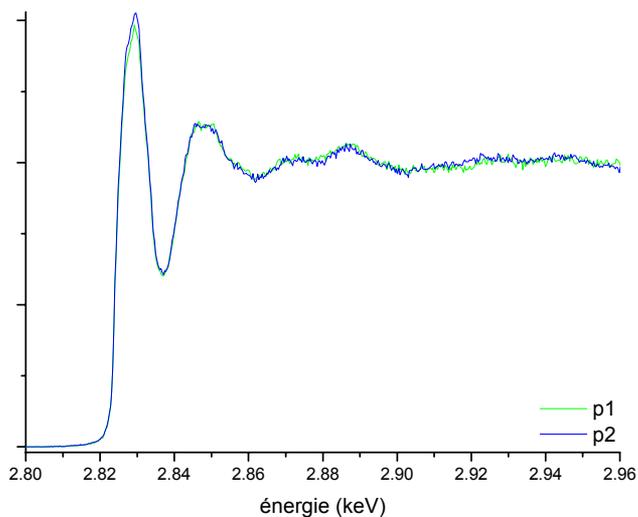


cartographie

50 x 50 μm^2



spectres XANES



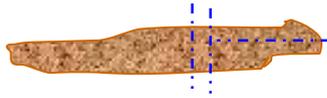
observations : spectres identiques

- pas de variations au pré seuil
- pas de variation de la forme du seuil
- pas de variations d'amplitude des oscillations XANES

objet GL 04 69 (US 940)

- identité : objet issu du site de Glinet, prélevé en juillet 2004

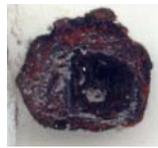
découpe de l'échantillon



GL 04 69 x



GL 04 69 y



- mesures d'épaisseurs des produits de corrosion :

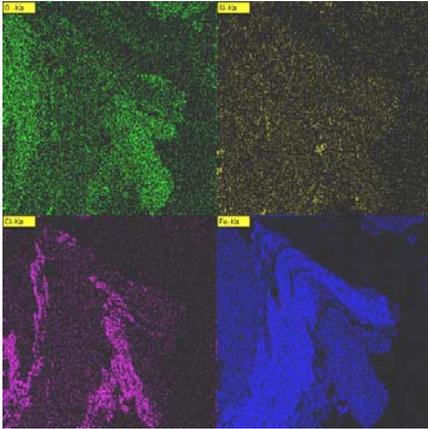
CPD : 0,5 à 2 mm

CPD + MT : 3 à 5 mm

échantillon GL 04 69 x

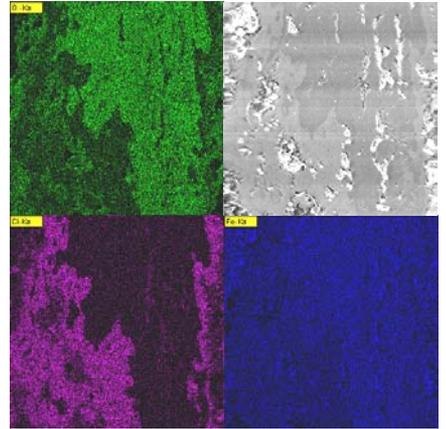
- analyses élémentaires :

zones chlorurées situées à l'interface M/O (cartographie x, EDS):



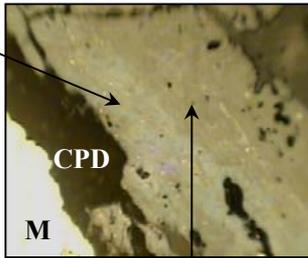
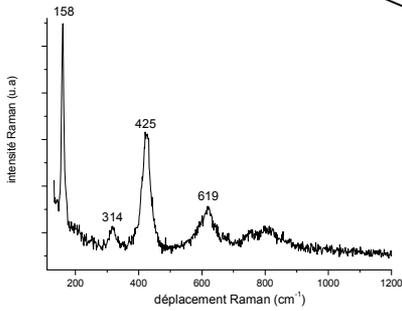
composition (EDS):

