



**HAL**  
open science

# Détermination de la composition isotopique du soufre pour l'étude de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer en corrosion anoxique

Sophie Grousset

► **To cite this version:**

Sophie Grousset. Détermination de la composition isotopique du soufre pour l'étude de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer en corrosion anoxique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066531 . tel-01528395

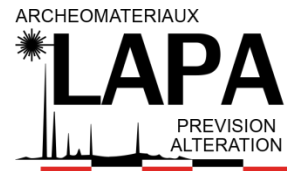
**HAL Id: tel-01528395**

**<https://theses.hal.science/tel-01528395>**

Submitted on 29 May 2017

**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.



# Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397

NIMBE /LAPA

## **Détermination de la composition isotopique du soufre pour l'étude de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer en corrosion anoxique**

Par Sophie Grousset

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Delphine Neff

Présentée et soutenue publiquement le 24 novembre 2016

Devant un jury composé de :

Régine Basséguy	CNRS	Rapporteuse
Iwona Beech	Université d'Oklahoma	Membre du jury
Alain Brunelle	CNRS	Rapporteur
Alexandre Dauzères	IRSN	Membre du jury
Suzanne Joiret	CNRS	Présidente du jury
Yannick Linard	Andra	Membre du jury
Florence Mercier	CNRS	Co-directrice de thèse
Delphine Neff	CEA	Directrice de thèse



# Remerciements

Une thèse... trois années qui semblent si longues et si courtes à la fois. Tant de réflexions, de doutes, de rebondissements et de rencontres vécus le temps d'un battement de paupière.

Je souhaiterais remercier Philippe Dillmann pour m'avoir accueillie dans son laboratoire dès mon stage de master 2 et m'avoir convaincue de me lancer dans cette aventure. Je voudrais ensuite remercier ma directrice de thèse, Delphine Neff, pour m'avoir accompagnée pendant ces trois années. Je tiens également à remercier ma co-directrice de thèse, Florence Mercier, pour m'avoir soutenue au quotidien et m'avoir apportée écoute, conseils, et réconfort tout au long de ces trois années. Un grand merci à toi... Par ailleurs, je souhaite remercier Alexandre Dauzères, Didier Crusset, Yannick Linard et Valérie Deydier, mes encadrants au sein de l'IRSN et de l'Andra pour leurs conseils et leur soutien.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres jury pour avoir accepté de juger mon travail et pour avoir enrichi notre discussion de leur expertise. J'ai été très honorée de pouvoir présenter mes travaux à la présidente du jury, Suzanne Joiret, aux rapporteurs, Régine Basseguy et Alain Brunelle, ainsi qu'à Iwona Beech.

Ces travaux n'auraient pas pu donner de tels résultats sans l'expertise de Laurent Urios en microbiologie, de Nicolas Nuns en ToF-SIMS, de Smaïl Mostefaoui en nanoSIMS et de Muriel Bouttemy en nanoAuger. Merci à vous pour toute l'aide que vous m'avez apportée pendant ces trois années. Cela a été un réel plaisir de travailler avec chacun d'entre vous.

Un énorme merci à tous mes collègues des bâtiments 637 et 639 pour ces débuts de journées animés : discussions, rires, gourmandises et café ! Un merci tout particulier pour Jim et ses miracles de bricoleur ! Je n'oublie pas, bien entendu, mes amis doctorants et post-doctorants : Marine, Emilie, Emi, Lucile, Yoanna, Ejona, Irene, Philippines, Lien, Charly et Charlie, Robin, Florian. L'aventure avec vous est loin d'être finie !

Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans Emmanuelle, Dinh-Vu, Fanny, Karl et mes amis danseurs. Merci à ma famille pour m'avoir toujours soutenue. Enfin un immense merci à Oggy et Jean-Paul : vous savez tout ce que vous avez fait pour moi...



# Sommaire

Remerciements .....	3
Sommaire .....	3
Introduction .....	6
I. Contexte du stockage des déchets radioactifs .....	11
1. Les différents types de déchets radioactifs.....	11
2. Le concept Cigéo.....	12
3. Evolution des conditions d'enfouissement.....	13
4. Etude de la résistance des structures en acier sur le très long-terme.....	14
II. Synthèse bibliographique .....	15
1. Généralités sur la corrosion anaérobie du fer.....	15
1.1. Réactions électrochimiques .....	15
1.2. Faciès de corrosion en milieu carbonaté anoxique .....	15
1.3. Nature et formation des sulfures de fer en milieu carbonaté abiotique anoxique..	18
2. Biocorrosion anaérobie .....	21
2.1. Nomenclatures & besoins élémentaires des bactéries .....	21
2.2. Survie bactérienne en conditions extrêmes anoxiques.....	23
2.3. Biofilm bactérien .....	25
2.4. Mécanismes de biocorrosion.....	26
2.5. Formation de sulfures de fer en présence de bactéries .....	30
3. Isotopie .....	31
3.1. Qu'est-ce que le fractionnement isotopique ?.....	31
3.2. Fractionnement isotopique d'origine inorganique .....	32
3.3. Fractionnement isotopique d'origine bactérienne.....	33
3.4. Facteurs impactant le fractionnement isotopique .....	36
4. Objectifs .....	40
III. Méthode et techniques expérimentales .....	42
1. Méthodologie analytique.....	42
2. Corpus expérimental .....	46
2.1. Systèmes modèles .....	46
2.2. Systèmes réels .....	60
2.3. Préparation des échantillons .....	67
3. Techniques de caractérisation élémentaire et structurale des produits de corrosion.....	68
3.1. Microscopie optique.....	68
3.2. Microscopie électronique à balayage et EDS .....	68
3.3. $\mu$ -spectroscopie Raman.....	69
3.4. nano-AES.....	74
4. Caractérisations isotopique des composés sulfurés par spectrométrie de masse .....	74
4.1. En phase gazeuse : CF-IRMS .....	75
4.2. En surface : SIMS .....	76
IV. Résultats .....	85
1. Caractérisations élémentaires et structurales.....	85
1.1. Systèmes modèles .....	85
1.2. Systèmes réels .....	98
2. Caractérisations isotopiques.....	122
2.1. Développement analytique.....	122
2.2. Résultats des analyses isotopiques.....	154
V. Discussion .....	172

1. Les sulfures de fer dans les systèmes réels de corrosion.....	172
1.1. Localisation.....	172
1.2. Formation et évolution.....	175
2. Détermination de l'origine des sulfures de fer dans les différents systèmes d'étude .	182
2.1. Systèmes modèles.....	184
2.2. Systèmes réels.....	185
2.3. Bilan méthode de détermination de l'origine des sulfures de fer en fonction des systèmes étudiés.....	199
3. Mécanismes de formation des sulfures de fer.....	208
3.1. FACIES 1.....	208
3.2. FACIES 2.....	212
Conclusion et perspectives.....	227
Bibliographie.....	232
Annexes.....	247
Synthèses des phases de sulfures de fer.....	247
Coupons abiotiques corrodés dans le milieu de culture Bs105.....	252
Développement nanoAuger.....	259
Calcul de l'erreur réalisée en nanoSIMS et ToF-SIMS sur le fractionnement isotopique du soufre.....	265
Communications et distinction.....	267
Table des illustrations.....	270
Table des tableaux.....	278

# Introduction

La formation de sulfures de fer lors de la corrosion anoxique constitue une problématique majeure dans de nombreux domaines tels que l'industrie pétrolière mais également la conservation du patrimoine culturel ou encore le stockage des déchets nucléaires.

En effet, la formation de sulfures de fer lors de processus de corrosion anoxique est susceptible de modifier les processus de corrosion. Ainsi la formation d'une couche hétérogène de sulfures de fer, phases conductrices, pourrait notamment entraîner un phénomène de corrosion galvanique (King and Miller, 1973) et/ou des hétérogénéités de pH (Crolet, 1992) conduisant à l'accélération des processus de corrosion. La formation d'un dépôt homogène de sulfures de fer constituerait quant à lui une couche passivante inhibant les processus de corrosion (Marchal, 1999; Sun and Nešić, 2009; Zheng et al., 2013).

Ainsi, dans le cas des installations pétrolières souterraines, la formation hétérogène de sulfures de fer sur la surface des oléoducs pourrait entraîner des phénomènes de corrosion localisée (James and Hudgins, 2016; Sastri, 2014). A terme, la corrosion localisée provoque des fuites locales de pétrole dans le réseau et l'efficacité de son transport diminue.

En outre, l'impact de la formation de sulfures de fer sur les cinétiques de corrosion, que ce soit avant ou après l'excavation d'objets archéologiques, constitue un sujet d'étude majeur dans le cadre de leur conservation.

D'une part, lorsque l'excavation des objets archéologiques risque de trop les altérer, les conservateurs peuvent décider de les préserver « in situ » sur le site archéologique lui-même (Fell and Ward, 1998a; Fors, 2008; Fors et al., 2012). Il est alors nécessaire de vérifier que dans les conditions d'enfouissements des objets, les vitesses de corrosion sont suffisamment faibles pour les préserver pendant plusieurs dizaines d'années avant d'être extraits.

D'autre part, la présence de sulfures de fer constitue également une problématique majeure pour la conservation de mobiliers archéologiques extraits de sites archéologiques anoxiques. En effet, ces objets ont longtemps été enfouis en conditions réductrices. Or ils sont remis en contact avec l'air lors de leur extraction. Cela peut conduire à la transformation des

phases de sulfures de fer et ainsi entraîner de graves dégradations des objets eux-mêmes ainsi que de leur environnement immédiat (Fors et al., 2008, 2014; Walker, 2001).

Enfin, la formation de sulfures de fer lors des phénomènes de corrosion anoxique est une problématique majeure dans le cadre du projet français de stockage des déchets radioactifs de haute activité et de moyenne activité à vie longue à 450m de profondeur dans la formation argileuse du Callovo-Oxfordien (COx). Le projet actuel consiste en la mise en place de plusieurs barrières successives : matrice en verre, conteneur en acier inox, surconteneur en acier carbone, chemisage en acier carbone, un matériau de remplissage type ciment bentonique devant passiver la surface du liner et enfin la formation argileuse du COx au sein de laquelle est construit le site de stockage (Andra, 2005)(Andra, 2005). L'utilisation d'acier non allié est envisagée pour le surconteneur et le chemisage. Afin d'assurer la protection de l'Homme et de l'environnement, ces barrières doivent permettre ensemble le confinement de la radioactivité sur une période de cent mille ans.

Afin de prévoir la durée de vie d'échantillons ferreux en conditions anoxiques il est donc nécessaire de mieux comprendre les processus de formation conduisant à la présence de sulfures de fer parmi les produits de corrosion formés.

La présence dans le milieu de bactéries de type sulfato- (ou thiosulfato-)réductrices (BSR) doit notamment être considérée. En effet, ces bactéries sont capables de transformer les sulfates (ou thiosulfates) du milieu environnant en sulfures (Lemaître et al., 1998). Or lorsque la formation d'ions sulfures se produit simultanément au processus de dissolution anodique du fer, la précipitation de phases de sulfures de fer peut avoir lieu. Ainsi en milieu pauvre en sulfures, l'observation de sulfures de fer au sein des couches de produits de corrosion est usuellement associée à l'activité de bactéries sulfato- (ou thiosulfato-)réductrices.

Cependant dans les milieux riches en composés sulfurés (ex : argiles riches en pyrite), les mêmes phases de sulfures de fer (mackinawite nanocristalline  $\text{FeS}_{1-x}$ , mackinawite cristalline, mackinawite partiellement oxydée en Fe(III), greigite  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  ou encore pyrite  $\text{FeS}_2$ ) pourraient également être formées par le biais de mécanismes totalement inorganiques de dissolution-reprécipitation (Benning et al., 2000a; Furukawa et al., 1981; Hunger and Benning, 2007;

Hunger et al., 2006; Rickard and Luther, 2007a; Rickard and Luther III, 1997; Schoonen and Barnes, 1991a; Sherar et al., 2011a; Wang and Morse, 1996; Wikjord et al., 1980).

Dès lors, comment distinguer les sulfures de fer ayant une origine bactérienne de ceux formés selon des mécanismes de corrosion purement inorganiques ?

Dans la littérature, des analyses isotopiques du soufre réalisées en global sur des solutions aqueuses de laboratoire contenant à la fois des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et des souches bactériennes sulfato-réductrices, ont montré que la réduction microbienne des sulfates aboutit à des sulfures déplétés en soufre 34 jusqu'à des valeurs de fractionnement isotopique des sulfures de fer par rapport à la source de sulfates pouvant atteindre ~70 ‰ (Antler et al., 2013; Canfield, 2001; Sim et al., 2011; Stam, 2010). En effet, les bactéries utiliseraient préférentiellement pour leur métabolisme les sulfates les plus légers, c'est-à-dire ceux composés de l'isotope le plus léger du soufre ( $^{32}\text{S}$ ), par rapport aux sulfates les plus lourds contenant des isotopes plus lourds du soufre ( $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ ). Les sulfures issus de l'activité métabolique seraient donc enrichis en soufre 32, conduisant à des fractionnements isotopiques de plusieurs dizaines de pour mille. En revanche, dans le cas de processus inorganiques, les fractionnements isotopiques attendus sont beaucoup plus faibles en valeurs absolues, de l'ordre de quelques pour mille à une dizaine de pour mille (Bühn et al., 2012; Kajiwarara et al., 1969; Thode et al., 1961). L'étude de la composition isotopique du soufre au sein des sulfures de fer pourrait donc permettre la détermination de la bio-origine de ces phases.

Des études recensées dans la littérature semblent conforter la pertinence de l'étude isotopique pour la détermination de l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer. Ces études sont consacrées à deux types d'échantillons : des échantillons naturels c'est-à-dire des minéraux de sulfures de fer et leur solution environnante prélevés directement dans le milieu naturel (Aharon and Fu, 2000; Kendall and Caldwell, 1998; Sim et al., 2011; Thode et al., 1961) ou des échantillons issus d'expériences de laboratoire (Canfield, 2001; Canfield et al., 2006; Kleikemper et al., 2004). Le plus souvent les compositions isotopiques sont déterminées en IRMS (Isotopic Ratio Mass Spectrometry) après dissolution des sulfures et des sulfates. Cette méthode permet de déterminer les compositions isotopiques moyennes des sulfates et des sulfures. Ces mesures renseignent donc sur le fractionnement isotopique moyen des sulfures de fer par rapport aux sulfates. D'après l'hypothèse exposée précédemment selon laquelle les sulfures de fer d'origine bactérienne présenteraient un fractionnement isotopique

pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de pour mille, il serait alors possible de conclure sur la bio-origine des sulfures de fer.

La plupart des études traitant de l'origine biotique ou abiotique de composés soufrés sont menées dans le cadre d'études géologiques, cosmochimiques ou encore pétrochimiques (Baroni, 2006; Bühn et al., 2012; Druhan et al., 2008; Field et al., 2005; Kendall and Caldwell, 1998; Mehay, 2007; Thode et al., 1961). Pour ces études, la destruction de l'échantillon lors des analyses isotopiques en IRMS n'est pas bloquante. En revanche, dans le contexte de la corrosion, l'objectif in fine n'est pas seulement de déterminer l'origine des sulfures de fer formés, mais aussi de mieux comprendre les processus de (bio-)corrosion impliqués. Pour cela il est nécessaire de préserver les informations de localisation, de morphologies et de nature des sulfures de fer au sein des faciès de corrosion. Or, à l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode permettant de déterminer l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer observés au sein même des produits de corrosion.

L'objectif de ce travail consiste tout d'abord à développer une méthode de détermination de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer observés au sein même des couches de produits de corrosion puis de l'appliquer à des systèmes réels de corrosion. Le but est ensuite de déterminer des mécanismes probables de formation des sulfures de fer pour chaque système.

Ce manuscrit s'articulera autour de cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous détaillerons le contexte du stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond dans lequel s'insère cette étude.

Le second chapitre présentera l'état des connaissances sur la corrosion anoxique du fer, la bio-corrosion et l'utilisation de la composition isotopiques du soufre pour la détermination de l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer. De l'état actuel des connaissances seront établis les objectifs de notre étude.

Dans le troisième chapitre seront détaillés la méthodologie analytique développée pour répondre aux objectifs de l'étude, le corpus expérimental étudié ainsi que les techniques d'analyse employées, en particulier les techniques de spectrométrie de masse à ions secondaires mises en oeuvre pour la détermination de la composition isotopique du soufre in situ dans les couches de produits de corrosion.

Le quatrième chapitre sera tout d'abord consacré aux résultats des caractérisations morphologiques, élémentaires et structurales de l'ensemble des échantillons étudiés. Puis, l'optimisation des méthodologies d'analyses isotopiques par nanoSIMS et ToF-SIMS sera détaillée. Les fractionnements isotopiques du soufre obtenus sur les sulfures de fer de chacun des échantillons étudiés seront présentés dans cette partie.

Enfin, dans la cinquième partie, la nature des sulfures de fer rencontrés dans les différents échantillons sera discutée. Puis, des hypothèses seront formulées sur l'origine des sulfures de fer observés ainsi que sur les mécanismes de corrosion impliqués.

# I. Contexte du stockage des déchets radioactifs

## 1. Les différents types de déchets radioactifs

La France produit chaque année 2 kg de déchets radioactifs par an et par habitant. Au total 1 320 000 m<sup>3</sup> de déchets radioactifs étaient présents sur le territoire fin 2010 (Andra, 2012). Ces déchets sont classés en fonction de leur niveau de radioactivité et du temps de demi-vie des radionucléides qu'ils contiennent (Tableau I-1). Les déchets radioactifs concernés par le concept Cigéo sont les déchets de haute activité (HA) et les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL). Ils représentaient un volume de 42 700 m<sup>3</sup> fin 2010. Ces déchets, issus pour la plupart du traitement des combustibles nucléaires provenant des centrales, présentent des radionucléides en concentration élevée ce qui nécessite leur stockage en milieu confiné. En outre, leur période de désintégration étant de plusieurs milliers d'années, le site de stockage des déchets devra assurer leur confinement sur le très long terme, jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années.

Tableau I-1 : mode de gestion française des déchets radioactifs en fonction de leur niveau de radioactivité (Andra, 2005)

		PÉRIODE		
		Vie très courte (Période < 100 jours)	Vie courte (Période ≤ 31 ans)	Vie longue (Période > 31 ans)
ACTIVITÉ	Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis évacuation dans les filières conventionnelles	Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage - Cires)	
	Faible activité (FA)		Stockage de surface (Centre de stockage de l'Aube - CSA)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
	Moyenne activité (MA)			
	Haute activité (HA)		Stockage réversible profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	



## 2. Le concept Cigéo

L'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) propose de stocker ces déchets (HA et MA-VL) en couche géologique profonde. Un concept multi-barrières est à l'étude. Dans ce concept, les déchets sont tout d'abord coulés dans une matrice en verre selon un procédé de vitrification. Le matériau obtenu est ensuite placé dans un conteneur en acier inoxydable, formant ainsi le « colis primaire ». Ce colis primaire est ensuite disposé dans un surconteneur en acier non ou faiblement allié contenu dans un chemisage, également en acier non ou faiblement allié. L'ensemble du colis primaire et du surconteneur forme un « colis de stockage » (Figure I-1).

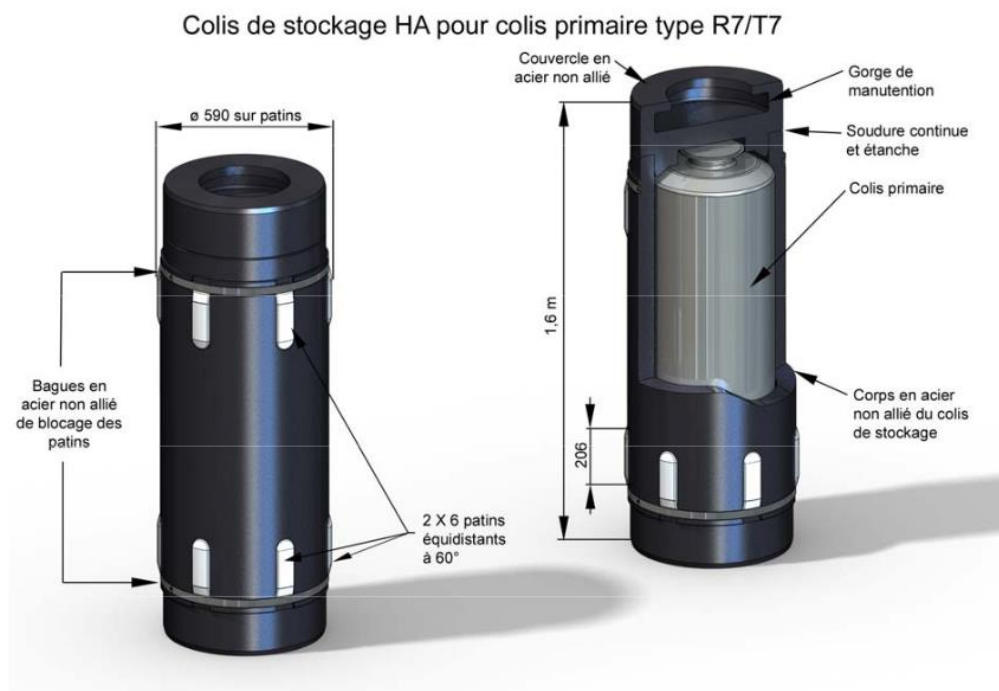


Figure I-1 : colis de stockage pour les déchets HA (Andra, 2005)

Il est envisagé d'introduire les colis de stockage dans des « alvéoles de stockage ». Il s'agit de tunnels borgnes de 70 cm de diamètre et de plusieurs dizaines de mètres de longueur creusés au sein de l'argilite. Ces alvéoles sont composées d'une partie utile qui accueillera les colis de stockage, et d'une tête d'alvéole assurant notamment le scellement du tunnel (Figure I-2). Les alvéoles sont isolées de la couche d'argilite par un chemisage en acier non allié.

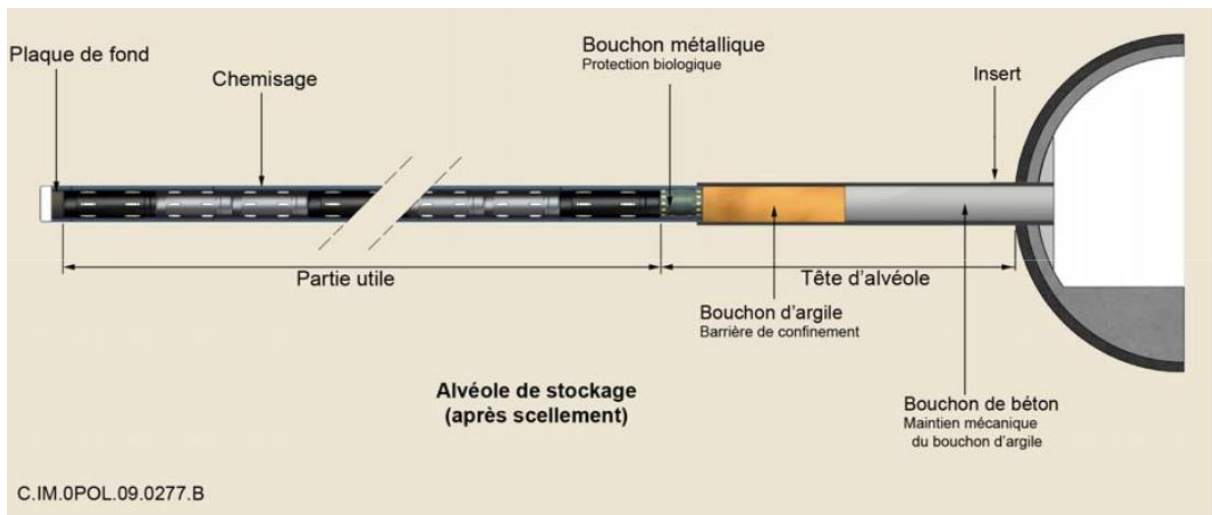


Figure I-2 : alvéole de stockage de colis HA (Andra, 2005)

### 3. Evolution des conditions d'enfouissement

Ainsi, des structures en acier sont présentes à la fois au sein des colis primaires mais également au niveau des surconteneurs des déchets vitrifiés et du chemisage. Des phénomènes de corrosion sont donc attendus au cours du stockage. Dans le cas des colis primaires, les aciers utilisés sont inoxydables. Grâce à la formation d'une couche passivante dès les premiers stades de corrosion, le métal sous-jacent est protégé vis-à-vis de la corrosion. Néanmoins ce type d'acier est très sensible à la corrosion localisée.

C'est pourquoi les surconteneurs et le chemisage sont réalisés en acier non ou faiblement allié. Ce type d'acier est moins résistant à la corrosion mais se corrode de manière généralisée, plutôt que localisée, à moyen et long-terme. L'utilisation d'acier non ou faiblement allié permet donc de limiter les risques locaux de rupture prématurée de la structure et de faciliter le dimensionnement grâce à la mise en place de modèle de prévision de la corrosion sur le long terme.

Ces phénomènes de corrosion auront initialement lieu dans un environnement oxydant et sec suite au dépôt des colis de déchets. Puis, l'oxygène piégé dans l'alvéole sera consommé en grande partie par l'oxydation de la pyrite contenue dans la couche d'argilite mais également, de façon minoritaire, par la corrosion des matériaux métalliques (Andra, 2005) (Figure I-3). La corrosion perdurera alors dans un environnement réducteur et saturé en eau.

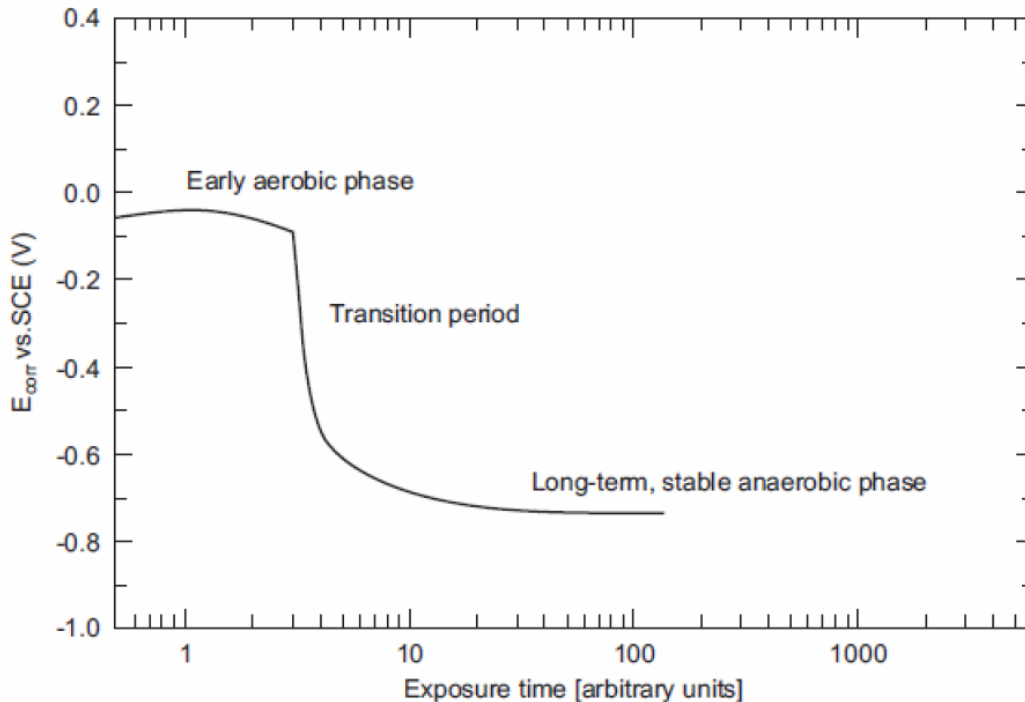


Figure I-3 : schéma de l'évolution attendue des conditions d'oxydoréduction pendant le stockage (King, 2008)

#### 4. Etude de la résistance des structures en acier sur le très long-terme

Afin de prévoir la dégradation des aciers sur des périodes très longues, les approches généralement adoptées sont : (i) l'extrapolation du comportement à long terme à partir d'expériences de corrosion en laboratoire allant de quelques heures à quelques années ; (ii) des modélisations numériques fondées sur de données expérimentales (Bildstein et al., 2007; Donahue et al., 2008; Marty et al., 2010).

Ces approches nécessitent de détenir des données sur le comportement à très long terme d'objets corrodés en conditions naturelles. Pour ce faire, depuis quelques années sont étudiées les couches de produits de corrosion des objets archéologiques ferreux. Ils constituent, en effet, de bons analogues de corrosion à très long terme car ils ont évolué en milieu naturel anoxique et saturé en eau sur de très longues périodes. Cette troisième approche est complémentaire des approches précédemment citées. Elle permet une validation des résultats obtenus avec ces dernières.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la fois à des échantillons issus d'expériences de corrosion anoxique en laboratoire sur des durées allant de 13 à 24 mois mais également à des échantillons archéologiques ferreux enfouis en milieu anoxique saturé en eau pendant 400 à 2000 ans.

## II. Synthèse bibliographique

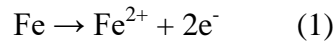
### 1. Généralités sur la corrosion anaérobie du fer

#### 1.1. Réactions électrochimiques

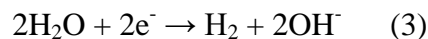
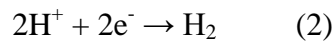
Lors de l'enfouissement des déchets radioactifs au sein du site de stockage, les conditions initiales oxydantes laisseraient progressivement place à des conditions de plus en plus réductrices.

Les réactions électrochimiques régissant la corrosion du fer métal en milieu anoxique sont les suivantes :

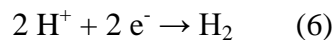
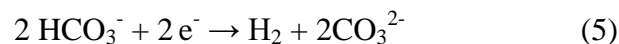
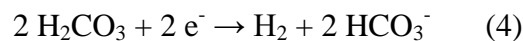
- dissolution du fer métal au niveau des sites anodiques :



- consommation des électrons produits au niveau des sites cathodiques par la réduction des protons ou de l'eau en dihydrogène :



Des facteurs environnementaux tels que la température ou encore le type et la concentration des espèces solubles dans l'électrolyte sont susceptibles de modifier les réactions électrochimiques impliquées. Ainsi, en milieu carbonaté la réaction cathodique se diviserait en trois étapes :



#### 1.2. Faciès de corrosion en milieu carbonaté anoxique

Afin de préciser les mécanismes de corrosion ayant lieu en milieu anoxique carbonaté, il est important de bien décrire les faciès de corrosion. Nous allons présenter ici les faciès de corrosion généralement rencontrés sur les analogues archéologiques.

La couche de produits de corrosion d'un objet archéologique métallique ferreux corrodé dans un sol anoxique carbonaté et préparé sous forme d'une coupe transverse, peut être décrite comme suit (Neff et al., 2005a) (Figure II-1) :

- le fer métal et ses inclusions
- la couche de produits denses de 1 à 500 µm d'épaisseur, composée de produits de corrosion et éventuellement d'inclusions issues du métal.
  - la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) est le composé majoritairement détecté (Enrique Vega, 2004; Rémazeilles et al., 2010a; Saheb, 2010a). En effet, il s'agit du composé stable thermodynamiquement dans les systèmes fer-eau- $\text{CO}_2$  ( $P_{\text{CO}_2}=10^{-2}$  atm) en conditions réductrices et dans une gamme de pH représentative d'un milieu géologique profond (Figure II-2).
  - un autre composé est parfois observé de manière très localisée près de la surface métallique. Il s'agit d'un hydroxycarbonate de Fe(II) appelé « chukanovite » [ $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ] (Rémazeilles and Refait, 2009; Saheb, 2010a).
  - en outre, des liserés de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) plus ou moins discontinus sont souvent observés au sein de la couche de carbonates, mais également à l'interface interne entre la couche de produits denses et le milieu transformé, zone localisée en externe de la couche de produits de corrosion et constituée par un mélange de produits de corrosion et de marqueurs du sol environnant. Ces liserés ont une épaisseur comprise entre 1 et 50 µm (Fell and Ward, 1998a; Neff et al., 2005a; Rémazeilles et al., 2009, 2010a; Saheb, 2010a).
- le milieu transformé, plus poreux, est composé de produits de corrosion et d'éléments caractéristiques du sol : quartz, calcite etc...
- le sol

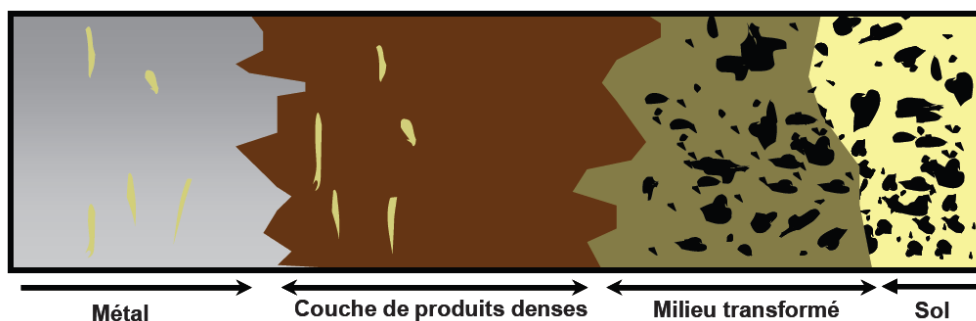


Figure II-1 : répartition des différentes strates (du métal vers l'extérieur) d'un clou archéologique ferreux corrodé en milieu carbonaté anoxique et préparé sous forme de section transverse (Neff et al., 2005a)

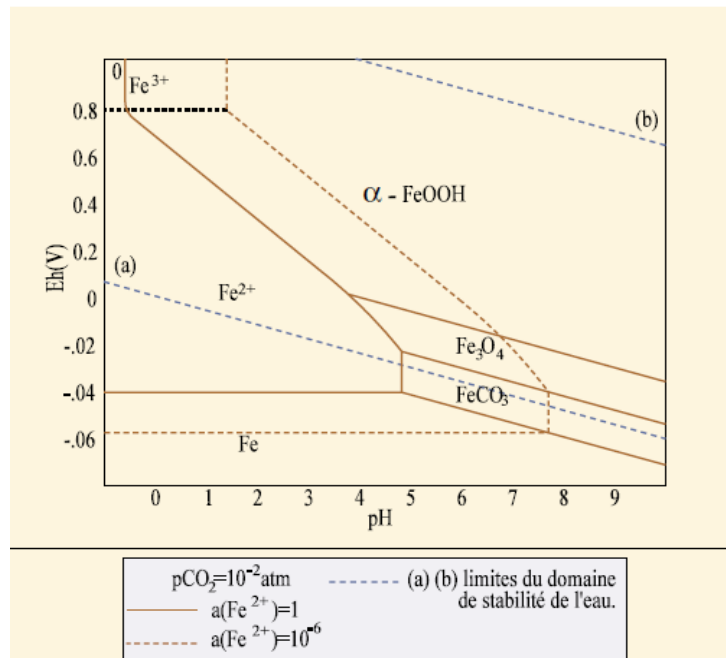


Figure II-2 : diagramme de Pourbaix du système Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (P<sub>CO2</sub>=10<sup>-2</sup> atm, T° = 25 ])  
(Turgoose, 1982)

Ces faciès sont semblables à ceux observés dans les systèmes corrodés en laboratoire (Andra, 2005; King, 2008; Romaine, 2014; Schlegel and Blanc, 2014; Schlegel et al., 2010; Sherar et al., 2011a, 2011b; 2012).

Par ailleurs, la littérature met en évidence la présence locale de liserés de sulfures de fer au sein des produits de corrosion dans de nombreux échantillons que ce soit des échantillons archéologiques (Fell and Ward, 1998b; Rémazeilles et al., 2009, 2010b; Saheb, 2010a), des coupons d'acier corrodés en laboratoire (Chautard, 2013; El Mendili et al., 2014; Sherar et al., 2011a, 2011b), des canalisations de gaz naturel (Li et al., 2000) ou encore des coupons d'acier exposés à des conditions corrosives dans un environnement naturel (Romaine, 2014).

Dans le cas des échantillons archéologiques, les sulfures de fer se situent à l'interface de la couche de produits denses et du milieu transformé (Fell and Ward, 1998a; Rémazeilles et al., 2010a). Ces liserés de sulfures de fer ont une épaisseur comprise entre 0 et 100 µm (Rémazeilles et al., 2009, 2010a) et ne sont observés que très localement.

Les principales phases de sulfures de fer identifiées sont la mackinawite (FeS<sub>(1-x)</sub>) nanocristalline, cristalline ou partiellement oxydée en Fe(III) ; la greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) ; la pyrrhotite (Fe<sub>(1-x)</sub>S), ou encore la pyrite (FeS<sub>2</sub>). Par exemple, Sherar et al. (Sherar et al., 2011a, 2011b) ont mené des expériences de corrosion sur des coupons d'acier tout d'abord

dans un milieu anaérobie (29 jours), puis aérobie (33 jours) et enfin de nouveau anaérobie mais cette fois en présence de sulfures (20 jours). Le système obtenu à l'issue de la période aérobie est composé de goethite mais également de magnétite et de sidérite du fait de la première période de corrosion en conditions anaérobie. Puis, l'ajout de sulfures lors de la deuxième période en conditions anaérobies a entraîné la formation d'un composé noir identifié par les auteurs comme étant de la mackinawite.

### 1.3. Nature et formation des sulfures de fer en milieu carbonaté abiotique anoxique

Les sulfures de fer sont susceptibles de se former lorsque cohabitent dans un même milieu des ions ferreux et des sulfures dissous. Ces sulfures de fer sont très variés du point de vue du rapport Fe/S et de leur structure cristalline (Tableau II-1).

Tableau II-1: formes cristallines des sulfures de fer (Marchal, 1999)

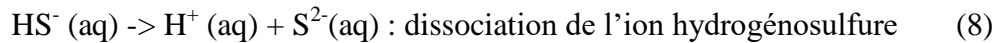
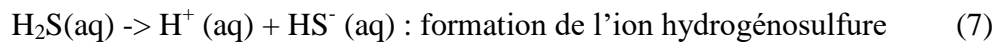
Noms	Formule	Rapport Fe/S	Structure
Mackinawite	$\text{Fe}^{(+II)}\text{S}_{(1-x)}^{(-II)}$	>1	Tétragonale
FeS cubique	$\text{Fe}^{(+II)}\text{S}^{(-II)}$	1	Cubique
Troilite	$\text{Fe}^{(+II)}\text{S}^{(-II)}$	1	Hexagonale
Pyrrhotite	$\text{Fe}^{(+II)}_{(1-x)}\text{S}^{(-II)}$	<1	Hexagonale/Monoclinique
Greigite	$\text{Fe}^{(+II, +III)}_3\text{S}_4^{(-II)}$	$\frac{3}{4}$	Cubique
Smythite	$(\text{Fe, Ni})^{(+II, +III)}_{3+x}\text{S}_4^{(-II)}$	$\frac{3}{4}$	Hexagonale
Sulfure ferrique	$\text{Fe}_3^{(+III)}\text{S}_3^{(-I)}$	1	
Marcassite	$\text{Fe}^{(+II)}\text{S}_2^{(-I)}$	$\frac{1}{2}$	Orthorhombique
Pyrite	$\text{Fe}^{(+II)}\text{S}_2^{(-I)}$	$\frac{1}{2}$	Cubique

Les sulfures de fer observés dans les couches de produits de corrosion en milieu anoxique abiotique vont des composés riches en fer comme la mackinawite à des composés riches en soufre comme la pyrite, en passant par des composés intermédiaires comme la greigite (Wikjord et al., 1980).

#### 1.3.1. Mackinawite

La mackinawite est un sulfure de fer de formule  $\text{FeS}_{(1-x)}$  et de structure tétragonale P4/mmm (Rickard and Luther, 2007a). Le mécanisme principal conduisant à la formation de mackinawite consiste en la réaction des cations ferreux en solution avec du sulfure de dihydrogène dissout et/ou des anions hydrogénosulfures en solution. Plusieurs mécanismes

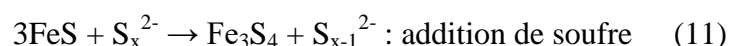
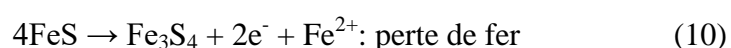
ont été proposés dans la littérature (Benning et al., 2000a; Bourdoiseau et al., 2008; Harmandas and Koutsoukos, 1996; Rickard and Luther, 2007b; Wikjord et al., 1980). Le mécanisme le plus généralement admis se déroule en solution aqueuse :



Néanmoins, selon le temps de réaction et les conditions de formation, trois états physico-chimiques différents de la mackinawite sont observés. Le précipité initial issu de la réaction de  $\text{Fe}^{2+}$  avec  $\text{H}_2\text{S}$  et/ou  $\text{HS}^-$  est appelé « mackinawite nanocristalline » (Bourdoiseau et al., 2008; Rémazeilles et al., 2010a). Il s'agit d'une forme peu cristallisée de la mackinawite et appelée par certains auteurs « mackinawite amorphe » (Boughriet et al., 1997). Ensuite le processus de cristallisation conduit à la transformation de la mackinawite nanocristalline en mackinawite cristalline (Bourdoiseau et al., 2008; Rémazeilles et al., 2010a). Finalement, des conditions légèrement oxydantes conduiront à l'oxydation d'une partie des ions ferreux de la mackinawite en ions ferriques. Cet état est appelé « mackinawite partiellement oxydée » ou « mackinawite contenant du Fe(III) » (Bourdoiseau et al., 2008; Rémazeilles et al., 2010a). L'oxydation des ions ferreux en ions ferriques ne peut concerner plus de 20 % des ions ferreux sans modifier la structure cristalline de la mackinawite (Mullet et al., 2002).

### 1.3.2. Greigite

La mackinawite partiellement oxydée se transforme en greigite ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}_4$ ) lorsque la proportion d'ions ferriques atteint 67 % (Rémazeilles et al., 2010a) (Benning et al., 2000a; Bourdoiseau et al., 2011; Boursiquot et al., 2001; Csákerényi-Malasics et al., 2012; Lennie et al., 1995; Posfai et al., 1998; Rickard and Luther, 2007b; Wada, 1977). Cette transformation se réalise en conditions légèrement oxydantes selon un mécanisme faisant intervenir une perte de fer ou une addition de soufre (soufre élémentaire dissout ou polysulfures) (Hunger and Benning, 2007; Hunger et al., 2006) :



En conditions anoxiques la formation de greigite peut aussi être favorisée par une température d'environ 70°C, un rapport  $[\text{Fe}]/[\text{S}]$  de  $\frac{3}{4}$  et un pH acide, les protons étant des agents



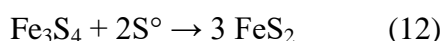
oxydants (Bourdoiseau et al., 2011; Li et al., 2008; Rickard and Luther, 2007b; Schoonen and Barnes, 1991a; Yamaguchi and Wada, 1972).