- O : 31%mass
- Cl : 23% mass
- Fe : 46% mass

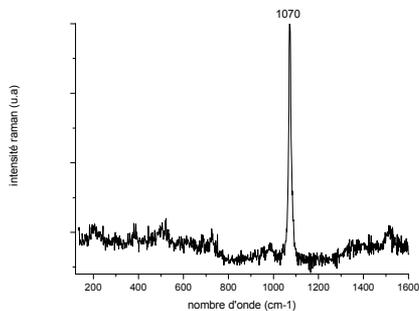


- analyses structurales : identification des phases par μ Raman :

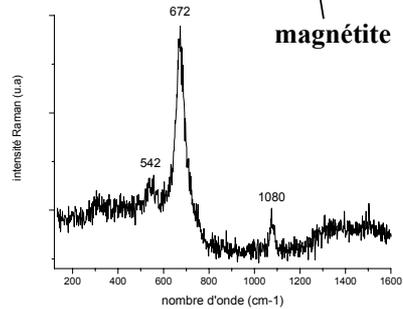
hydrochlorure ferreux



sidérite



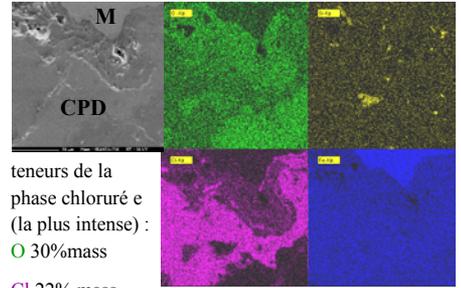
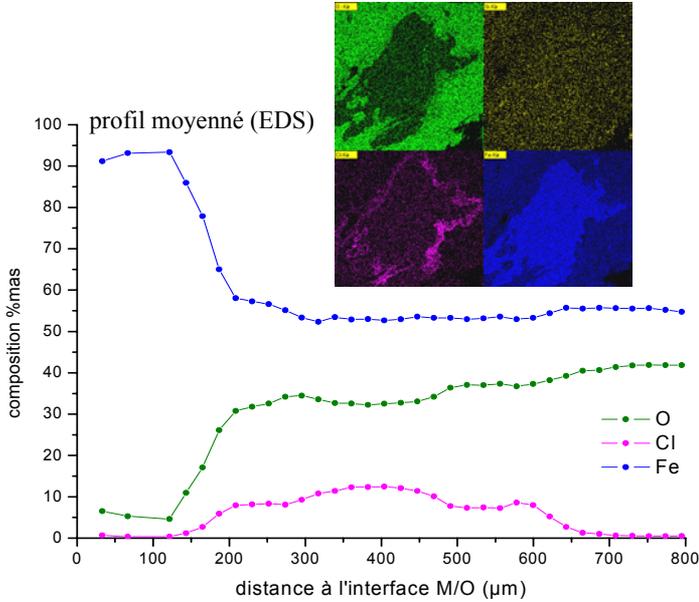
magnétite



échantillon GL 04 69 y

- analyses élémentaires :

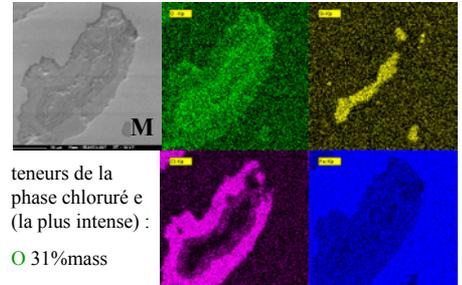
phase chlorurée qui fait le tour du noyau métallique à l'interface M/O



teneurs de la phase chlorurée (la plus intense) :

- O 30% mass
- Cl 22% mass
- Fe 47% mass

phase chlorurée autour des inclusions



teneurs de la phase chlorurée (la plus intense) :