### 1.3.3. Pyrite

Le processus de nucléation de la pyrite est cinétiquement limité du fait d'une barrière d'énergie élevée (Rickard and Luther, 2007b; Schoonen and Barnes, 1991b; Wang and Morse, 1996). Cependant, la présence de sulfures de fer de type mackinawite et/ou greigite permet d'abaisser cette barrière d'énergie et d'initier le processus de formation de la pyrite.

Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer la formation de la pyrite à partir de précurseurs de sulfures de fer. L'une des réactions proposée consiste en la transformation, à l'état solide, de la mackinawite en greigite, puis de la greigite en pyrite par un excès de soufre (0) (Benning et al., 2000a; Hunger and Benning, 2007; Schoonen and Barnes, 1991a; Sweeney and Kaplan, 1973). Lorsque la surface de la mackinawite et/ou de la greigite est oxydée, la vitesse de la réaction de transformation augmente (Benning et al., 2000a; Butler and Rickard, 2000).

Wilkin et Barnes (Wilkin and Barnes, 1997) ont détaillé la réaction à l'état solide conduisant à la formation de framboïdes de pyrite. Selon leur étude, la première étape consiste en la nucléation et la croissance d'un monosulfure de fer. Puis ce monosulfure initial réagit avec S(0) pour former la greigite. Ensuite, un agrégat de micro-cristaux de greigite se forme. Finalement, la greigite agrégée conduit à la formation d'un framboïde de pyrite (Yoko Furukawa and H. L. Barnes, 1995) par addition de soufre :

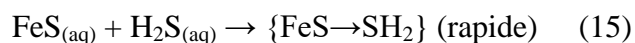
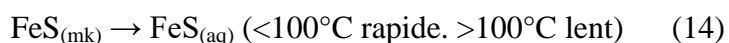


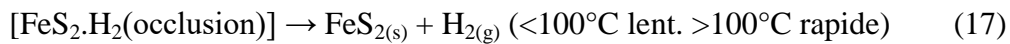
ou par perte de fer :



Une fois formés, les framboïdes de pyrite constituent de nouveaux sites de croissance. Par la suite, la formation de la pyrite peut donc s'auto-entretenir.

Un second chemin réactionnel est souvent proposé dans la littérature. Il s'agit d'un processus de dissolution-précipitation conduisant à la formation de pyrite à partir d'un sulfure de fer précurseur de type mackinawite ou greigite. Selon Rickard et Luther (Rickard and Luther, 2007b; Rickard and Luther III, 1997), les réactions surfaciques impliquées sont les suivantes :





D'autres auteurs associent la formation de pyrite à la présence de micro-organismes ou de matières organiques telles que les bactéries sulfato-réductrices ou les algues (Cutter and Kluckhohn, 1999; Degens and Ittekkot, 1982a; Ferris et al., 1987a; Fors et al., 2012; Kohn et al., 1998a; Rickard et al., 2007; Xiao et al., 2010). Ainsi, D. Rickard et al (Rickard et al., 2007) ont étudié les processus de précipitation de la pyrite, à température ambiante, au sein de cellules de plantes supérieures et d'algues. Ils montrent que ces cellules ont une plus grande réactivité de surface que les grains de pyrite. Par conséquent, en présence de cellules de plantes ou d'algues, la formation de la pyrite peut se réaliser dans des conditions de sursaturation plus faible. En outre, il a été montré que les micro-organismes sont également des précurseurs de nucléation potentiels (Degens and Ittekkot, 1982a; Ferris et al., 1987a; Kohn et al., 1998a; Xiao et al., 2010). En effet, les cellules organiques, qu'elles proviennent de plantes ou de bactéries, sont composées de fonction oxygène. Des polyèdres avec des liaisons métal-oxygène peuvent donc se former (Degens and Ittekkot, 1982a; Ferris et al., 1987a). Or, au sein de ce type de structure, les ions ferreux sont plus réactifs. Ainsi en absence de greigite et de mackinawite dans le système initial, la formation de pyrite pourrait être expliquée par la présence de cellules organiques dans le milieu.

## 2. Biocorrosion anaérobie

### 2.1. Nomenclatures & besoins élémentaires des bactéries

Les bactéries ont besoin, pour se développer, d'un environnement adéquat. Cet environnement est défini par :

- l'apport en eau ;
- l'apport en substances nutritives pour leur croissance, l'entretien et la division des cellules. Ces composés doivent en particulier fournir du carbone, de l'azote, du phosphore, du soufre et d'autres constituants qui composent la matière vivante. Selon la source de carbone utilisée, les bactéries sont dites :
  - autotrophes dans le cas du dioxyde de carbone ;
  - hétérotrophes dans le cas de composés carbonés complexes (le plus courant) ;

- une température optimale de croissance. Plus la température s'éloigne de cet optimum, plus la vitesse de croissance est faible. Il existe, pour chaque bactérie des valeurs limites minimales et maximales au-delà desquelles la croissance bactérienne s'arrête ;
- un pH optimum de croissance. De même que pour la température, il existe un pH optimal de croissance. Plus le pH s'éloigne de cet optimum, plus la vitesse de croissance est faible ;
- une teneur en oxygène : certaines souches nécessitent la présence d'oxygène dans le milieu pour se développer. Elles sont dites « aérobies strictes ». Au contraire, pour d'autres bactéries la présence d'oxygène inhibe la croissance. Elles sont dites « anaérobies strictes ». Il y a également des bactéries capables de croître que le milieu soit anaérobie ou aérobie. Elles sont appelées « anaérobies facultatives » ;
- l'accès à une source d'énergie pour les réactions métaboliques, l'absorption des nutriments, la mobilité de certaines souches. Deux sources principales d'énergie sont possibles : les substances chimiques (souches bactériennes « chimiotrophes ») ou la lumière (souches bactériennes « phototrophes »)

Une souche bactérienne est classée dans une famille, un genre et une espèce en fonction des éléments nutritifs dont elle a besoin, la forme d'énergie qu'elle utilise, les conditions physiques optimales, ses activités chimiques, sa forme, sa taille ou encore sa structure. Le nom d'une souche bactérienne est formé de deux termes latins écrits en italiques. Il s'agit tout d'abord du nom du genre auquel la souche bactérienne appartient, puis de l'épithète spécifique d'une espèce particulière.

A titre d'exemple nous pouvons citer la souche bactérienne *Desulfovibrio* (genre) *desulfuricans* (espèce). Les noms des familles, quant à eux, commencent toujours par une majuscule et ne s'écrivent pas en italiques : ex = Entérobactériaceae.

Pour chaque souche bactérienne peuvent être définies des conditions optimales de croissance. Six étapes successives peuvent se distinguer au cours de la croissance d'une bactérie (Figure II-3) :

- la phase de latence durant laquelle le taux de croissance est nul. Cette phase dure le temps nécessaire à la bactérie pour synthétiser les enzymes adaptées au nouveau substrat. Sa durée varie donc en fonction de l'âge des bactéries et de la composition du milieu ;
- la phase d'accélération de croissance lorsqu'il se produit une augmentation de la vitesse de croissance ;

- la phase de croissance exponentielle durant laquelle le taux de croissance atteint un maximum. Cette phase dure tant que la vitesse de croissance est constante ;
- la phase de ralentissement durant laquelle il y a un ralentissement de la croissance. Les différents nutriments du milieu s'épuisent et les déchets s'accumulent. C'est au cours de cette phase que débute l'autolyse, c'est-à-dire l'autodestruction, des bactéries ;
- la phase maximale stationnaire pour laquelle le taux de croissance est de nouveau nul car les bactéries qui se multiplient compensent celles qui meurent ;
- la phase de déclin présente un taux de croissance négatif. Toutes les ressources nutritives sont épuisées et les métabolites toxiques s'accumulent. La diminution du nombre d'organismes viables est observée. Par ailleurs, un phénomène de lyse cellulaire a lieu.

Lorsqu'un milieu s'éloigne des conditions optimales de croissance d'une bactérie, la vitesse de ce phénomène diminue.

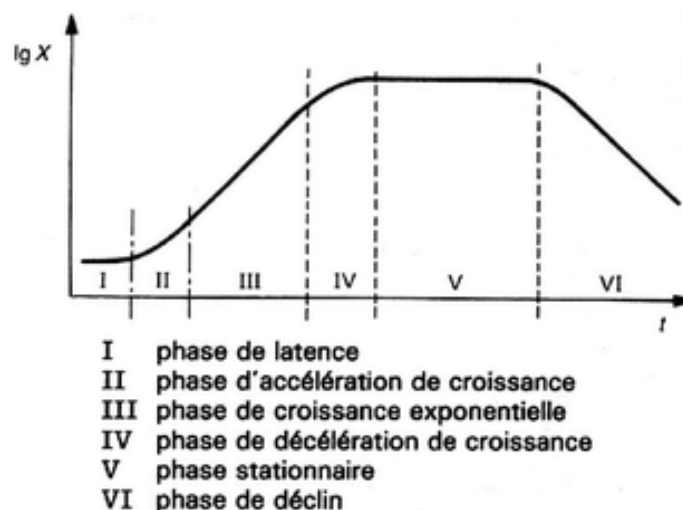


Figure II-3 : évolution de la croissance bactérienne au cours du temps (Bourat, 1992)

## 2.2. Survie bactérienne en conditions extrêmes anoxiques

Dans le cas du stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond, des conditions de température et de pression élevées ainsi qu'un environnement anoxique pauvre en nutriments sont attendus sur le long terme. Malgré des conditions usuellement considérées comme défavorables à la croissance bactérienne, des bactéries peuvent être observées.

En effet des études microbiologiques ont été menées à la fois sur l'argilite du Callovo-Oxfordien (Meuse/Haute-Marne, France) vouée à accueillir les déchets radioactifs (Gam et al., 2016; Mayeux, 2012; Necib et al., 2016; Poulain, 2006a), et sur l'argilite du Toarcien du site de l'IRSN situé à Tournemire (Aveyron, France), notamment dédié à des expériences sur des systèmes acier/argilite/biodiversité (Urios et al., 2012). Quelle que soit l'argilite étudiée, ces études ont montré la présence d'une grande diversité bactérienne au sein même de l'argilite et aux interfaces fer/argilite.

Ainsi, des bactéries aérobies et des bactéries anaérobies hétérotrophes (qui utilisent une source de carbone organique) ont été identifiées dans l'ensemble des zones analysées. Des bactéries sulfato-réductrices et thiosulfato-réductrices ont également été identifiées. Par ailleurs, une quantité très importante de souches allochtones seraient introduites en sous-sol au cours de l'exploitation (Poulain, 2006b; Urios et al., 2012).

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la survie bactérienne dans l'environnement du stockage.

D'une part, les gammes de pression ou de températures considérées comme extrêmes peuvent constituer des conditions optimales de croissance pour certaines souches bactériennes. Ces bactéries sont désignées sous l'expression « bactéries extrêmophiles ».

D'autre part, le creusement de galeries au sein de la couche d'argilite peut entraîner des modifications de pression et de température dans la zone perturbée. Il pourrait donc se former des zones pour lesquelles la température est faible (10-20 °C) et la pression peu élevée, au moins en début d'exploitation du site de stockage, par rapport à ce que peuvent supporter des bactéries non-extrêmophiles ( $< 10 \text{ Patm}$ ) (Hauben et al., 1997; Marquis and Matsumura, 1978). Ainsi, sur le site de Tournemire, les BSR ont été isolées ou détectées dans une zone de fracture où les conditions de pression et de température sont différentes des zones constituées d'argilite saine jamais perturbée depuis la formation de la couche (Urios et al., 2012).

En outre, des bactéries anaérobies strictes ont été observées. Or, des conditions oxydantes s'établissent pendant quelques années suite au creusement des galeries avant que des conditions anoxiques stables se ré-établissent. Malgré la présence d'une grande quantité d'oxygène dans le milieu, ces bactéries anaérobies strictes ont donc survécu. Cette résistance peut s'expliquer notamment par la capacité de certaines bactéries à sporuler. La spore est une cellule dormante plus résistante que la forme usuelle de la bactérie et capable de germer pour reformer une bactérie viable lorsque les conditions redeviennent favorables à la croissance.

Ainsi, les bactéries *Desulfotomaculum* sont capables de sporuler lors d'une période aérobie transitoire jusqu'à ce que la teneur en dioxygène diminue suffisamment pour permettre à la spore de germer et ainsi de reformer une bactérie viable. Cette capacité à sporuler peut également leur permettre de survivre malgré de faibles apports en eau et en nutriments dus aux faibles propriétés diffusives de la roche.

Enfin, des bactéries sulfato-réductrices ont été observées très loin du mur, dans la zone non-perturbée. Or les formations argileuses profondes contiennent généralement peu de nutriments disponibles pour le développement microbien (Courdouan et al., 2007). Cependant les bactéries peuvent bénéficier de la production d'hydrogène lors de l'hydrolyse de l'eau interstitielle ou encore de dihydrogène lors de la corrosion de structures métalliques en conditions anoxiques. L'hydrogène jouerait alors le rôle de donneur d'électrons et permettrait ainsi à la réduction microbienne des sulfates de se produire (Libert et al., 2011a). Cordouan et al. (Courdouan et al., 2007) ont également mis en évidence la présence, dans l'eau interstitielle de l'argilite du Callovo-Oxfordien, d'un autre donneur d'électrons pouvant permettre la réduction microbienne des sulfates : l'acétate (1,865 mol/L).

### **2.3. Biofilm bactérien**

Certaines bactéries sont également capables de former autour d'elles une structure particulière appelée biofilm. Un biofilm est une interface hétérogène, évolutive et complexe formée en présence d'activité bactérienne. Il se forme en 5 étapes schématisées sur la Figure II-4 et présentées ci-dessous :

1. Adhésion réversible de bactéries isolées ;
2. Consolidation : organisation en amas ;
3. Colonisation : adhésion irréversible des bactéries sur la surface par l'intervention d'appendices cellulaires et d'exopolymères ;
4. Maturation : multiplication cellulaire et synthèse importante d'exopolymères ;
5. Erosion : retour de certaines cellules à l'état planctonique. Elles peuvent ainsi former un nouveau biofilm plus loin.

Ainsi, un biofilm est constitué d'une ou plusieurs colonies bactériennes coexistant dans une matrice d'exopolymères (EPS) sécrétées par celles-ci.

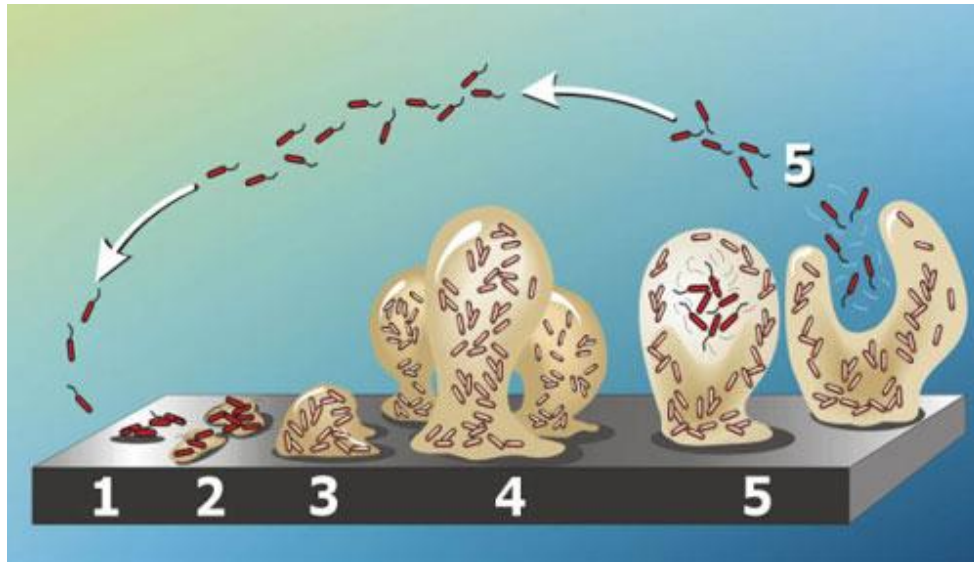


Figure II-4 : étapes de développement d'un biofilm bactérien (Dagbert, 2009)

Or, la formation d'un biofilm bactérien entraîne une meilleure résistance des bactéries aux agressions externes.

Une première hypothèse expliquant cette résistance est la création de micro-environnement à l'intérieur du biofilms (Stewart and Costerton, 2001). En effet, au sein d'un biofilm, plusieurs colonies bactériennes coexistent dans une matrice d'exopolymères qu'elles ont elles-mêmes produites. Par leur métabolisme, les bactéries modifient localement le milieu ce qui peut permettre à d'autres bactéries de se développer. Par exemple en milieu aéré, un biofilm constitué de bactéries aérobies peut se former. Ces bactéries consomment l'oxygène, ce qui crée des zones locales anoxiques au sein du biofilm et donc permet à des bactéries anaérobies de se développer. La création de micro-environnements permet donc aux bactéries de mieux résister aux conditions du milieu.

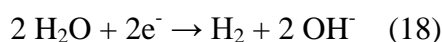
Une seconde hypothèse est que la gangue polymère formée par les EPS constitue une première barrière face aux agents microbiens grâce à ses propriétés structurales et mécaniques : piégeage, interactions etc... La formation d'un biofilm permettrait donc de mieux résister aux agressions externes (Stewart and Costerton, 2001).

#### 2.4. Mécanismes de biocorrosion

Il est connu que certaines souches bactériennes jouent un rôle non négligeable dans la corrosion des aciers, notamment en termes de vitesse de corrosion et de nature des produits de corrosion. C'est par exemple le cas des bactéries de type sulfato-réductrices, sulfato-oxydantes, ferro-oxydantes ou encore thiosulfato-réductrices.

Nous nous intéressons ici plus particulièrement aux bactéries de type sulfato-réductrices (BSR). Parmi les BSR sont observées des bactéries anaérobies strictes mais également des bactéries « anaérobies facultatives », c'est-à-dire qu'elles croissent préférentiellement dans un milieu anoxique mais peuvent supporter des périodes aérobies transitoires. Or, dans le contexte du stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond, après une période transitoire oxydante-réductrice, le milieu devient anoxique sur le long-terme. L'évolution des conditions rédox du milieu est donc favorable au développement des BSR. En outre, le milieu contient de l'hydrogène en quantité, ce qui est également favorable à leur développement (Libert et al., 2011b).

Les BSR se caractérisent par leur capacité à utiliser les sulfates comme accepteur final d'électrons. Cette réaction est couplée à l'oxydation d'un donneur d'électrons : une molécule organique le plus souvent. Néanmoins, ainsi que nous l'avons préalablement expliqué, le dihydrogène présent en milieu anoxique peut également jouer le rôle de donneur d'électrons (AlAbbas et al., 2013; Beech and Sunner; Castaneda and Benetton, 2008; Marchal, 1999). Son oxydation en protons est rendue possible grâce à des enzymes hydrogénases (Beech and Sunner; Castaneda and Benetton, 2008) :



Cette réaction fournirait donc les électrons nécessaires à la réduction des sulfates du milieu en sulfures :



Cette réaction aurait lieu au sein de la bactérie en plusieurs étapes faisant intervenir plusieurs enzymes cytoplasmiques : ATP sulfurylase, pyrophosphatase, adényl sulfate réductase et bisulfite réductase (Marchal, 1999) :




---

<sup>1</sup> Adenosine triphosphate

<sup>2</sup> Adenosine phosphosulfate

<sup>3</sup> Pyrophosphate

<sup>4</sup> Adenosine monophosphate



La production de sulfures par les BSR associée à la formation de composés organiques tels que les exopolymères à l'interface métal/biofilm constitue un micro-environnement susceptible d'exalter ou d'inhiber la corrosion. Le Tableau II-2 présente une sélection de mécanismes faisant intervenir l'activité métabolique des BSR et aboutissant à une exaltation ou à une inhibition de la corrosion.

Tableau II-2 : mécanismes de corrosion impliquant les BSR

<b>Action bactérienne</b> (AlAbbas et al., 2013; Lemaître et al., 1998)	<b>Mécanisme impliqué</b>	<b>Effet sur la corrosion</b>	<b>Référence bibliographique</b>
Dépolarisation cathodique	Dépolarisation cathodique par action de l'hydrogénase	Exalte	(Kuehr et al., 1934)
Production de composés corrosifs	Relâchement de composés corrosifs contenant du phosphore	Exalte	(Iverson and Olson, G., 1983)
Stimulation directe de la réaction anodique	Complexation de $Fe^{2+}$ par les exopolymères excrétés par les bactéries	Exalte	(Beech, 1996)
Stimulation directe de la réaction anodique	Précipitation de $Fe^{2+}$ sous forme de FeS	Exalte	(Wanklyn and Spruit, 1952)
Stimulation directe de la réaction cathodique	Modèle BCSR : Biocatalytic Cathodic Sulfate Reduction	Exalte	(Gu and Xu, 2010; Gu et al., 2009; Zhao, 2008)
Dépôts hétérogènes en surface du matériau	Mécanisme à trois étapes de Romero	Exalte	(Romero, 2005)
Dépolarisation cathodique	Dépolarisation cathodique par formation d' $H_2S$	Exalte	(Costello, 1974; King and Miller, 1973; Lee and Characklis, 1993)
Dépolarisation cathodique	Cellule de concentration en soufre	Exalte	(Schaschl, 1980a)
Dépôts hétérogènes en surface du matériau	Corrosion galvanique Fe/FeS	Exalte	(King and Miller, 1973)
Dépôts hétérogènes en surface du matériau	Hétérogénéité du pH zone FeS / zone fer métal	Exalte	(Crolet, 1992)
Dépôt homogène en surface du matériau	Passivation par formation d'un dépôt homogène de sulfures de fer	Inhibe	(Marchal, 1999)
Production de composés corrosifs	Corrosion fissurante induite par sulfures et/ou hydrogène	Exalte	(Kakooei et al., 2012)

Al Abbas et al. (AlAbbas et al., 2013) ont étudié, lors d'expériences de laboratoire, l'impact de souches bactériennes sulfato-réductrices cultivées à partir d'échantillons prélevés dans des gisements de pétrole, sur la corrosion de l'acier faiblement allié API 5L X80 utilisé pour les oléoducs. Un suivi du potentiel en circuit ouvert, de la résistance de polarisation et des vitesses de corrosion a été réalisé par les auteurs. La Figure II-5 présente les résultats de ces mesures. Les auteurs observent que le système évolue rapidement pendant les 200 premières heures puis tend à se stabiliser. Ils observent également qu'au bout de 150h de corrosion environ, dans les conditions de ces expériences, le potentiel en circuit ouvert, la résistance de polarisation et la vitesse de corrosion sont plus élevés dans le système biotique que dans le système abiotique. Cette expérience est un exemple d'exaltation de la corrosion en présence de bactéries. Il semble donc que dans ce cas la vitesse de corrosion est augmentée du fait de la présence de bactéries.

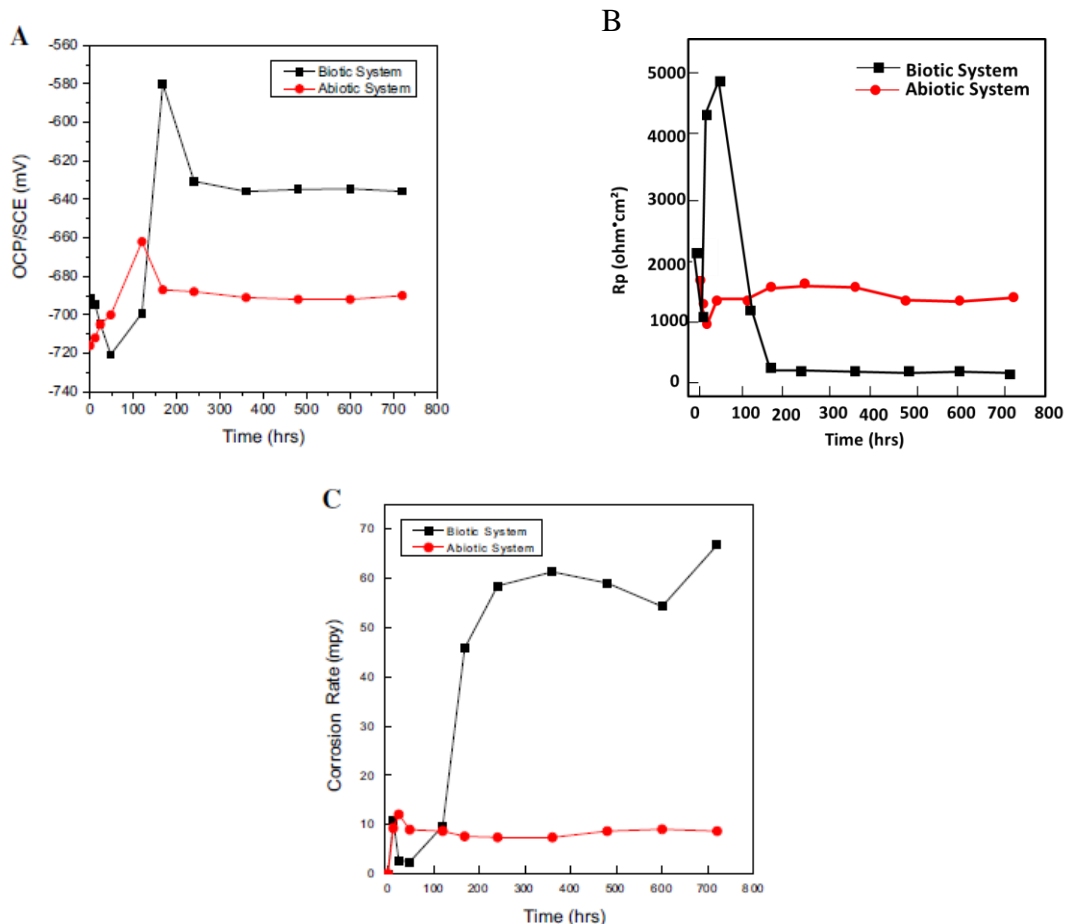


Figure II-5 : évolution (A) du potentiel en circuit ouvert ; (B) de la résistance de polarisation ; (C) de la vitesse de corrosion pour le suivi de la corrosion de l'acier API 5L X80 en milieu anoxique biotique et abiotique (AlAbbas et al., 2013)

## 2.5. Formation de sulfures de fer en présence de bactéries

Parmi les mécanismes de biocorrosion recensés préalablement (Tableau II-2), plusieurs font intervenir la formation de sulfures de fer en surface du matériau. La présence de sulfures de fer conduit à l'exaltation ou à l'inhibition de la corrosion selon le caractère homogène ou hétérogène de la couche formée.

La production de sulfures de fer en présence de bactéries est confirmée par de nombreuses études.

Ainsi, Al Abbas et al. (AlAbbas et al., 2013) observent la formation de mackinawite cristalline dès 30 jours de corrosion en présence d'un consortium de BSR.

D'autres études menées en milieu marin semblent montrer la formation biotique de mackinawite (nanocristalline, cristalline ou partiellement oxydée) sur des lingots de fer immergés pendant 2000 ans (Rémazeilles et al., 2009) ou encore sur des coupons d'acier non allié immergés pendant 6 mois à un an (Pineau et al., 2008). Par ailleurs, il a été observé, lors d'expériences de corrosion en laboratoire en présence de BSR, la formation de mackinawite partiellement oxydée en fer(III) et de greigite à partir de rouille verte sulfatée (Langumier et al., 2009, 2010). En outre, les expériences de corrosion menées par El Hajj et al. (Hajj et al., 2010) et Chautard et al. (Chautard, 2013) dans l'argilite ont également abouti à la formation de mackinawite cristalline et de mackinawite partiellement oxydée en fer (III).

Ainsi les sulfures de fer formés en présence de bactéries sont les mêmes que ceux formés en milieu abiotique, c'est-à-dire : la mackinawite nanocristalline, la mackinawite cristalline, la mackinawite partiellement oxydée en Fe(III), la greigite.

Ce sont donc les mêmes types de phases de sulfures de fer que celles observées en conditions biotiques et abiotiques. Ce qui soulève les questions suivantes :

- dans le cas de systèmes réels, comment déterminer l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer observés ?
- comment peut-on détecter s'il y a eu une intervention bactérienne au cours du processus de corrosion ?

### 3. Isotopie

#### 3.1. Qu'est-ce que le fractionnement isotopique ?

Le fractionnement isotopique ( $\delta$ ) d'un échantillon est la variation entre le rapport des abondances de deux isotopes d'un élément, dit « rapport isotopique », par rapport au rapport isotopique d'un échantillon standard. Ce phénomène est susceptible de se produire pour les éléments légers tels que le carbone, l'oxygène ou encore le soufre.

Les isotopes stables du soufre sont au nombre de quatre :  $^{32}\text{S}$  (94,9%),  $^{33}\text{S}$  (0,7%),  $^{34}\text{S}$  (4,3%) et  $^{35}\text{S}$  (traces). Seuls les isotopes  $^{32}\text{S}$  et  $^{34}\text{S}$  sont usuellement utilisés pour le calcul de la composition isotopique en raison de la faible abondance des isotopes  $^{33}\text{S}$  et  $^{35}\text{S}$ .

Le rapport isotopique est défini comme la concentration de l'isotope le plus lourd divisé par la concentration de l'isotope le plus léger. Dans le cas du soufre il se calcule donc comme suit :

$$R_{34S} = \frac{^{34}\text{S}(\frac{\text{coups}}{\text{s}})}{^{32}\text{S}(\frac{\text{coups}}{\text{s}})} \quad (25)$$

Le fractionnement isotopique ( $\delta$ ) du soufre ( $\delta^{34}\text{S}$ ) peut alors être déterminé par l'équation suivante :

$$\delta^{34}\text{S} (\text{‰}) = 1000 \times \frac{R_{34S}(\text{échantillon}) - R_{34S}(\text{Standard})}{R_{34S}(\text{Standard})} \quad (26)$$

Est appelé « standard » isotopique un échantillon utilisé pour les différents calculs (normalisation, précision, fractionnement, fractionnement instrumental).

On distinguera un échantillon standard d'un échantillon de référence, c'est-à-dire un échantillon qui présente le comportement théoriquement attendu (Sahlstedt et al., 2013).

Le standard qui a été longtemps utilisé au sein de la communauté internationale comme standard pour le calcul de la composition isotopique du soufre est la CDT « Cañon Diablo Troilite » (Thode et al., 1961). Il s'agit d'une troïlite, un sulfure de fer hexagonal, provenant d'une météorite qui s'est écrasée en Arizona il y a 20 000 à 50 000 ans à proximité de Cañon Diablo. Cette troïlite étant de provenance extra-terrestre, elle est supposée être d'origine purement inorganique. Pendant longtemps le rapport isotopique  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  utilisé pour ce standard était :  $R = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,0450045$  (Jensen and Nakai, 1962).

Cependant Ding et al. (Ding et al., 2001) ont mis en évidence des variations dans la composition isotopique de cette troïlite pouvant atteindre 19 ‰. Désormais, c'est seulement une partie de la CDT qui est utilisée comme standard international. Cet échantillon de la CDT, appelé V-CDT, a une composition isotopique plus homogène :  $R = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,044164$ .

De manière rigoureuse, lorsque le rapport isotopique de l'échantillon est comparé à un autre composé ou une autre phase, et pas à un échantillon standard, le fractionnement isotopique est noté  $\epsilon$ . Néanmoins, la notation  $\delta$  est très régulièrement utilisée dans les articles à la place de la notation  $\epsilon$ . De même le terme de « fractionnement isotopique » est souvent employé à la place de « composition isotopique »

### 3.2. Fractionnement isotopique d'origine inorganique

Des phénomènes purement inorganiques peuvent mener à un fractionnement isotopique du soufre dans des composés soufrés par rapport à la source initiale de cet élément (Kleikemper et al., 2004; Thode, 1991).

D'une part, un échange isotopique peut intervenir lors de réactions à l'équilibre. H.G. Thode (Thode, 1991) donne comme exemple la réaction d'équilibre entre le dioxyde de soufre et le sulfure d'hydrogène. L'une des combinaisons isotopiques possible lors de cette réaction est :



Or la constante d'équilibre à 800°K vaut 1,0064 (Thode et al., 1971). Cela entraîne un enrichissement en  $^{34}\text{S}$  du dioxyde de soufre par rapport au sulfure d'hydrogène de l'ordre de +6,4 ‰ (Thode et al., 1971) à cette température.

D'autre part, lors de réactions unidirectionnelles, une différence de vitesse de réaction des différents isotopes aboutit à un fractionnement isotopique du produit de la réaction par rapport au composé soufré initial (Thode, 1991).

Ces phénomènes aboutissent à des fractionnements isotopiques au sein des composés soufrés (sulfures et sulfates) relativement faibles : entre -20 ‰ et +20 ‰.

Dans le cas de composés soufrés qui n'ont pas été impliqués dans le cycle sédimentaire (météorites, intrusion granitique, roches ignées d'origine primaire), la gamme de fractionnement  $\delta^{34}\text{S}$  observée est étroite : entre -10 ‰ et + 10 ‰. De plus elle est centrée sur la valeur de 0 ‰ qui correspond au fractionnement de la CDT (Figure II-6). Néanmoins, lorsque les composés soufrés sont issus de multiples réactions et équilibres chimiques inorganiques, cette gamme de fractionnement est un peu plus étendue : entre -20 ‰ et + 20 ‰. Elle reste cependant symétrique par rapport à la valeur de la CDT. C'est le cas par exemple des composés soufrés provenant des gaz et roches volcaniques.

En revanche, des gammes de fractionnement très étendues, et/ou excentrées du 0 de la CDT sont attribuées par H.G. Thode au cycle biologique du soufre (Figure II-6). Les bactéries seraient, selon lui, responsables des compositions isotopiques très éloignées de celle de la CDT. Les composés soufrés concernés sont, par exemple, les sulfures sédimentaires, les composés soufrés de l'eau de mer, du charbon ou encore du pétrole.

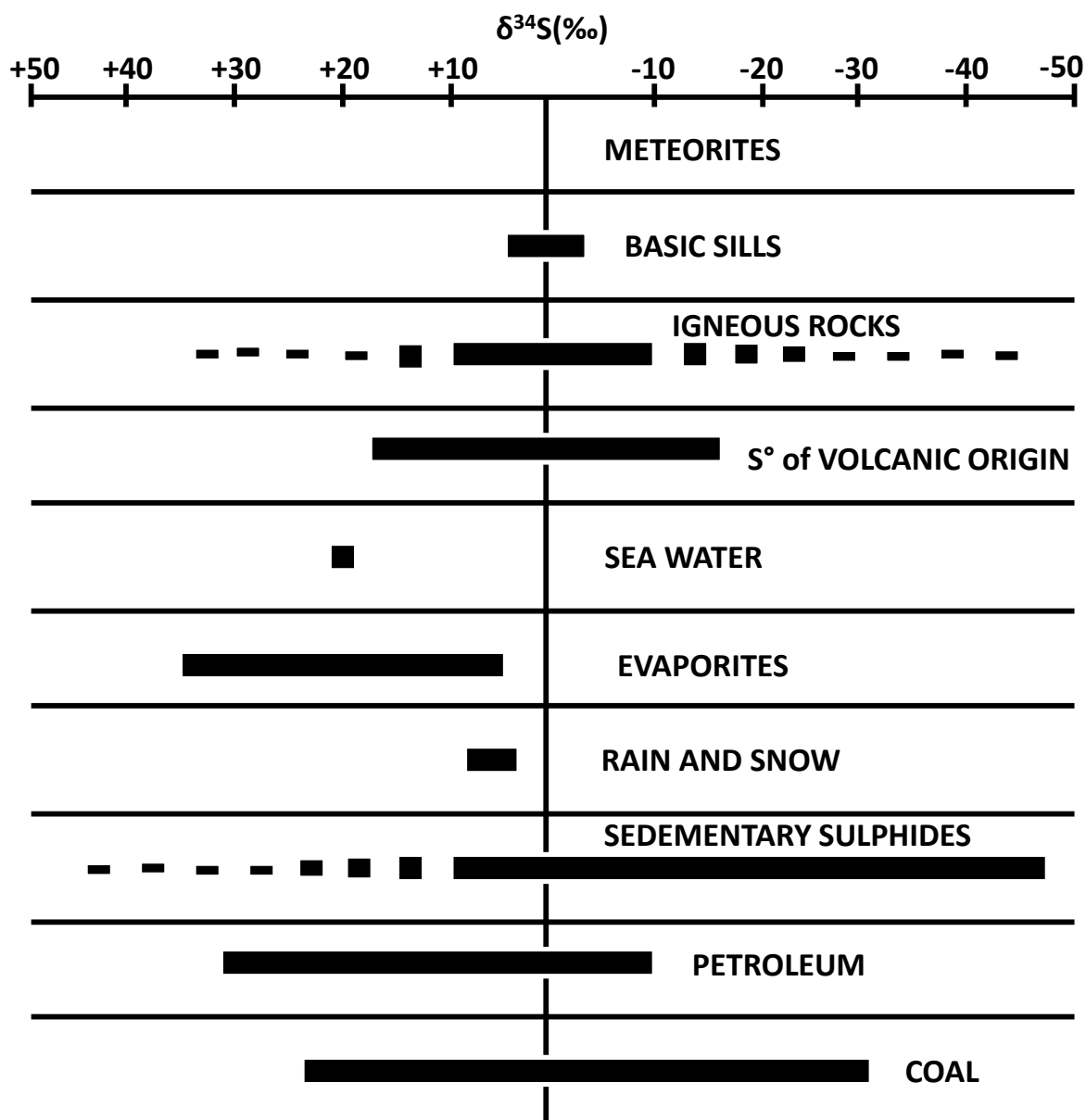


Figure II-6 : fractionnement isotopique du soufre par rapport à la CDT dans des composés soufrés (sulfures et sulfates) issus du milieu naturel (Thode, 1991)

### 3.3. Fractionnement isotopique d'origine bactérienne

Depuis l'étude réalisée par H.G. Thode (Thode, 1991), de nombreuses expériences de laboratoire effectuées en présence de bactéries ont été menées en solution. Elles semblent

montrer que l'intervention du métabolisme bactérien dans des processus réactionnels peut effectivement entraîner un important fractionnement isotopique sur les éléments légers (Bolliger et al., 2001; Canfield, 2001; Kendall and Caldwell, 1998; Kleikemper et al., 2004; Sim et al., 2011; Stam et al., 2010). En effet, les organismes utilisent l'espèce la plus légère parce qu'elle nécessite moins d'énergie pour la rupture des liaisons dans ces molécules (Kendall and Caldwell, 1998). Le plus souvent ce sont donc des considérations cinétiques qui peuvent expliquer les fractionnements isotopiques d'origine biologique.

Dans le cas des bactéries sulfato-réductrices (BSR), cela aboutirait à une déplétion en isotope  $^{34}\text{S}$  dans les ions sulfures issus de l'activité bactérienne et donc dans les sulfures de fer formés par réaction des ions ferreux avec ces sulfures. Au contraire, les sulfates restants dans le milieu seraient enrichis en  $^{34}\text{S}$ .

Canfield et al. (Canfield, 2001) observent effectivement des fractionnements élevés, de l'ordre de 30 à 40 ‰ lors d'expériences de laboratoire sur des populations naturelles de BSR métabolisées en présence de substrat organique naturel et à température ambiante.

L'étude réalisée par Sim et al. (Sim et al., 2011) sur la souche *Desulfovibrio sp.* (DMSS-1) dans différentes conditions de culture, a permis de montrer que les fractionnements isotopiques du soufre résultant de la réduction microbienne des sulfates peuvent atteindre des valeurs bien plus élevées que ce qui avait été préalablement reporté dans la littérature : jusqu'à 65 ‰. Le graphe de la Figure II-7 met en évidence par les lignes en pointillés noirs, l'extension de la gamme de fractionnements isotopiques pouvant résulter uniquement d'un phénomène de réduction microbienne des sulfates suite à l'étude réalisée par Sim et al (Sim et al., 2011) par rapport à la gamme de fractionnements isotopiques reportée jusqu'alors.

En outre, les fractionnements isotopiques obtenus dans diverses études reportées dans la littérature et menées sur des échantillons environnementaux ont également été présentés par Sim et al. (Sim et al., 2011) sur le graphe de la Figure II-7. Les auteurs ont ainsi montré que dans le cas des échantillons environnementaux, les fractionnements isotopiques obtenus sont du même ordre de grandeur (entre 0 et 75 ‰) que dans le cas de cultures pures de bactéries.

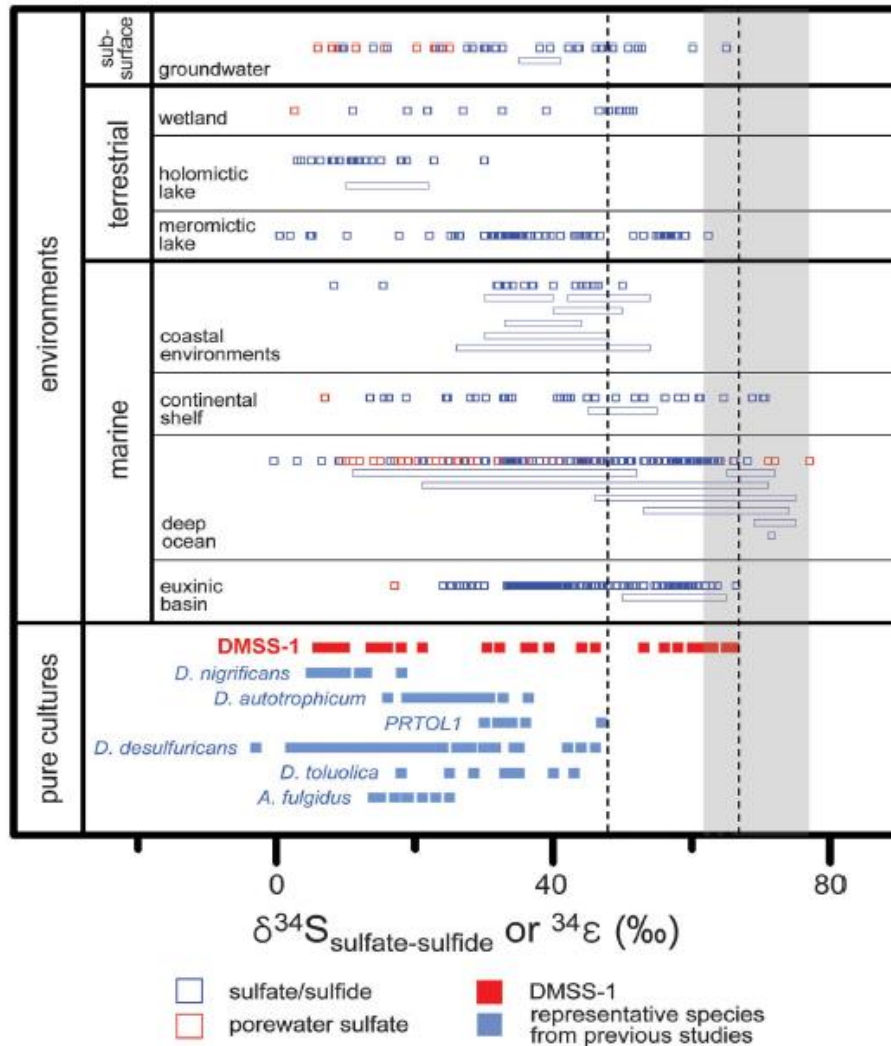


Figure II-7 : fractionnements isotopiques des sulfures par rapport aux sulfates ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate-sulfide}}$ ) obtenus sur des échantillons environnementaux et facteurs d'enrichissement isotopique ( $^{34}\epsilon$ ) obtenus sur des cultures pures de 44 bactéries sulfato-réductrices. Les fractionnements isotopiques des échantillons environnementaux ont été estimés à partir des sulfates et des sédiments dissous, des sulfures dissous, ou encore des concentrations et de la composition isotopique des sulfates de la solution interstitielle. Dans le cas des cultures pures, chaque point correspond à des conditions de culture différentes. Les lignes en pointillés noirs indiquent la gamme de fractionnement supplémentaire obtenue dans cette étude avec la souche DMSS-1 par rapport aux études réalisées précédemment sur des cultures pures de bactéries. La zone grise correspond à la variation du fractionnement isotopique en fonction de la température. La liste complète des références, données et critères sont disponibles dans les annexes « table S1 » et « table S2 » de l'article de Sim et al. (Sim et al., 2011).