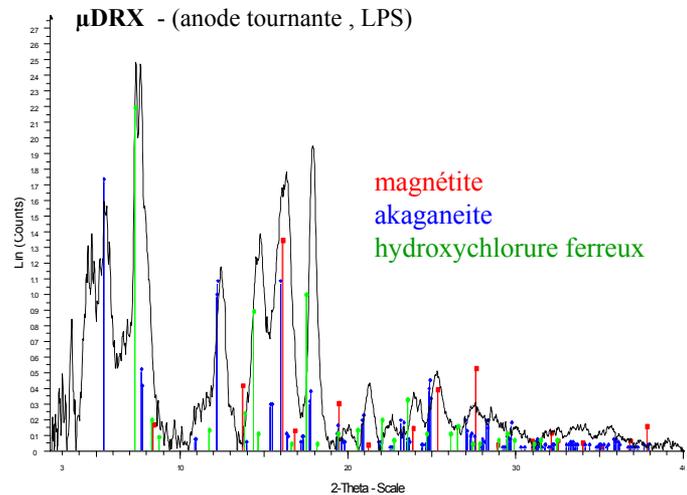
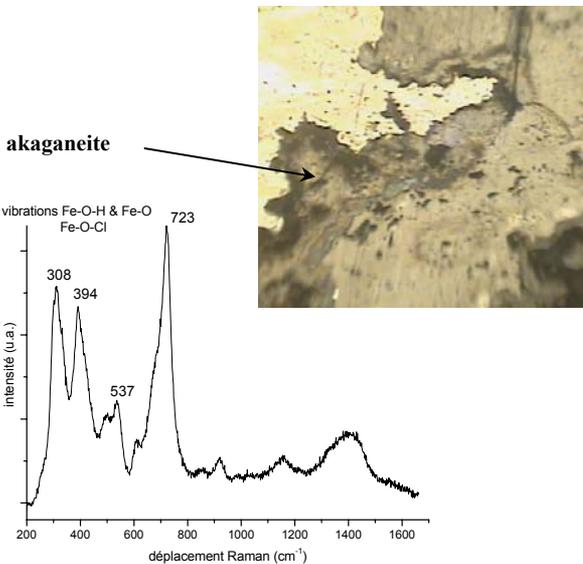
- O 31% mass
- Cl 23% mass
- Fe 46% mass

zones à moindre teneur en Cl :

- O 38 %mas
- Cl 4-5 %mas
- Fe 56 %mas

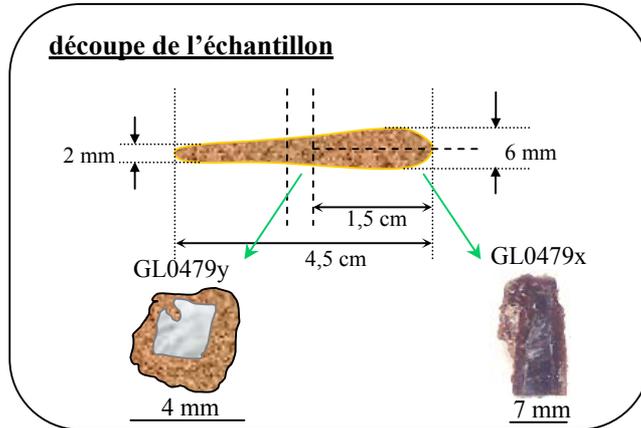
- analyses structurales :

identification des phases constituant les CPD par μ DRX



objet GL 04 79 (US 977 L13)

- **identité** : pointe issue du site de Glinet, prélevée en juillet 2004 au niveau de la zone de l'affinerie



- **mesures d'épaisseurs des produits de corrosion** :

CPD : 1,3mm à 3,1 mm

CPD + MT : 0,8 mm à 4 mm

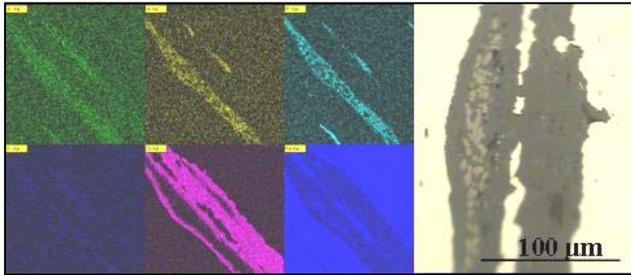
échantillon GL 04 79 x

- observation MO & analyses élémentaires :

inclusion composée de phosphore et soufre
et entourée d'une phase fortement chlorurée

avancée d'oxydes

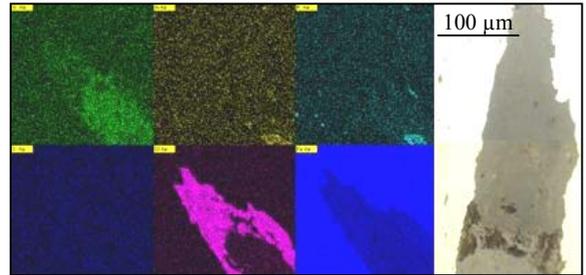
présence d'une phase fortement chlorurée



composition de
la phase chlorée
O 16 % mass
Cl 22% mass
Fe 62% mass

composition de
l'inclusion
O 19%mass
Si 7% mass
P 12% mass
Fe 62% mass

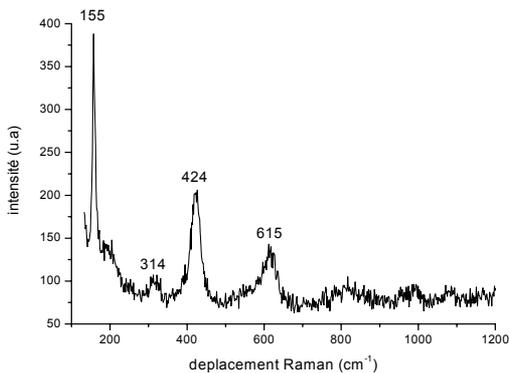
présence de
dendrites de
wüstite



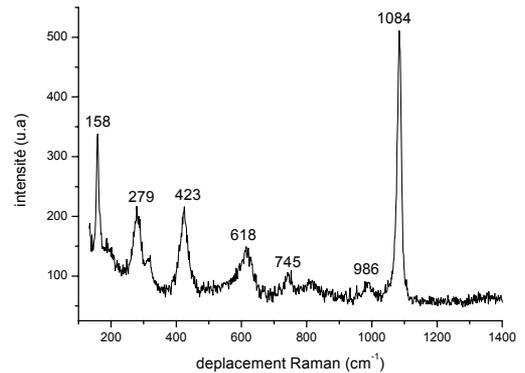
composition de
la phase chlorée
O 12 % mass
Cl 24 % mass
Fe 62 % mass