### 3.4. Facteurs impactant le fractionnement isotopique

Il est remarquable que des fractionnements isotopiques très variés soient obtenus avec une même souche bactérienne ou dans un même type d'environnement (Figure II-7). En effet, la composition isotopique est très sensible à plusieurs paramètres. Nous allons évoquer les principaux facteurs impactant le fractionnement isotopique dans cette partie.

#### 3.4.1. Milieu

Selon Jesen et Nakai (Jensen and Nakai, 1962), le fractionnement isotopique du soufre d'origine biologique dépendrait de la disponibilité en réactif soufré dans le milieu.

Dans le cas d'un système ouvert, la source de sulfates est en perpétuel renouvellement. Par conséquent, la composition isotopique des sulfates du milieu reste inchangée (Jensen and Nakai, 1962). Par ailleurs, les sulfures précipités présentent une déplétion en  $^{34}\text{S}$  constante par rapport aux sulfates.

Au contraire, dans un système fermé, les compositions isotopiques des sulfates et des sulfures évoluent au cours de la réaction (Figure II-8) (Jensen and Nakai, 1962; Thode, 1991). La déplétion en  $^{34}\text{S}$  des sulfures est maximale en début de réaction. Cependant au fur et à mesure que la concentration en sulfate dans le milieu diminue, l'utilisation préférentielle d'un isotope plutôt qu'un autre se raréfie. Ainsi, le fractionnement isotopique moyen des sulfures, déterminé par des méthodes d'analyse isotopique globales, diminue jusqu'à devenir nul à la fin de la réaction. En outre, la source de sulfate devient, en système fermé, de plus en plus enrichie en  $^{34}\text{S}$  avec la consommation préférentielle des sulfates  $^{32}\text{S}$  au cours de la réaction. Cet enrichissement peut atteindre plusieurs dizaines de pour mille. Par conséquent, dans le cas d'un système fermé, selon l'évolution de la réaction atteinte lors de l'analyse isotopique, des valeurs tout à fait différentes de composition isotopique peuvent être obtenues à la fois pour les sulfates et les sulfures.

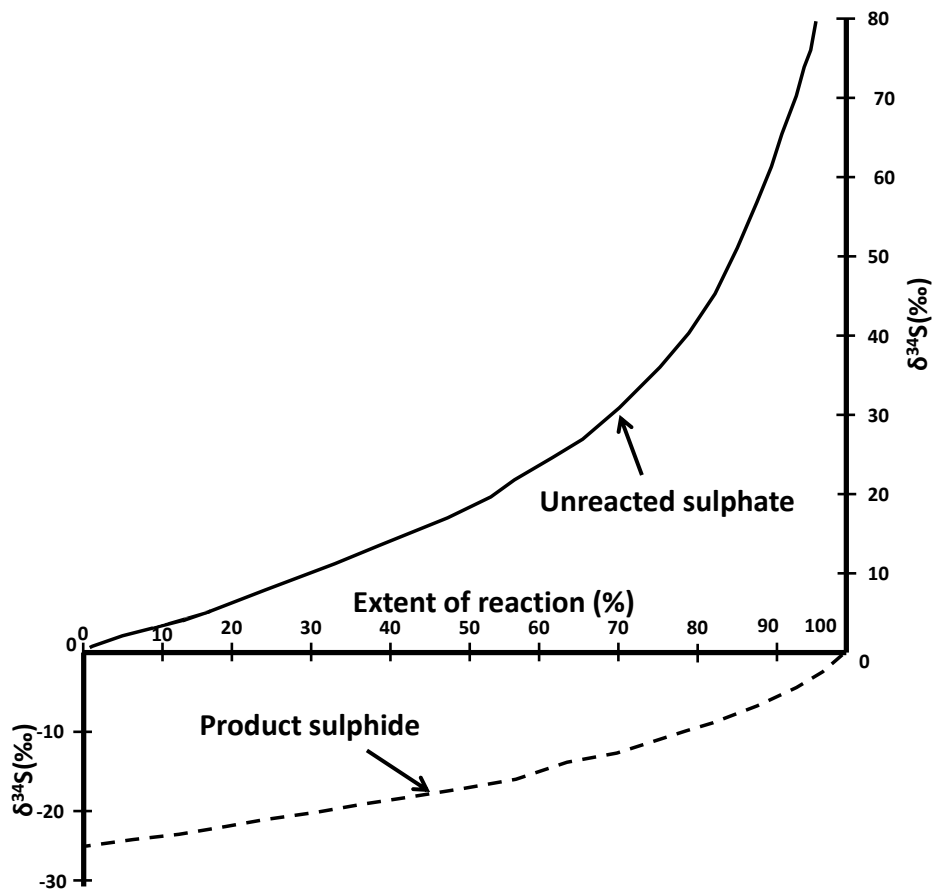


Figure II-8 : évolution du fractionnement isotopique du soufre au sein des sulfures produits et des sulfates restants en système fermé lorsque  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  est réduit 1,024 fois plus vite que  $^{34}\text{SO}_4^{2-}$  (Thode, 1991)

### 3.4.2. La température

En outre, Canfield et al. (Canfield et al., 2006) a réalisé une étude de l'évolution du fractionnement isotopique d'origine biologique en fonction de la température. Pour cela, les auteurs ont placé des tubes à cultures contenant un milieu semblable au milieu DSMZ 194 et inoculés avec la souche bactérienne *Desulfovibrio desulfuricans* (DSMZ 642) à des températures comprises entre les températures minimale (-1°C) et maximale (40°C) de croissance de la souche utilisée. Ces conditions ont été maintenues pendant 150 jours.

Les auteurs ont alors constaté que, pour cette souche et dans les conditions de l'expérience, le fractionnement isotopique obtenu est plus faible aux températures intermédiaires (~ 15 °C) qu'aux températures les plus faibles (~ -1 °C) ou les plus élevées (~40 °C) (Canfield et al., 2006). Les résultats obtenus au cours de cette étude sont contradictoires avec les résultats obtenus préalablement avec d'autres souches bactériennes

(Canfield, 2001; Harrison and Thode, 1958; Kaplan and Rittenberg, 1964; Kemp and Thode, 1968; Rees, 1973).

Les auteurs ont émis l'hypothèse que la variation du fractionnement isotopique dépend de la prépondérance relative du transfert des sulfates entre l'intérieur et l'extérieur des cellules ou des échanges entre les composés soufrés dans la réserve interne de sulfures de bactérie. La prépondérance relative de ces deux phénomènes dépendant de la souche bactérienne considérée, cela expliquerait l'obtention de résultats différents dans l'étude de Canfield et al. (Canfield et al., 2006) par rapport à ce qui est généralement observé.

Par conséquent, il existe un impact de la température sur le fractionnement isotopique du soufre obtenu mais celui-ci dépend de la souche bactérienne impliquée dans la réduction des sulfates en sulfures.

### **3.4.3. Cinétique**

Les recherches effectuées par différents auteurs (Aharon and Fu, 2000; Antler et al., 2013; Bolliger et al., 2001; Canfield, 2001; Kendall and Caldwell, 1998) sur l'impact des vitesses de réactions sur le fractionnement isotopique résultant, mettent en évidence une relation inversement proportionnelle entre la vitesse de réaction de la réduction des sulfates et le fractionnement isotopique. En général les étapes de réactions plus lentes aboutissent à un fractionnement plus élevé car l'organisme a le temps d'être plus sélectif (Kendall and Caldwell, 1998). Par ailleurs, les réactions retour deviennent moins significatives par rapport aux réactions aller ce qui aboutit à un fractionnement proche de celui attendu seulement du fait de la membrane cellulaire.

### **3.4.4. Mécanismes réactionnels proposés**

Le type et le nombre d'étapes constituant le mécanisme réactionnel de réduction des sulfates par les bactéries influencent également la valeur du fractionnement isotopique. Prenons par exemple le cas de la réduction bactérienne des sulfates en sulfures par *D. sulfuricans*. Rees et al. (Rees, 1973) explique qu'en l'absence de limitations de vitesse, le fractionnement total est la somme des effets isotopiques cinétiques ayant lieu au cours des différentes étapes de la réduction (Figure II-9) :

- étape 1 : +3 ‰ d'enrichissement en  $^{34}\text{S}$  des sulfates internes par rapport aux sulfates externes à la cellule.

- étape 2 : +0 ‰
- étapes 3 & 4 : -50 ‰ de déplétion en  $^{34}\text{S}$  au cours de la réduction à cause de la coupure des liaisons S-O.

Les étapes de réduction intracellulaire seraient les réactions conduisant aux valeurs les plus élevées de fractionnement isotopique.

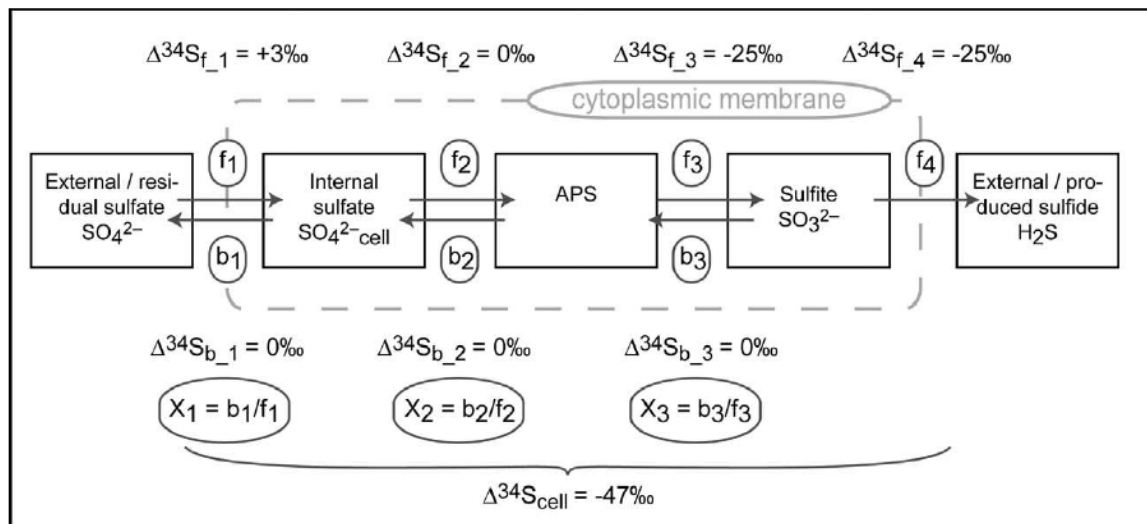


Figure II-9 : modèle de Rees révisé par Brunner et Bernasconi (Brunner and Bernasconi, 2005)

Puisque les effets isotopiques de toutes les étapes du métabolisme bactérien sont sommés, le fractionnement isotopique du soufre augmente au cours de la réaction car la plupart des étapes enzymatiques sélectionnent l'isotope du soufre le plus léger. Plus le nombre d'étapes est important plus le fractionnement isotopique résultant est susceptible d'être élevé.

De plus, le fractionnement est maximal quand tous les intermédiaires, réservoirs internes et externes de sulfates inclus, sont à l'équilibre. En effet, les réactions allers et retour se produisent alors sans cesse alternativement, accentuant à chaque fois la discrimination en faveur de l'isotope le plus léger. Les fractionnements isotopiques résultants peuvent alors atteindre 70 ‰ (Antler et al., 2013).

## 4. Objectifs

La survie de bactéries dans les conditions hostiles qui pourraient être celles du futur stockage géologique profond de déchets nucléaires, a été démontrée par différentes études (Libert et al., 2013; Poulain, 2006b; Urios et al., 2012). Parmi les bactéries mises en évidence dans les études associées au projet de stockage en milieu géologique profond, sont identifiées les BSR.

Ces bactéries, en formant des sulfures à partir des sulfates du milieu environnant, sont susceptibles de modifier les processus de corrosion (AlAbbas et al., 2013; Lemaître et al., 1998). Des sulfures de fer peuvent notamment se former au sein des produits de corrosion des structures en acier non ou faiblement allié. Néanmoins, nous avons vu que des réactions totalement inorganiques peuvent également conduire à la formation de sulfures de fer (Sherar et al., 2013b, 2013a).

Or, les phases de sulfures de fer sont les mêmes qu'elles proviennent d'un processus organique ou inorganique : pyrite ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}^{-\text{I}}_2$ ), mackinawite cristalline ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}^{-\text{II}}_{1-x}$ ), mackinawite partiellement oxydée ( $\text{Fe}^{\text{II}}_{1-3x}\text{Fe}^{\text{III}}_{2x}\text{S}^{-\text{II}}$ ), greigite ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}^{-\text{II}}_4$ ). Ainsi, dans les milieux riches en sulfures, la présence de sulfures de fer dans les couches de produits de corrosion des matériaux ferreux ne garantit pas à elle seule qu'il y ait eu une influence de l'activité bactérienne sur les processus de corrosion.

L'analyse de la composition isotopique du soufre par des techniques de spectrométrie de masse globales telle que le CF-IRMS (Continuous Flow Isotopic Ratio Mass Spectrometry) sont actuellement employées pour déterminer l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer. En effet, ainsi que nous l'avons expliqué plus haut, les bactéries utiliseraient préférentiellement l'isotope le plus léger pour leur métabolisme (Kendall and Caldwell, 1998).

Cela aboutirait à une déplétion en  $^{34}\text{S}$  dans les sulfures issus de l'activité bactérienne et donc dans les sulfures de fer formés par réaction des ions ferreux avec ces sulfures. Au contraire, les sulfates restants dans le milieu seraient enrichis en  $^{34}\text{S}$ . L'analyse isotopique des sulfures et/ou des sulfates permettrait donc de conclure sur l'intervention possible des bactéries au cours du processus de corrosion.

Lors des études de corrosion, pour pouvoir prédire sur le long-terme les vitesses de corrosion des enveloppes métalliques au sein des alvéoles HA, non seulement l'origine des sulfures de fer doit être élucidée mais également les mécanismes de formation de ces phases

ainsi que leurs impacts, ainsi que celui des bactéries si leur présence est attestée, sur les processus de corrosion.

Pour cela, il est nécessaire de pouvoir déterminer l'origine des sulfures de fer tout en préservant les faciès de corrosion c'est-à-dire sans préparer les échantillons sous forme de poudres comme cela est le cas lorsque des techniques globales de spectrométrie de masse du solide sont utilisées. En outre, il serait intéressant de pouvoir obtenir une information sur la composition isotopique locale du soufre en fonction de la localisation des liserés de sulfures de fer au sein de la couche de produits de corrosion.

L'objectif de ce travail de thèse est ainsi de développer une méthode de détermination de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer « in situ », au sein même des couches de produits de corrosion des matériaux métalliques. Pour cela, les techniques de spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS) sont plus particulièrement étudiées. Le but est ensuite d'utiliser la méthodologie développée afin de déterminer les mécanismes probables de formation des sulfures de fer dans des systèmes réels de corrosion à moyen (1 à 2 ans) et très long terme (400 à 2000 ans).

Les questions auxquelles nous souhaitons répondre au cours de cette thèse sont les suivantes :

- les techniques SIMS sont-elles adaptées à l'étude de la composition isotopique du soufre au sein de liserés micrométriques observés dans les couches de produits de corrosion ?
- si oui :
  - o Quelle(s) sont la (ou les) technique(s) les plus adaptées et quelle est la méthodologie expérimentale à adopter pour obtenir des résultats fiables de fractionnement isotopique ?
  - o Les techniques SIMS permettent-elles de conclure quel que soit le type de système étudié et le contexte de prélèvement des échantillons ?
- après avoir obtenu une description fine des sulfures de fer au sein des couches de produits de corrosion, quels sont les mécanismes de corrosion mis en jeu dans les différents systèmes étudiés ?

### III. Méthode et techniques expérimentales

#### 1. Méthodologie analytique

Ce travail de thèse traite de la problématique de la détermination de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer observés lors de la corrosion anoxique de matériaux métalliques. La littérature présentée dans le chapitre précédent (Partie II) met en évidence que quel que soit leur mode de formation, biotique ou abiotique, les phases de sulfures de fer rencontrées dans ce type de profil de corrosion sont les mêmes : mackinawite (nanocristalline, cristalline ou partiellement oxydée), greigite, pyrite, pyrrhotite, smythite (AlAbbas et al., 2013; Duan et al., 2006; El Mendili et al., 2014; King and Miller, 1973; Langumier et al., 2009; Li et al., 2000; Neal et al., 2001; Romaine, 2014; Sherar et al., 2013a; Wikjord et al., 1980). La seule caractérisation structurale de ces sulfures de fer ne permet donc pas de conclure sur une potentielle intervention bactérienne dans les processus de formation des sulfures de fer. En revanche, la composition isotopique du soufre au sein de ces phases permettrait de conclure sur la (bio-)origine des sulfures de fer. En effet, les sulfures issus de l'activité métabolique seraient déplétés en soufre 34 par rapport à la source initiale de sulfate (Partie II.C.3.3).

La plupart des études traitant de l'origine biotique ou abiotique de composés soufrés sont menées dans le cadre d'études géologiques, cosmochimiques ou encore pétrochimiques (Baroni, 2006; Bühn et al., 2012; Druhan et al., 2014; Field et al., 2005; Kendall and Caldwell, 1998; Mehay, 2007; Thode, 1991; Thode et al., 1961). A notre connaissance une unique étude a été menée sur la composition isotopique des sulfures de fer formés lors des processus de biocorrosion anoxique (Little et al., 2012a). Toutes ces études, malgré des problématiques très différentes, emploient une même méthodologie analytique de détermination de la composition isotopique du soufre. Elle consiste à extraire le soufre sous forme de poudre de sulfate de baryum ou de sulfure d'argent. Puis, la combustion de ces poudres permet d'obtenir un gaz, le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>). Il est alors possible d'analyser le SO<sub>2</sub> par les techniques IRMS (Isotopic-Ration Mass Spectrometry) et d'en déduire la composition isotopique moyenne du soufre dans l'échantillon initial. Il s'agit d'une méthode d'analyse isotopique globale et destructrice. A l'issue de l'analyse, l'échantillon est détruit et la valeur de la composition isotopique obtenue est une moyenne de la composition isotopique du soufre sur l'ensemble de l'échantillon ayant subi les procédés d'extraction. Ce type de méthodologie analytique est parfaitement adapté lorsqu'il s'agit simplement de déterminer

l'origine biotique ou abiotique des composés. Néanmoins dans le contexte de la corrosion, l'objectif in fine n'est pas seulement de déterminer l'origine des sulfures de fer formés, mais aussi de mieux comprendre les processus de (bio-)corrosion impliqués. La morphologie et la localisation des sulfures de fer au sein des faciès de corrosion sont des informations importantes pour une bonne compréhension des mécanismes de corrosion. Il serait donc intéressant de pouvoir déterminer l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer tout en préservant les faciès de corrosion. Par ailleurs, l'homogénéité ou l'hétérogénéité de la composition isotopique du soufre localement au sein de la couche de produits de corrosion peut également renseigner sur :

- le type de système de corrosion en présence (ouvert, fermé, quasi-fermé),
- l'impact des porosités sur les processus de (bio-)corrosion puisque la présence d'un réseau poreux dense pourrait notamment faciliter la migration d'ions et/ou permettre à des bactéries de pénétrer dans la couche de produits de corrosion.
- la présence de zones de sulfures de fer biotiques et de zones de sulfures de fer abiotiques dans un même échantillon.