- analyses structurales : identification des phases chlorurées par μ Raman

autour de l'inclusion :
hydroxychlorure ferreux

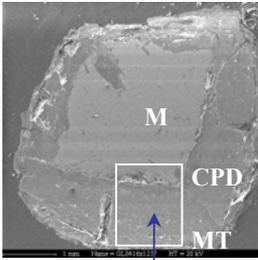


avancée d'oxydes :
mélange sidérite / hydroxychlorure ferreux

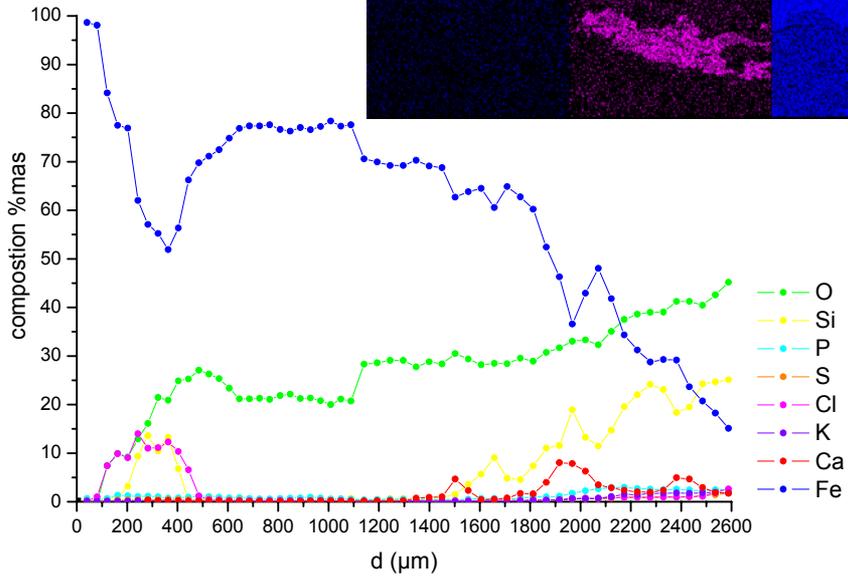
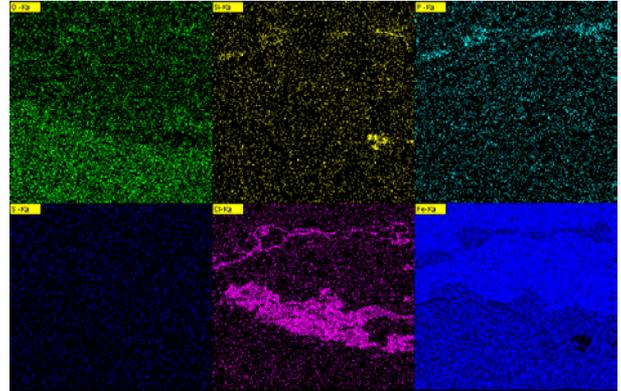
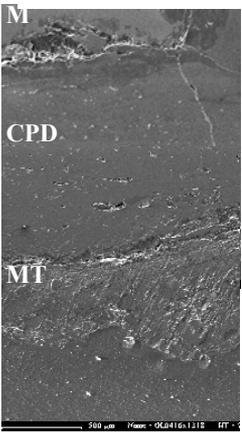


échantillon GL 04 79 y

- analyses élémentaires :

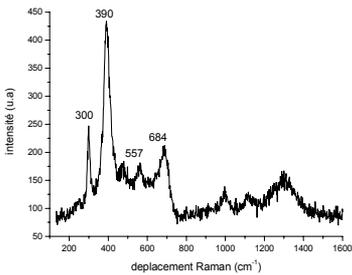


zone cartographiée



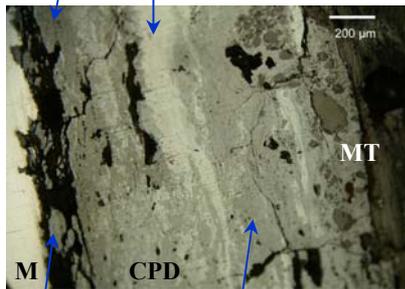
- analyses structurales : identification des phases par μRaman

goethite



sidérite

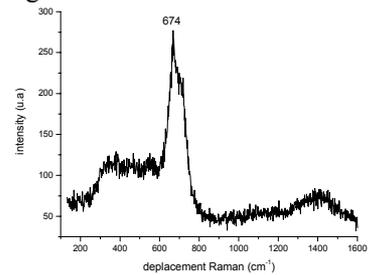
magnétite



hydroxychlorure
ferreux à l'interface

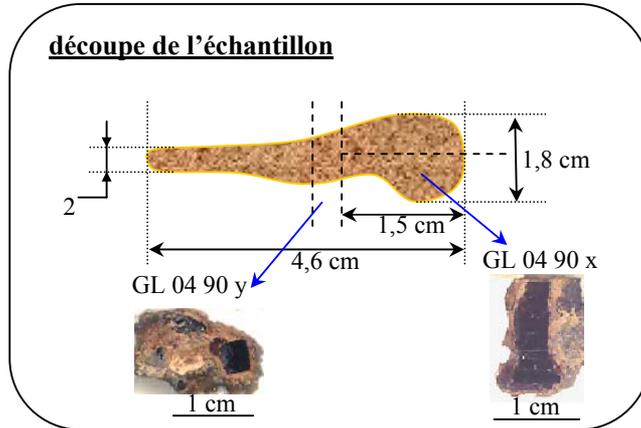
goethite

magnétite



objet GL 04 90 (US 984 M13)