Les recherches menées dans le cadre de cette thèse ont donc tout d'abord consisté à développer des méthodes d'analyse isotopique locale permettant de préserver les couches de produits de corrosion. Les techniques d'analyse isotopique étudiées sont les techniques de spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS). Ces techniques permettent des analyses isotopiques locales de surface tout en conservant les informations relatives à la localisation et à la morphologie des phases de sulfures de fer observées. Ces techniques n'ont cependant jamais été utilisées pour la détermination de la composition isotopique du soufre dans le cadre de la corrosion anoxique de matériaux métalliques.

Afin d'étudier la pertinence et la faisabilité des études de composition isotopique du soufre au sein des sulfures de fer, deux types de systèmes sont pris en compte : des systèmes modèles et des systèmes réels moyen et long terme.

Dans le cas des systèmes modèles, toutes les données concernant les conditions de corrosion et leur évolution au cours du temps sont connues. Il s'agit de coupons de fer corrodés en conditions contrôlées de laboratoire avec ou sans bactéries sulfato-réductrices.

Dans le cas des systèmes réels, la quantité d'informations disponibles sur les conditions de corrosion est variable :

- l'échantillon CBCC est un échantillon corrodé en cellule de percolation biotique au contact avec de l'argilite du Toarcien (Tournemire, Auvergne-Rhône-Alpes)



lors d'une expérience menée pendant 13 mois par C. Chautard (Chautard, 2013). La population bactérienne est contrôlée et la composition isotopique des sulfates accessible.

- l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter est un coupon d'acier corrodé pendant deux ans à 85°C au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien au laboratoire de recherche souterrain de l'Andra à Bure. La population bactérienne est non contrôlée mais la composition isotopique de la source de sulfates est accessible (Lerouge et al., 2011, 2014; Vinsot et al., 2008).
- des échantillons archéologiques corrodés sur des durées pluri-séculaires. Ces échantillons constituent le cas extrême pour lequel nous ne connaissons ni les caractéristiques du système initial de corrosion, ni son évolution exacte depuis l'enfouissement des objets jusqu'à leur excavation.

La méthodologie analytique mise en place dans cette étude est détaillée Figure III-1.

Une première étape a consisté à étudier les profils de corrosion d'échantillons corrodés en milieu anoxique afin de bien appréhender les caractéristiques de ces liserés : taille, homogénéité, compositions élémentaire et structurale, cristallinité, environnement chimique. Ainsi les profils de corrosion, et en particulier les sulfures de fer présents dans les couches de produits de corrosion de ces échantillons, sont caractérisés à l'aide de méthodes d'analyse complémentaires : microscopie optique,  $\mu$ -spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage avec EDS. Il en résulte que les liserés de sulfures de fer peuvent être très fins, seulement quelques micromètres d'épaisseur. En outre, ils sont souvent mêlés à des phases carbonatées. Ces caractéristiques doivent être prises en compte lors du choix de(s) technique(s) SIMS employées et lors de l'optimisation des méthodologies analytiques associées.

Les caractérisations élémentaire et structurale de ces échantillons nous ont permis de sélectionner deux techniques SIMS grâce à leurs hautes résolutions spatiale et massique. La haute résolution spatiale est, en effet, compatible avec la taille micrométrique des liserés tandis que la haute résolution massique permet de séparer le signal du soufre 32 et le signal du dioxygène 16 dû à la présence de carbonates à proximité. Il s'agit des techniques nanoSIMS et ToF-SIMS mode burst. Les tests réalisés sur des échantillons de référence ainsi que sur les échantillons archéologiques, nous ont ensuite permis de développer et/ou optimiser les méthodologies analytiques employées afin d'obtenir des compositions isotopiques locales justes et précises.

Enfin, l'étude isotopique par SIMS des échantillons préalablement cités nous a permis de développer les raisonnements analytiques adaptés à chaque type d'échantillon en fonction de notre niveau de connaissance du système de corrosion.

En adaptant le raisonnement analytique en fonction des données à notre disposition, nous avons été en mesure de formuler des hypothèses sur l'origine des sulfures de fer observés et les mécanismes de corrosion ayant abouti à leur formation.

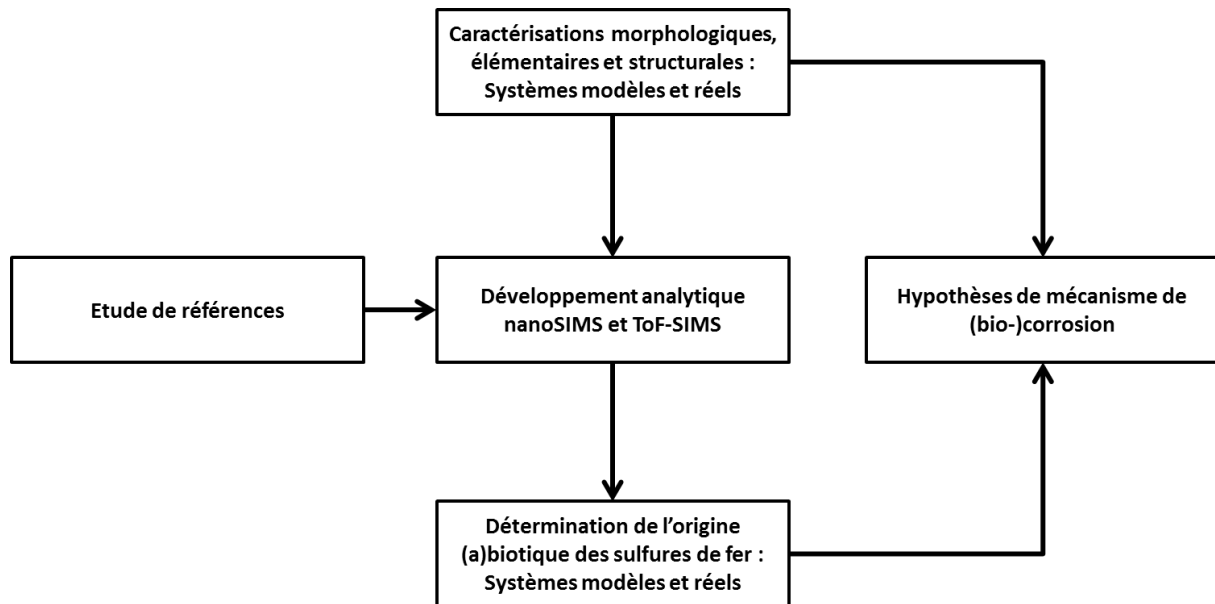


Figure III-1 : schéma de la méthodologie analytique employée

## 2. Corpus expérimental

Au cours de cette étude, deux types d'échantillons ont été étudiés :

- des systèmes modèles de corrosion biotique et abiotique ont été mis au point afin de pouvoir tester la pertinence de l'analyse isotopique par spectrométrie de masse à ions secondaires sur des systèmes de corrosion simples et parfaitement connus ;
- des systèmes réels de corrosion anoxique de moyen et long terme ont permis de tester l'adaptabilité de cette méthode à des systèmes de corrosion complexes seulement partiellement connus.

### 2.1. Systèmes modèles

#### 2.1.1. Démarche analytique

Les expériences présentées dans les paragraphes qui suivent visent à fournir des échantillons modèles afin de tester la validité de la démarche analytique en spectrométrie de masse à ions secondaires dans le cas idéal où nous connaissons *a priori* l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer.

L'objectif est de former, en conditions parfaitement contrôlées, des sulfures de fer soit d'origine purement biotique soit d'origine purement abiotique. Pour cela tout le matériel nécessaire ainsi que les solutions d'immersion (ou milieux de cultures) ont été stérilisés préalablement à l'immersion des coupons lors d'un cycle de 20 minutes à 121 °C en autoclave (Figure III-2). Les coupons, des disques de fer pur à 99,5 % (Goodfellow®) de 10 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, ont quant à eux été préalablement abrasés au papier Si/C (grade 320) afin de faciliter l'amorce de la corrosion grâce à une rugosité de surface élevée. Ils ont ensuite été plongés dans un bain d'éthanol à 96 % et placés aux ultrasons pendant 10 minutes afin de nettoyer la surface.



Figure III-2: autoclave utilisé pour la stérilisation

Ensuite les coupons sont exposés à des conditions corrosives. Deux types d'expériences ont été réalisés :

- des expositions à des conditions corrosives biotiques sur de courtes ou longues durées.
- des exposés à des conditions corrosives abiotiques :
  - sur de longues durées dans une solution carbonatée anoxique simple, c'est-à-dire composée uniquement de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis également de  $\text{Na}_2\text{S}$  après le premier mois de corrosion.
  - sur de courtes ou de longues durées dans le milieu de culture utilisé pour les expériences biotiques. Le protocole expérimental associé est identique à celui des expériences biotiques à l'exception que la souche bactérienne sélectionnée n'est pas inoculée dans les flacons témoins. L'objectif de ces expériences est de valider le protocole expérimental biotique. Par conséquent, **le protocole expérimental et les résultats principaux des expériences abiotiques court terme et long terme en milieu de culture (ou « expériences témoins ») seront uniquement traités dans le paragraphe associé aux expériences biotiques ci-après (Partie III.B.2.1.2).**

À l'issue des expositions à des conditions corrosives, les coupons sont extraits, séchés sur papier absorbant en enceinte anaérobie puis stockés en atmosphère inerte avant leur caractérisation. Trois coupons sont extraits à chaque échéance et pour chaque type

d'exposition à des conditions corrosives. Sur les trois coupons extraits, un premier est réservé pour des analyses de surface afin de vérifier la présence de sulfure, un deuxième est analysé en section transverse afin de préparer une surface plane pour les analyses par les techniques SIMS et un troisième est conservé en boîte de stockage anoxique ( $O_2 \sim 600$  ppm) pour servir de témoin. En outre, des prélèvements de solution d'immersion sont également réalisés à l'issue de chaque échéance de corrosion. Ces prélèvements de solution sont ensuite conservés dans des fioles pénicillines à + 5 °C jusqu'à leur traitement (Partie III.B.1.2.1.4).

Les protocoles expérimentaux d'expositions à des conditions corrosives sont présentés ci-dessous.

## 2.1.2. Protocole expérimental biotique

### 2.1.2.1. Sélection de souches bactériennes

L'objectif des expériences biotiques est d'obtenir la formation de sulfures par le métabolisme de bactéries de type BSR. Des tests de croissance ont été réalisés sur une sélection de 3 souches bactériennes. Ces souches ont été sélectionnées parmi plus de 140, appartenant à 21 genres bactériens selon les critères suivants : sulfato- et thiosulfato-réductrices, ni thermophiles (croissance optimale pour des températures très élevées, en principe au-delà de 40 °C), ni psychrophile (croissance optimale pour des températures basses, en principe en dessous de 20 °C), ni halophile (croissance optimale en milieu marin, avec une concentration en NaCl > 3 % ou 30 g/l), avec un optimum de pH autour de 7.

Le Tableau III-1 présente les différentes souches et les milieux associés ainsi que les gammes de température optimum pour chacune de ces espèces. Ces milieux ont été définis par les inventeurs des souches. Leur composition est détaillée dans le Tableau III-2.

Tableau III-1 : association souche bactérienne et conditions de culture.

abréviation	souche	milieu	Température (optimum) en °C
Da	<i>Desulfotomaculum aeronauticum</i>	642 <sup>5</sup>	20 - (37) - 42
Dy	<i>Desulfosporosinus youngiae</i>	641 <sup>6</sup>	8 - (32-35) - 39
S105	<i>Desulfotomaculum aquiferis</i> S105	Bs105	30 - (37-42) - 45

<sup>5</sup> Milieu 642 de la Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen ([www.dsmz.de](http://www.dsmz.de))

<sup>6</sup> Milieu 641 de la Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen ([www.dsmz.de](http://www.dsmz.de))

Tableau III-2 : composition des milieux de culture

Milieu	642	641	Bs105
pH	6 - (7) - 9	6 - (7) - 9	6 - (7) - 9
Salinité	0 - 2,5 g/L	0 - 2,5 g/L	0 - 2,5 g/L
Trace element solution SL-10 (Widdel et al., 1983)	1,0 ml	1,0 ml	1,0 ml
Selenite-tungstate solution (Tschech and Pfennig, 1984)	1,0 ml	1,0 ml	
NaCl	-	-	1,0 g/l
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0 g/L	2,0 g/l	3,0 g/l
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	1,0 g/L	1,0 g/l	-
Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	0,1 g/l	0,1 g/l	-
NaHCO <sub>3</sub>	2,0 g/L	2,0 g/l	-
Extrait de levure	1,0 g/L	1,0 g/l	1,0 g/l
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-	-	0,3 g/l
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,5 g/l	0,5 g/l	0,3 g/l
NH <sub>4</sub> Cl	1,0 g/l	1,0 g/l	1,0 g/l
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,1 g/l	0,1 g/l	0,1 g/l
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1,0 g/l	1,0 g/l	-
Lactate de sodium (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Na)	-	2,5 g/l	-
Pyruvate de sodium (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Na)	2,5 g/l	-	2,2 g/l
MgCl <sub>2</sub>	-	-	0,5 g/l
Vitamines <sup>7</sup>	10 ml	10 ml	10 ml

#### 2.1.2.2. Tests de culture

Un milieu de culture a été déterminé par les inventeurs des souches pour chacune d'elles. Néanmoins ces souches sont susceptibles de pousser dans des milieux différents. Dans le cas des trois souches (Da, Dy et S105), le milieu 642 semble être un bon compromis. Les tests de croissance ont donc été effectués dans le milieu 642.

Des précultures de chacune de ces trois souches ont été réalisées. Les souches ont été inoculées dans différentes fioles contenant le milieu 642. Pour chaque souche les croissances obtenues ont été étudiées pour deux dilutions initiales d'ensemencement : 1/25 (~5.10<sup>6</sup> cellules/ml) et 1/250 (~5.10<sup>5</sup> cellules/ml). Les résultats des tests de croissance sont rassemblés dans le tableau Tableau III-3.

<sup>7</sup> Mélange de vitamines détaillé dans la fiche du milieu 141 de la Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen ([www.dsmz.de](http://www.dsmz.de))

Tableau III-3 : tests de croissance

Souche	Dilution de départ	Temps pour atteindre la phase stationnaire (jours)
Da	1/25	3
	1/250	3
Dy	1/25	3
	1/250	6
S105	1/25	1
	1/250	3

Les tests de croissance ont été effectués pour deux dilutions initiales d'ensemencement. À l'exception de la souche Da, la dilution de l'ensemencement permet de ralentir le processus. Il est donc possible de moduler les vitesses de croissance des souches Dy et S105 en modifiant l'ensemencement initial du milieu.

Par ailleurs, les temps de croissance observés sont très courts pour toutes les souches. La phase stationnaire, donc *a priori* la fin de la croissance et le ralentissement de l'activité métabolique, est atteint en moins d'une semaine dans tous les cas. Les souches Da, Dy et S105 pourraient donc permettre d'atteindre des vitesses maximales de formation de sulfures biotiques en seulement quelques jours.

Avec une dilution de 1/25, la souche S105 est la plus rapide : 1 jour pour atteindre la phase stationnaire. À la même dilution les souches Da et Dy croissent trois fois plus lentement : 3 jours pour atteindre la phase stationnaire.

Par conséquent, la souche S105 est la souche avec la vitesse de croissance la plus élevée. Il est possible de moduler cette vitesse de croissance en modifiant l'ensemencement initial du milieu. En outre, cette souche est très bien connue et maîtrisée par le laboratoire où ont été réalisés ces expériences (EEM, IPREM, Université de Pau et du Pays de l'Adour). Nous avons donc décidé d'utiliser **la souche bactérienne *Desulfotomaculum aquiferis* S105** (Berlendis et al., 2016) **et le milieu de culture associé, Bs105**, pour les expériences d'exposition à des conditions corrosives biotiques.

### 2.1.2.3. Protocoles expérimentaux biotiques

Le milieu, après stérilisation, a été purgé sous agitation par un mélange N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (95/5 %) pendant 1 h30 pour en chasser le dioxygène (Figure III-3).

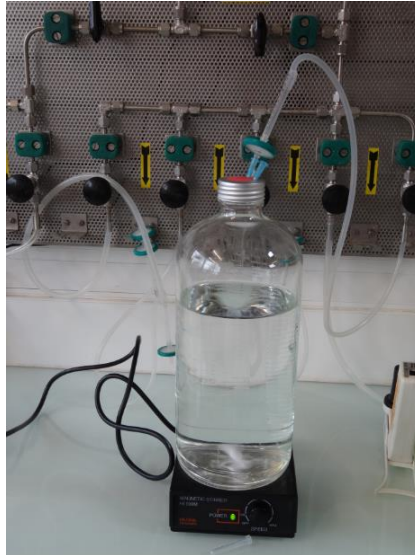


Figure III-3 : système de purge du milieu sous N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> après autoclavage

Une préculture de la souche S105 est également réalisée préalablement au début des expositions à des conditions corrosives. Le suivi de la croissance bactérienne est fait par observation microscopique.

Les expositions à des conditions corrosives en elles-mêmes ne sont réalisées, en enceinte anaérobie (atmosphère N<sub>2</sub>, ~10 ppb d'O<sub>2</sub>, Figure III-4) qu'une fois que la phase stationnaire de croissance de la préculture est atteinte.



Figure III-4 : enceinte anaérobie

**Deux types d'expositions à des conditions corrosives biotiques ont été réalisés : des expériences courtes durées (jusqu'à 14 semaines de corrosion) et des expériences longues durées (jusqu'à 10 mois de corrosion).** En effet, l'objectif de ces expériences de



corrosion est de former des sulfures de fer dans des conditions totalement contrôlées. Or, lors des expériences d'expositions à des conditions corrosives biotiques, la dispersion de composés issus de la lyse bactérienne est susceptible de se produire lorsque la phase stationnaire de croissance de la souche est atteinte. Par conséquent, afin de limiter l'impact de ces produits de la lyse cellulaire sur la composition de la solution d'immersion des coupons, deux protocoles ont été testés :

- le renouvellement régulier du milieu de culture et de l'inoculum bactérien. Cette démarche a abouti à des expositions à des conditions corrosives sur des durées courtes allant de 3 jours à 14 semaines.
- la filtration et la réinjection immédiate de la solution d'immersion deux semaines après le début des expositions à des conditions corrosives. Ce protocole a permis de réaliser des expositions à des conditions corrosives sur de longues durées allant de 1 mois à 10 mois.

#### **2.1.2.3.1. Expériences courtes durées**

Afin de limiter le stress oxydatif des bactéries, un réducteur peut être ajouté au milieu. Lors des expériences courtes durées (jusqu'à 14 semaines de corrosion), le réducteur de milieu utilisé est le  $\text{Na}_2\text{S}$  car c'est le réducteur de milieu conseillé dans le milieu de culture Bs105. Tous les coupons sont exposés à des conditions corrosives simultanément dans deux flacons contenant du milieu frais : un flacon dans lequel la souche est inoculée et un flacon témoin (Figure III-5, première étape). Puis les flacons sont placés à l'étuve à 37 °C pour une première période d'incubation (Figure III-5, deuxième étape).

Durant cette période, la croissance bactérienne est suivie par comptage des bactéries en microscopie optique, sur des prélèvements de milieu (20  $\mu\text{L}$ ) réalisés toutes les 24h environ. En début d'exposition à des conditions corrosives, la densité bactérienne dans le milieu est d'environ 10 cellules/mL tandis qu'en fin de croissance elle atteint environ 400 cellules/mL. Afin de limiter l'impact des composés issus de la lyse bactérienne sur le phénomène de corrosion, nous avons décidé, après des laps de temps courts allant de 3 jours à 8 semaines, de transférer les coupons dans un nouveau milieu frais (Figure III-5, quatrième étape). La période entre chaque transfère a été augmenté de 3 jours, avant le premier transfert, à 8 semaines, avant le dernier transfert, afin de laisser de plus en plus longtemps les bactéries dans le milieu et d'ainsi, peut-être augmenter la quantité de sulfures produite par échéance.

Avant chaque transfert trois coupons sont extraits pour analyse tandis que la corrosion des autres coupons se poursuit dans un nouveau milieu frais (Figure III-5, cinquième étape).

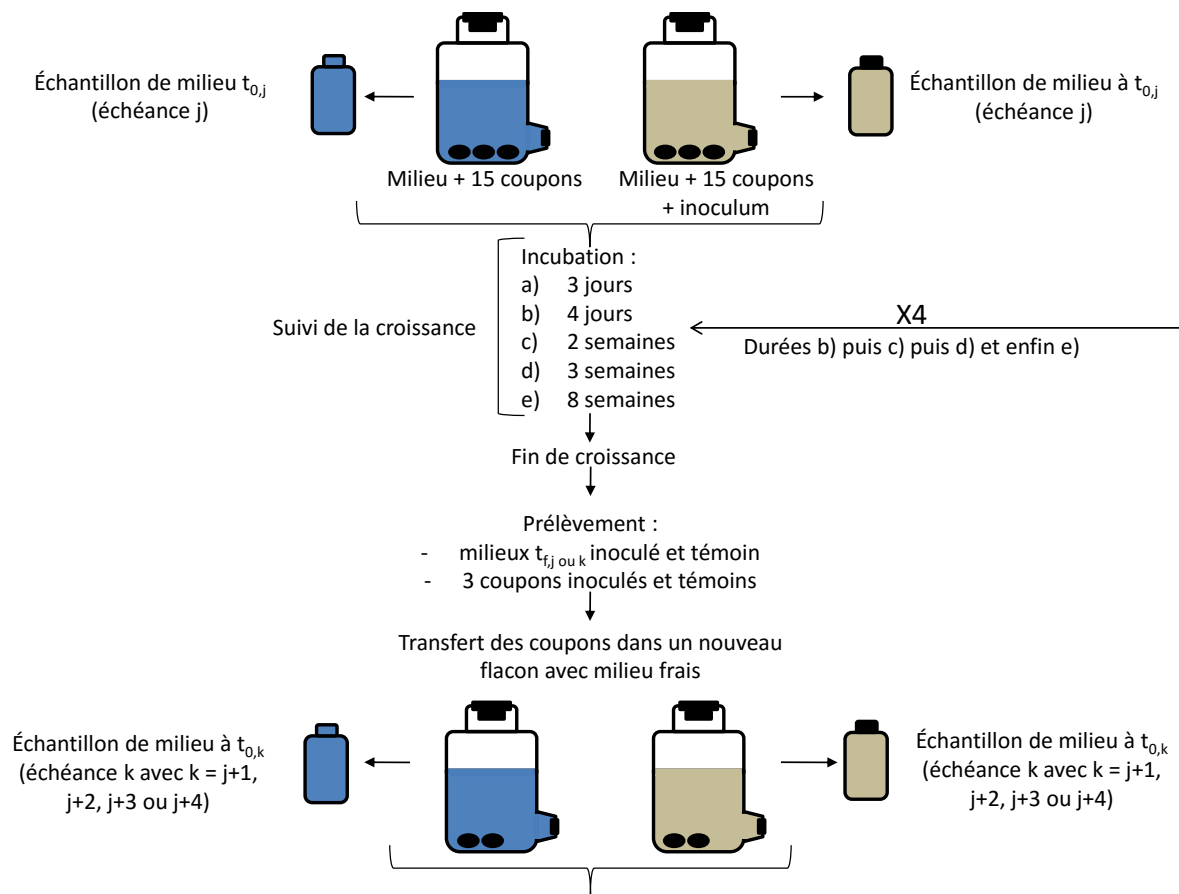


Figure III-5 : déroulé général des expériences d'exposition à des conditions corrosives biotiques court terme

Les durées d'incubation appliquées et les durées totales de corrosion pour chaque coupon sont référencées dans le Tableau III-4. Par ailleurs, dans le cas des milieux frais 3, 4 et 5, le rapport surface de coupons sur volume (de  $2 \text{ cm}^{-1}$  à  $8 \text{ cm}^{-1}$ ) a été augmenté en plaçant les coupons dans des fioles de plus faible volume afin de concentrer les sulfures produits à proximité des coupons et ainsi de favoriser la réaction des sulfures produits avec les cations ferreux issus de la dissolution anodique des coupons de fer.

Tableau III-4 : bilan des durées de vieillissement des coupons BCDSi (I ou T) ce qui signifie Biotique Courte Durée en Solution + i, numéro de l'échéance + Inoculé (I) ou Témoin (T)

Coupons	Milieu frais 1 (3 jours)	Milieu frais 2 (4 jours)	Milieu frais 3 (2 semaines)	Milieu frais 4 (3 semaines)	Milieu frais 5 (8 semaines)	Durée totale de corrosion
BCDS1 (I ou T)	X					3 jours
BCDS2 (I ou T)	X	X				7 jours

BCDS3 (I ou T)	X	X	X			3 semaines
BCDS4 (I ou T)	X	X	X	X		6 semaines
BCDS5 (I ou T)	X	X	X	X	X	14 semaines

L'observation des flacons témoins en cours d'expérience a permis d'adapter la méthodologie adoptée pour les expériences longues durées réalisées par la suite.

Ainsi, au cours de la première échéance de corrosion (BCDS1), nous avons observé une contamination du milieu par une souche bactérienne exogène au sein du flacon témoin. De nombreuses souches de type BSR sont cultivées dans le laboratoire et des contaminations croisées à l'intérieur de l'enceinte anaérobie, espace confiné au volume réduit, peuvent survenir. Il est possible que cette contamination ait entraîné la formation de sulfures de fer en surface des coupons témoins. Afin de stopper la contamination nous avons, après avoir prélevé les coupons témoins de la première échéance (BCDS1T), plongé tous les autres coupons de la fiole témoin dans un bain d'éthanol à 96 % placé aux ultrasons pendant 10 minutes et séchés sur papier absorbant avant de les introduire dans le milieu frais de l'échéance 2. L'objectif de cette manœuvre est d'éliminer les bactéries ayant colonisé la surface de ces coupons avant de les introduire dans la fiole de l'échéance suivante afin de rétablir des conditions abiotiques pour cette nouvelle échéance.

Il est en revanche peu probable qu'une contamination par une bactérie exogène ait eu lieu dans la fiole inoculée. En effet, la souche S105 a rapidement et intensément colonisé le milieu. En outre, les conditions de cultures ont été optimisées pour cette souche, de sorte que le développement d'une autre souche bactérienne soit défavorisé. La vitesse de développement de la souche S105 dans ce milieu adapté la place dans une position de compétitrice très avantagée vis-à-vis d'un potentiel contaminant. Enfin, aucune morphologie autre que celle de la souche S105 n'a pas été constatée lors de l'observation d'un échantillon de milieu inoculé au microscope optique. Ces arguments pris séparément ne permettent pas de conclure avec certitude néanmoins pris ensemble cela nous permet de supposer qu'il n'y a pas eu de contamination dans la fiole inoculée. L'expérience d'expositions à des conditions corrosives biotiques a donc été poursuivie tel que prévu initialement.

La caractérisation des coupons témoins au terme des expositions à des conditions corrosives courtes durées permettent de vérifier la pertinence du protocole adopté et de proposer des améliorations en vue des expériences biotiques longues durées. Le détail des

caractérisations effectuées sur ces coupons est présenté dans l'annexe « Coupons abiotiques corrodés dans le milieu culture Bs105 ».

Des taches mouchetées noires sont observées en microscopie optique en surface de ces coupons. Les analyses réalisées en  $\mu$ Raman permettent d'associer ces tâches à des phases de sulfures de fer (mackinawite cristalline, mackinawite partiellement oxydée et greigite). Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la présence de sulfures de fer sur l'ensemble des coupons témoins :

- (1) les sulfures de fer observés sur ces coupons résultent de la contamination du flacon témoin par une bactérie exogène au cours de la première période d'incubation. En effet, les précautions prises entre l'échéance 1 et l'échéance 2 ont peut-être permis de stopper la contamination. Néanmoins, une partie des sulfures de fer formés pendant la première période d'incubation a pu résister au nettoyage des coupons ;
- (2) Les sulfures de fer se sont formés par voie inorganique du fait de l'utilisation de  $\text{Na}_2\text{S}$  comme réducteur de milieu.

**Pour les expériences de corrosion long terme dans le milieu de culture Bs105 un antibiotique, la kanamycine ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{11}$ ), a été ajoutée dans les fioles témoins et le  $\text{Na}_2\text{S}$  a été remplacé par la dithionite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) comme réducteur de milieu afin de limiter la précipitation de sulfures de fer abiotiques à partir du réducteur injecté dans le milieu.** Il est important de rappeler ici que les expériences témoins ont été réalisées uniquement dans le but de vérifier que le milieu de culture n'entraîne pas, à lui seul, la formation de sulfures de fer en surface des coupons. En effet, si c'était le cas cela entraînerait un biais lors de l'évaluation de la composition isotopique des sulfures de fer produits par voie biotique. La kanamycine étant une molécule non soufrée, son ajout dans le milieu ne remet pas en question l'intérêt de ces expériences témoins.

À l'exception du coupon témoin BCDS1T issu de l'échéance 1, les sulfures de fer observés en  $\mu$ Raman sur la surface des coupons ne sont pas détectés par MEB-EDS à l'interface métal/résine des coupons témoins. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces observations :

- les sulfures de fer formés sont trop fins pour être détectés en coupe transverse :
  - o si les sulfures de fer sont dus à la contamination bactérienne au cours de la première période d'incubation, le nettoyage des coupons témoins entre l'échéance 1 et l'échéance 2 (bain à ultrason puis séchage sur papier absorbant) a pu diminuer l'épaisseur de la couche de sulfure de fer formée au cours de l'échéance 1.

- si les sulfures de fer ont été formés à partir du  $\text{Na}_2\text{S}$  introduit pour réduire le milieu, la quantité de sulfures de fer formée doit être trop faible pour être détectée en coupe transverse par MEB-EDS.
- la coupe a été réalisée au niveau d'une zone sans sulfures de fer. Néanmoins pour que la découpe n'intercepte aucune zone de sulfure de fer sur les coupons des quatre dernières échéances (BCDS2T, BCDS3T, BCDS4T et BCDS5T), il faut que la surface recouverte par les sulfures de fer soit très peu étendue. Par conséquent, peu de sulfures de fer auraient été formés.
- les sulfures de fer formés ont été arrachés lors de la préparation de l'échantillon. Cela semble cependant peu probable car les coupons biotiques ont été préparés selon le même protocole et des sulfures de fer ont pu être détectés sur les coupes transverses de ces coupons.

**Puisque la formation de sulfures de fer par des réactions parasites ( $\text{Na}_2\text{S}$  ou bactérie exogène) semble avoir été limitée dans le cas des expériences témoins courtes durées, la formation de sulfures de fer par ce type de réaction sera considérée comme négligeable par rapport à la formation de sulfures de fer par la souche S105 dans les expériences biotiques.**

#### **2.1.2.3.2. Expériences longues durées**

Lors des expériences longues durées, le réducteur de milieu utilisé est la dithionite ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). À chaque durée totale de corrosion sont associées deux fioles pénicillines : l'une est la fiole inoculée, l'autre est le témoin. Chaque fiole contient 3 coupons. Toutes les fioles sont préparées simultanément en enceinte anaérobie.

Des prélèvements de solution sont réalisés dans chacune de ces fioles (Figure III-6, première étape). Puis les systèmes sont mis à incuber à 37 °C (Figure III-6, deuxième étape). En début de phase stationnaire, deux semaines après le début de l'expérience, les solutions des fioles inoculées sont prélevées, filtrées et réinjectées (Figure III-6, troisième étape). L'objectif est d'éliminer une majorité des bactéries présentes en solution pour éviter qu'elles ne relarguent trop de composés lors de la lyse cellulaire tout en minimisant la variation de la concentration des sulfures en solution. Seules restent dans le milieu les bactéries ayant colonisées les coupons car ceux-ci n'ont pas été nettoyés. Les coupons sont alors laissés en solution pour des durées allant de 1 mois à 10 mois (Figure III-6, quatrième étape). Pendant toute la durée de vieillissement, les fioles sont maintenues dans une étuve à 37 °C.

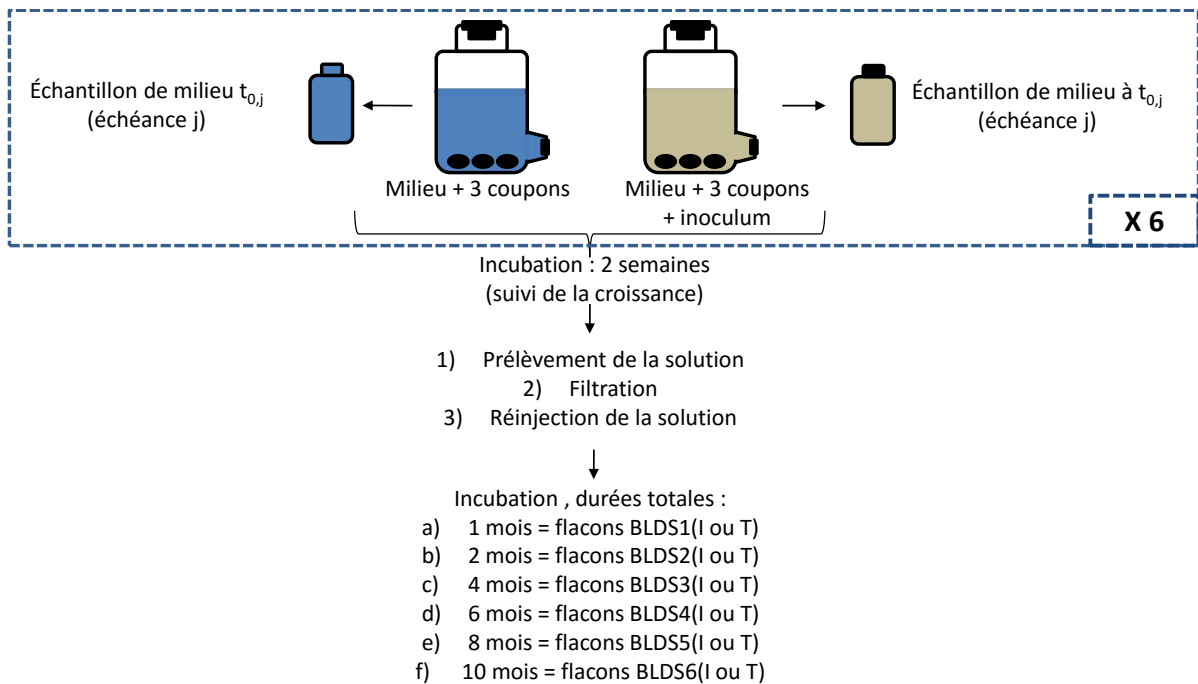


Figure III-6 : déroulé général des expériences d'expositions à des conditions corrosives biotiques long terme. BLDSi (I ou T) signifie Biotique Longue Durée en Solution + numéro de l'échéance + Inoculé ou Témoin

Les durées totales de corrosion pour chaque coupon sont référencées Tableau III-5.

Tableau III-5 : bilan des durées de vieillissement des coupons BLDSi (I ou T) ce qui signifie Biotique Longue Durée en Solution + i, numéro de l'échéance + Inoculé ou Témoin

Coupons	Durée de corrosion
BLDS1 (I ou T)	1 mois
BLDS2 (I ou T)	2 mois
BLDS3 (I ou T)	4 mois
BLDS4 (I ou T)	6 mois
BLDS5 (I ou T)	8 mois
BLDS6 (I ou T)	10 mois

Comme dans le cas des coupons témoins des expériences courtes durées, des caractérisations ont été réalisées sur les coupons témoins issus des expériences longues durées dans le milieu de culture Bs105. Les résultats de ces caractérisations sont présentés dans l'annexe « Coupons abiotiques corrodés dans le milieu de culture Bs105 ».

Pour chacun des coupons témoins, l'une des deux faces est uniformément grise. Aucun sulfure de fer n'a été détecté en  $\mu$ Raman sur ces faces. L'autre face de ces coupons présente localement une teinte plus noire. La présence de sulfures de fer de type mackinawite nanocristalline et mackinawite partiellement oxydée a été détectée en  $\mu$ Raman sur ces faces.

L'hypothèse la plus probable est que la face uniformément grise est la face qui est restée en permanence en contact avec le fond du flacon, préservant cette face du dépôt de sulfures de fer précipités au sein de la solution.

La formation de sulfures de fer en surface des coupons témoins semble néanmoins peu importante. En effet, ces sulfures de fer sont présents très localement et toujours mêlés aux sulfates qui constituent la phase présente de façon majoritaire et homogène sur l'ensemble de la surface. En outre ils semblent être très fins car ils n'ont pas été détectés lors des caractérisations des coupes transverses par MEB-EDS.

**Puisque la formation de sulfures de fer semble être restée très restreinte dans le cas des expériences témoins longues durées, la formation de sulfures de fer par des mécanismes abiotiques sera considérée comme négligeable dans le cas des expériences de corrosion biotiques longues durées.**

### 2.1.3. Protocole expérimental abiotique en solution carbonatée anoxique simple

Le protocole d'exposition à des conditions corrosives adopté est inspiré des travaux de Sherar et al. (Sherar et al., 2011a, 2011b, 2013b, 2013a). Il consiste en une première étape d'exposition à des conditions corrosives en milieu carbonaté anoxique en absence de sulfures. La composition de la solution est détaillée Tableau III-6.

Tableau III-6 : composition de la solution d'immersion

Espèce chimique	NaHCO <sub>3</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Concentration massique (g/l)	25,2 g/l	8,8 g/l	21,3 g/l

La solution d'immersion stérilisée a été purgée sous agitation par un mélange N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (95/5 %) pendant 1 h 30 pour en chasser le dioxygène.

Une fois la purge terminée et la solution revenue à température ambiante, l'immersion des coupons a été réalisée en enceinte anaérobie (atmosphère N<sub>2</sub>, ~10 ppb d'O<sub>2</sub>). À chaque échéance a été attribuée une fiole pénicilline de 250 mL dans laquelle ont été introduits 240 mL de solution et 3 coupons. Les systèmes {solution + coupons} ont de nouveau été purgés sous agitation par un mélange N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (95/5 %) pour obtenir une atmosphère carbonatée et toujours exempte de dioxygène.

Les fioles ont ensuite été stockées pendant un mois en enceinte anaérobie. La corrosion est alors interrompue pour une première fiole, ALDS1, qui servira de témoin avant

introduction des sulfures dans le milieu. Dans les quatre autres fioles sont ajoutés 10 mL d'une solution de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  commercial (VWR®) à  $5 \times 10^{-2}$  mol/L. Enfin, les flacons ont été stockés dans l'enceinte anaérobie pendant le reste de la durée de l'expérience afin de prévenir toute contamination par le dioxygène de l'air.

Les durées totales de corrosion pour chaque coupon sont référencées Tableau III-7.

Tableau III-7 : bilan des durées de vieillissement des coupons ALDSi ce qui signifie Abiotique Longue Durée en Solution + numéro de l'échéance

ALDS1	1 mois (juste avant ajout des sulfures)
ALDS2	2 mois
ALDS3	4 mois
ALDS4	7 mois
ALDS5	9 mois
ALDS6	11 mois

#### 2.1.4. Protocole d'extraction

Les sulfates des prélèvements de milieu réalisés à la fin de chaque échéance de corrosion sont extraits sous forme de poudre afin de pouvoir par la suite déterminer la composition isotopique du soufre de ces sulfates par CF-IRMS.

Pour cela il faut tout d'abord séparer les sulfates des sulfures présents en solution en ajoutant à la solution 100 mL de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Figure III-7). Les sulfures précipitent alors sous forme de cristaux blancs de  $\text{ZnS}$ . Puis la solution est centrifugée pour que le  $\text{ZnS}$  se dépose au fond des vials. Le surnageant est ensuite récupéré dans un erlenmeyer. L'étape suivante est l'ajout de  $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans l'erlenmeyer afin de précipiter les sulfates sous forme de  $\text{BaSO}_4$ . La solution est alors filtrée et séchée. Une poudre blanche de sulfate de baryum est obtenue. **Le rendement molaire des extractions des sulfates de la solution est d'environ 82 %.**



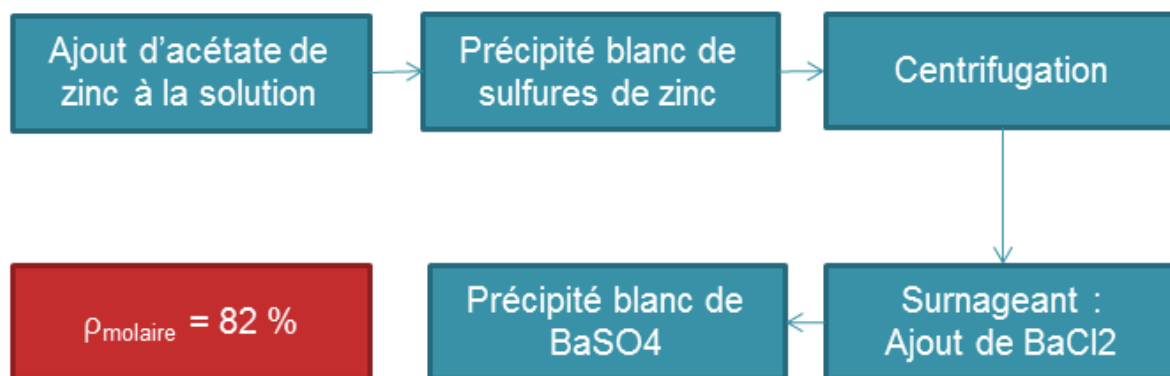


Figure III-7 : méthodologie générale d'extraction des sulfates

Par ailleurs, des tentatives d'extractions des sulfures ont été menées dans le cadre de ce projet. Cependant les rendements obtenus sont trop faibles (6%) pour pouvoir obtenir une quantité de poudre, et donc de soufre, nécessaire aux analyses en CF-IRMS ( $10 \mu\text{g} < m(\text{soufre}) < 50 \mu\text{g}$ ). Nous avons donc décidé de nous concentrer sur l'analyse isotopique des sulfates en solution. Les rapports isotopiques obtenus pour les sulfates seront donc uniquement comparés à ceux obtenus sur les sulfures de fer observés dans les couches de produits de corrosion des échantillons ferreux.

## 2.2. Systèmes réels

Les systèmes modèles ont été mis au point pour tester, sur des systèmes de corrosion parfaitement connus, la pertinence et la faisabilité de l'utilisation des techniques de spectrométrie de masse à ions secondaires dans l'étude de l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer. En revanche, les systèmes réels ont permis de tester la pertinence et la faisabilité de la détermination de l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer par des analyses isotopiques locales réalisées en nanoSIMS ou ToF-SIMS dans le cas de systèmes complexes pour lesquels toutes les conditions de corrosion ne sont pas nécessairement parfaitement connues.