- **identité** : clou du site de Glinet prélevé en juillet 2004 dans la zone de l'affinerie



- **mesures d'épaisseur des produits de corrosion** :

CPD : 50 μm à 1,5 mm

CPD + MT : 600 μm à 5 mm

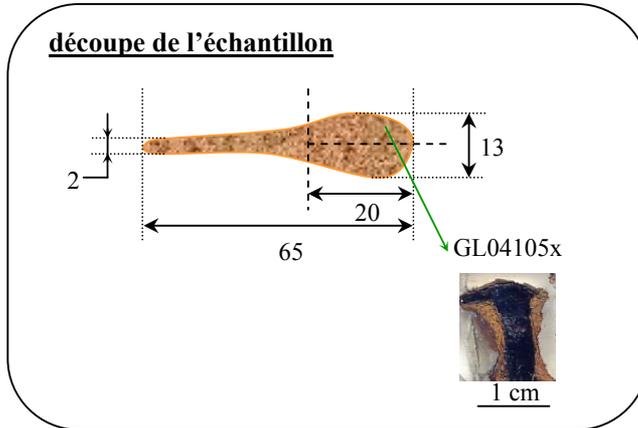
- **métallographie** :

- **typologie de la corrosion** :

profil de corrosion de type 2 *selon la typologie de E.Vega*

objet GL 04 105 (US 969 O11)

- **identité** : clou prélevé en juillet 2004 sur le site de Glinet dans la zone de l'affinerie



- **mesures d'épaisseurs des produits de corrosion** :

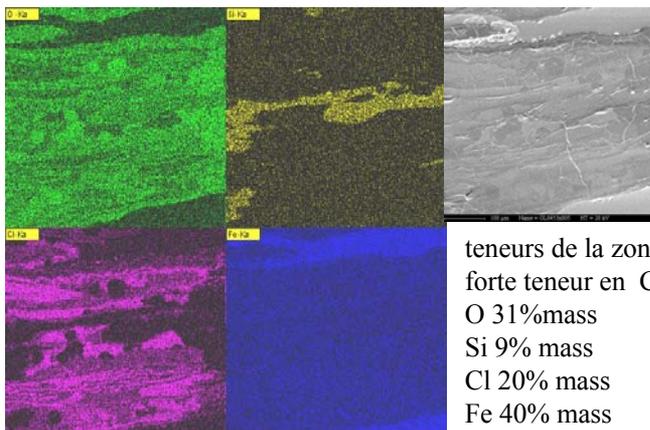
CPD : 100 μm à 1 mm

MT + CPD : 2 à 3 mm

échantillon GL 04 105

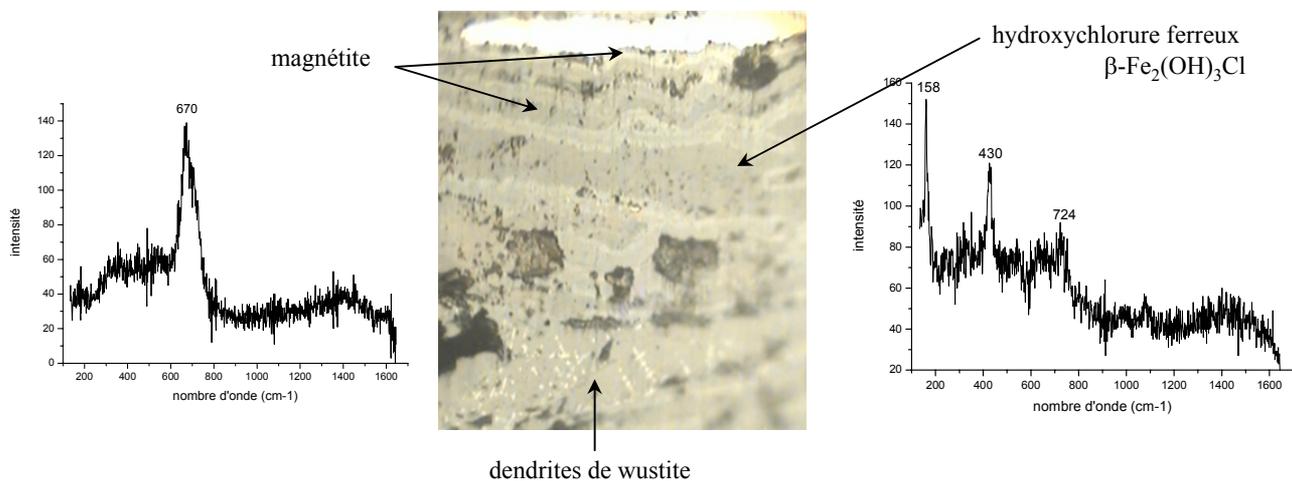
- analyses élémentaires :

inclusion composée de Si, entourée d'une phase fortement chlorurée



- analyses structurales : identification des phases par μ Raman

hydroxychlorure ferreux β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ alterné avec de la magnétite



CPD constituées de goethite et d'un liseré de magnétite

Résumé

Si les traitements actuels de conservation restauration des objets métalliques du patrimoine permettent de ralentir les processus de corrosion, ils s'avèrent non optimisés dans bien des cas. Les limites des traitements sont dues en grande partie au fait que les produits de corrosions chlorés développés sur les objets archéologiques et les mécanismes à l'origine de leur formation, mettant en jeu le chlore, sont mal connus. Dans le cadre de cette thèse, l'investigation des mécanismes de corrosion du fer dans les sols en présence de chlore s'est appuyée sur une grande partie analytique consistant en une caractérisation locale et structurale des produits de corrosion chlorés sur un corpus d'objets archéologiques. Pour ce faire, différentes techniques d'analyses de caractérisation micro structurales ont été mises en œuvre, notamment des investigations de diffraction et d'absorption des rayons X sous rayonnement synchrotron ont été menées. Ces travaux de recherche ont permis d'obtenir des résultats fondamentaux dans la caractérisation des phases chlorées. Principalement deux phases cristallines différentes ont été identifiées. L'oxyhydroxyde akaganeite β -FeOOH, qui est un composé couramment présent dans les produits de corrosion d'objets exposés à un environnement chloré. Par ailleurs l'étude a révélé la présence d'une phase plus fortement chlorée, l'hydroxychlorure β -Fe₂(OH)₃Cl. Ce résultat est des plus important car cette phase a rarement été observée auparavant sur les échantillons archéologiques or elle est présente en proportion non négligeable. Un certain nombre de mécanismes de formation de ces phases en fonction des conditions du milieu d'enfouissement ont été proposés. Ceci devra donc être pris en considération pour l'amélioration des méthodes de traitement des objets métalliques du patrimoine. Un second axe de l'étude a consisté à mieux comprendre la localisation du chlore dans l'akaganeite β -FeOOH, qui est un composé considéré comme le principal responsable de la dégradation des objets archéologiques, car pouvant relâcher des chlorures. Seul le couplage de la caractérisation des produits de corrosion chlorés, à l'échelle microscopique, sur les échantillons archéologiques avec l'étude de phases synthétisées a permis de comprendre les systèmes complexes de corrosion à long terme du fer dans les sols en présence de chlore.

Mots clés :

(micro) Absorption des Rayons X
(micro) Diffraction des Rayons X
Corrosion du fer, chlore, akaganeite
objets archéologiques en fer