### 2.2.1. CBCC

L'échantillon CBCC est issu d'une expérience de corrosion anoxique en cellule de percolation biotique à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 13 mois (Figure III-8) (Chautard, 2013; Chautard et al., 2012). La cellule de percolation cylindrique est constituée par un tapis de poudre de fer métal compactée et calibrée ( $d_{\text{particule}} \leq 60 \mu\text{m}$ ,  $S_{\text{spécifique}} = 0,13 \pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$ ) surmontée d'un

échantillon d'argilite du Toarcien dans lequel a été inséré un barreau de fer ( $d = 3 \text{ mm}$ ,  $H = 1,5 \text{ cm}$ ). Une solution porale synthétique, représentative de l'eau porale de l'argilite de Tournemire et dont la composition chimique est décrite dans le Tableau III-8, est injectée en continu par la base du dispositif à une pression comprise entre 12 et 15 bars en entrée. Cette solution traverse donc successivement la poudre de fer métal compactée puis l'échantillon d'argilite préalablement fissuré. Enfin, deux souches bactériennes, la sulfato-réductrice *Thermodesulfobrio hydrogeniphilus* (Haouari et al., 2008) et la ferri-réductrice *Thermotoga subterranea* strain SLT 1 (Jeanthon et al., 1995), ont été inoculées dans la cellule.

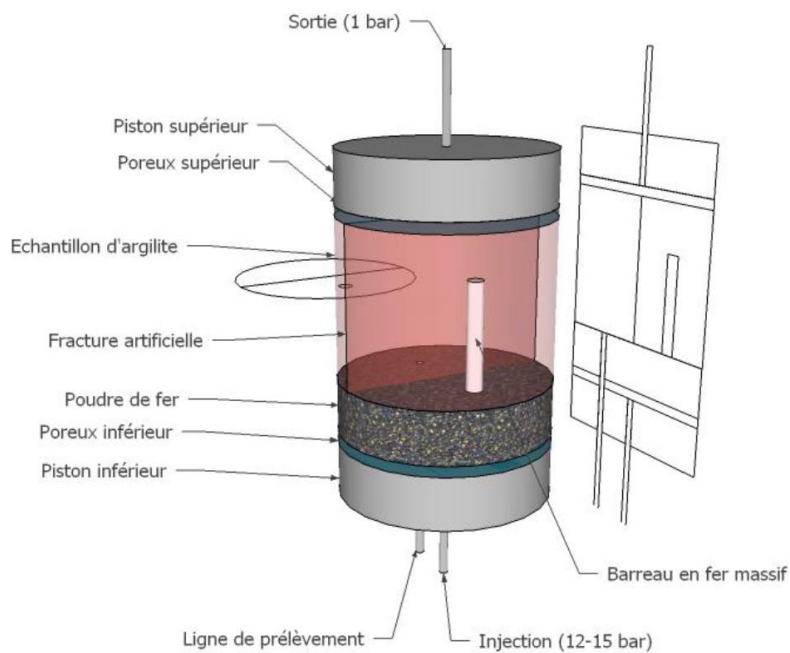


Figure III-8 : schéma de la cellule de percolation biotique (Chautard, 2013)

Tableau III-8 : composition chimique de l'eau synthétique en mmol/L

Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
21,3	1,1	1,7	0,8	6	7,2	11,2	3,6	0,3

### 2.2.2. MCO 1202 Canne 3 ter

L'échantillon MCO 1202 Canne ter3 est issu des expérimentations « Corrosion des matériaux ferreux » (MCO) menées au laboratoire de recherche souterrain de l'Andra à Bure (Meuse Haute-Marne) pour étudier les phénomènes de corrosion dans les conditions du stockage des déchets radioactifs au sein de l'argilite du Callovo-Oxfordien.

Le forage MCO 1202 a été réalisé depuis le réseau principal des galeries du laboratoire situé à 490 m de profondeur et fait environ 12 mètres de longueur. Il a été équipé d'une complétion mono-obturateur résinée (Figure III-9), définissant une chambre de mesure comprenant 7 tubes d'accès, permettant d'installer et de retirer des échantillons portés par des cannes. Chaque canne contient 24 échantillons en acier non allié : douze sont placés en phase gazeuse et douze en phase liquide. La phase liquide initiale est une solution de synthèse reproduisant la chimie de l'eau porale du Callovo-Oxfordien non perturbée (Vinsot et al., 2008). Sa composition est précisée dans le Tableau III-9. Cette solution s'est équilibrée avec l'argilite constituant l'eau porale, fraîche, drainée vers la chambre du fait du gradient de pression entre la roche (environ 40 bars) et l'intérieur de la chambre (2-3 bars). L'échantillon étudié au cours de cette thèse (identifiant Andra : EST50633) est un coupon d'acier P235s. Il est issu du porte-échantillon situé en phase liquide dans le tube-guide 3 après la troisième introduction d'échantillons d'où le nom « MCO 1202 Canne 3ter ». Cet échantillon est resté dans la chambre d'essai pendant 2 ans. La température a été maintenue en permanence à 85 °C sauf pendant une période de 4 mois pendant laquelle l'échantillon était à température ambiante du fait d'une panne du module de chauffe.

Un échantillon de l'eau porale dans laquelle le coupon était immergé a également été prélevé au cours de l'expérience, traité selon le protocole détaillé en partie III.2.2.3. puis analysé par CF-IRMS (Continuous-Flow Isotopic Ratio Mass Spectrometry).

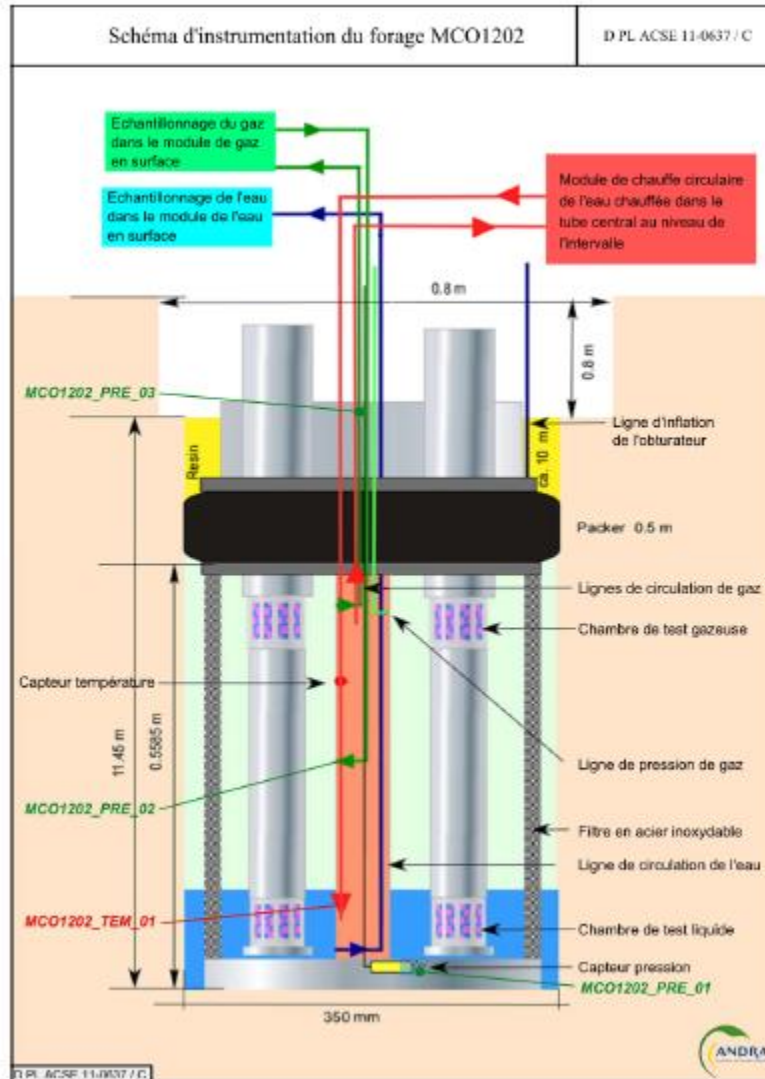


Figure III-9 : schéma du dispositif expérimental pour l'essai dynamique MCO « Etat de corrosion/Gravimétrie » (S. Necib, 2012)

Tableau III-9 : composition de l'eau synthétique à 25°C de l'essai MCO "Etat de corrosion/Gravimétrie" en mmol/L (Necib et al., 2016)

pH	7,2
Al	$4,7 \cdot 10^{-6}$
Fe	0,034
Si	0,18
Sr	0,21
K	1,03
Mg	6,67
Ca	7,36
Na	45,6
Cl	41
SO <sub>4</sub>	15,6

### **2.2.3. Echantillons archéologiques**

Des échantillons archéologiques corrodés en milieu anoxique pendant plusieurs siècles ont également été étudiés. Après leur découverte, ces échantillons ont été préservés autant que possible de l'air et de l'eau, sous vide ou dans de l'éthanol Rectapur® (éthanol à 99,99%) selon les cas.

Il s'agit de clous en fer provenant de trois sites archéologiques différents. Les sites de Glinet et de Raadhuspladsen sont des sites terrestres tandis que les clous du chaland gallo-romain du site Arles-Rhône 3 ont été retrouvés en milieu subaquatique. La Figure III-10 résume également la géographie des sites. Par ailleurs le Tableau III-10 décrit les sites archéologiques, leur datation ainsi que les conditions d'enfouissement des échantillons au sein de ces sites.

Dans les cas des sites d'Arles-Rhône 3 et de Raadhuspladsen, les conditions physico-chimiques du milieu n'ont fait l'objet que de peu ou pas d'études. En revanche, dans le cas du site de Glinet, une étude physico-chimique du sol d'enfouissement et de l'eau du site a été menée au cours de la thèse de M. Saheb (Saheb, 2010a) et complétée au cours de l'étude présentée ici par la détermination de la composition isotopique des sulfates de la solution interstitielle actuelle.

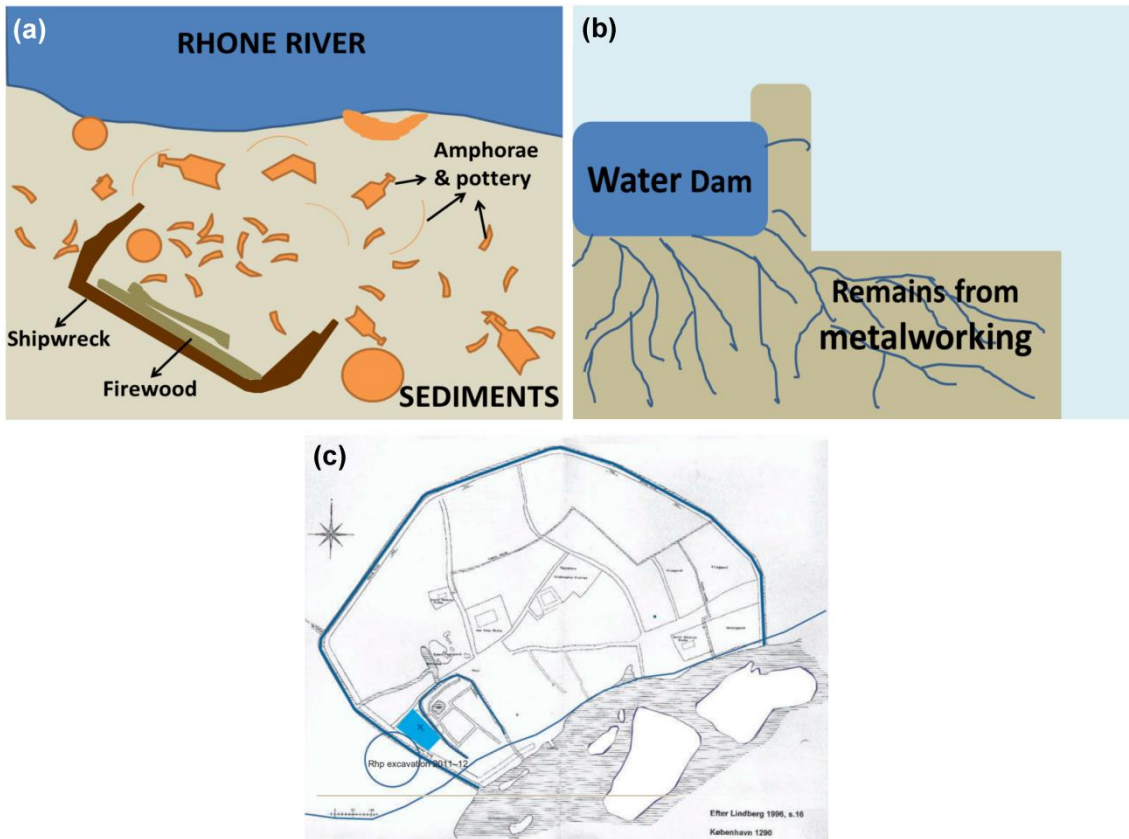


Figure III-10: (a) coupe stratigraphique simplifiée du site d'Arles-Rhône 3 (Marlier, 2014) ; (b) structure schématique du site de Glinet (Arribet-Deroin, 2001) ; (c) localisation du site de Raadhuspladsen par rapport à la petite enceinte en forme de fer à cheval, et par rapport à l'église Skt. Clemens (St. Clement) et le cimetière situés en retrait de la ville du haut Moyen-Âge (Dahlström, 2013)

Tableau III-10: caractéristiques des sites archéologiques d'où proviennent les échantillons étudiés

Site	Localisation	Dates	Description	Echantillons	Conditions d'enfouissement
Glinet	Normandie France	16 <sup>ème</sup> s.	Site terrestre : ancienne forge (Arribet-Deroin, 2001). Le système de soufflerie et le marteau hydraulique de la forge sont actionnés par des roues hydrauliques. Un barrage les alimente en eau. Présence de petits objets en fer. Ensemble de clous découvert entre 2003 et 2012	GL12-61 GL12-99 GL12-140 GL07-43	Ce barrage entraîne la saturation en eau du sol. Les paramètres actuels du sols à proximité de la zone d'extraction des clous sont : Eh = 100-270 mV/SHE ; pH = 6,5-8,2 (Saheb et al., 2010).
Raadhuspladsen	Copenhague Danemark	17 <sup>ème</sup> s.	Site terrestre : clous découvert lors des fouilles de 2012 au sein de déchets du 17 <sup>ème</sup> siècle. Clous utilisés, au même titre que des déchets de production, de construction ou ménagers, lors du déplacement et de la modernisation du système de défense de Copenhague (Dahlström, 2013).	RH12-01 RH12-02 RH12-03	Le site se situe à environ un kilomètre du bord de la mer. Les clous ont été découvert 1.8 m au-dessus du niveau de la mer, c'est-à-dire environ 4 m en-dessous du sol (Dahlström, 2013). Les paramètres du sol relevés pendant les fouilles sont : pH: 8,2.
Arles Rhône 3	Arles Bouches-du-Rhône France	1 <sup>er</sup> s.	Site subaquatique : épave d'un chaland gallo-romain. Une grande quantité de clous étaient enchâssés dans le bois de l'épave. Fouilles menées de 2008 à 2012. L'épave a été découverte entre 4 m (la poupe) et 9 m (la proue) de profondeur avec une gîte sur tribord de 35°. Après le naufrage, l'épave a été recouverte par des milliers d'amphores et de poteries. Les échantillons de clous ont été extraits du tiers avant du bateau et des trois quarts avant du côté tribord. Ces parties du chaland ont été rapidement ensevelies dans les sédiments après le naufrage (Marlier, 2014)	T7Ta3Cl3 T6Fl2Cl3	Aucune mesure de la chimie de l'eau à proximité des objets n'a été réalisée. Néanmoins, le contexte archéologique indique des conditions d'enfouissement rapidement devenues anoxiques suite au naufrage.

### **2.3. Préparation des échantillons**

Les analogues archéologiques, l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter, l'échantillon CBCC, une pyrite hydrothermale appelée « PLV » et provenant du « Laguna Verde » situé en Bolivie, et une partie des coupons issus des expériences modèles sont destinés à être analysés en coupe transverse. Les sulfures de fer étant des phases très sensibles à la présence d'oxygène, la préparation de ces échantillons est réalisée en boîte à gant anoxique. Les échantillons sont enrobés dans de la résine époxy (Specifix-20, Struers®). Ils sont ensuite coupés, puis polis sous éthanol à l'aide de papier SiC (320-4000). Finalement le polissage est poursuivi en utilisant une poudre diamantée de 1  $\mu\text{m}$ .



### **3. Techniques de caractérisation élémentaire et structurale des produits de corrosion**

#### **3.1. Microscopie optique**

La microscopie optique permet notamment de déterminer les morphologies des couches de produits de corrosion. L'appareil utilisé est un Olympus BX51 offrant la possibilité d'utiliser 5 objectifs (x5, x10, x20, x50 et x100). Il est relié à un système d'acquisition photographique Nikon D600 géré avec les logiciels NK-Remote et Micro-Manager. Les mosaïques d'images sont reconstituées à l'aide du logiciel Gigapan-Exporter.

L'observation des échantillons sensibles à l'oxygène est réalisée en cellule anoxique. L'échantillon est alors observé en champ sombre, à travers le verre de la cellule. En revanche les échantillons suffisamment stables à l'air pour permettre leur observation directe sont observés en champ clair.

#### **3.2. Microscopie électronique à balayage et EDS**

L'étude des morphologies cristallines des produits de corrosion a été menée grâce à l'utilisation d'un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB FEG). L'appareil utilisé est le JSM-7001F de JEOL®. Le faisceau d'électrons est généré par émission thermo-ionique à partir d'un filament de tungstène et accéléré par une tension de 5 keV ou 15 keV. Le faisceau obtenu est très fin (environ 1  $\mu\text{m}$ ), et très intense. Dans le cas des sections transverses, les échantillons ont été polis et métallisés par pulvérisation d'une couche de carbone préalablement à l'analyse. Cette étape permet d'éviter les accumulations de charges à la surface de l'échantillon. En revanche, les coupons analysés en surface n'ont subi aucun traitement préalable.

La détection des électrons secondaires révèle la topographie du matériau. L'acquisition et le traitement des images MEB sont réalisés par les logiciels Maxview de Fondis Electronic® et Aztec de Oxford Instruments®.

Couplé au système d'imagerie, un détecteur EDS de type SDD (Silicon Drift Detector) permettant un taux de comptage élevé (de l'ordre de 100 000 coups/s) est utilisé pour la microanalyse X. Le spectre de fluorescence X obtenu donne les raies d'émission caractéristiques de chaque élément chimique contenu dans la zone d'analyse. En outre, la présence d'une fenêtre mince de beryllium a permis le dosage des éléments légers (à partir de

C). Les analyses EDS ont été menées de manière à la fois qualitative et quantitative respectivement par la réalisation de cartographies X et de pointés ou de profils linéaires de tailles variables. Ainsi les éléments présents dans la couche de produits de corrosion et en particulier le soufre, le fer, le calcium et le silicium ont pu être localisés. Pour cela, soit le logiciel Idfix de Fondis Electronics® a été utilisé lorsque l'acquisition et le traitement des images étaient réalisés sur le logiciel Maxview, soit le logiciel Aztec préalablement cité permet également de traiter les spectres EDS.

### 3.3. $\mu$ -spectroscopie Raman

La microspectroscopie Raman est une méthode d'analyse basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. Cette technique d'analyse est utilisée pour la caractérisation structurale de l'échantillon. L'appareil utilisé est l'InVia Raman Microscope de Renishaw® équipé d'un filtre edge et d'un réseau 2400 traits. Il est associé à un microscope optique Leica Microsystems® muni de cinq objectifs (x5, x20, x50, x50 longue-distance et x100) permettant la visualisation de l'échantillon et la focalisation du faisceau laser. Ce dernier émet un rayonnement vert de longueur d'onde  $\lambda = 532$  nm. La taille d'objectif x50 aboutit à un faisceau laser focalisé sur une tache de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. La puissance du laser est modulée par l'utilisation de filtres de différentes densités permettant de diminuer la puissance du laser et ainsi de ne pas altérer les produits de corrosion. Les puissances obtenues sont ainsi inférieures à 0,4 mW (0,1 mW en général). Le signal Raman est détecté par une camera CCD dont la résolution spectrale est de l'ordre de  $2\text{ cm}^{-1}$ . La calibration en énergie du spectromètre est réalisée à l'aide d'un cristal de silicium sur la bande  $520,5\text{ cm}^{-1}$ .

L'acquisition et le traitement des spectres Raman sont effectués avec le logiciel WIRE de Renishaw®. De la même façon que pour l'EDS, les analyses sont de deux types : pointés et cartographies. Dans les deux cas, les temps d'acquisition sont compris entre 30 et 300 secondes par point.

Les cartographies sont acquises en mode point avec un pas compris entre 0,95  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ . Elles sont ensuite traitées par la méthode DCLS permettant d'obtenir la superposition linéaire des spectres de références sélectionnés qui représente au mieux les données obtenues. Les spectres de références de la greigite, de la mackinawite, de la sidérite, de la chukanovite et de la magnétite ont été acquis sur des échantillons archéologiques tandis que le spectre de

la pyrite a été acquies sur une pyrite hydrothermale. Les pixels obtenus pour chaque cartographie sont interpolés afin d'obtenir la distribution des phases dans les zones analysées.

Dans le cas des coupons de fer corrodés en laboratoire ainsi que des échantillons MCO1202 Canne 3ter et CBCC, les analyses sont réalisées en cellule afin de préserver les conditions d'anoxie nécessaires à la stabilité de ces échantillons. Le spectre  $\mu$ Raman associé au verre de cette cellule est présenté en Figure III-11.

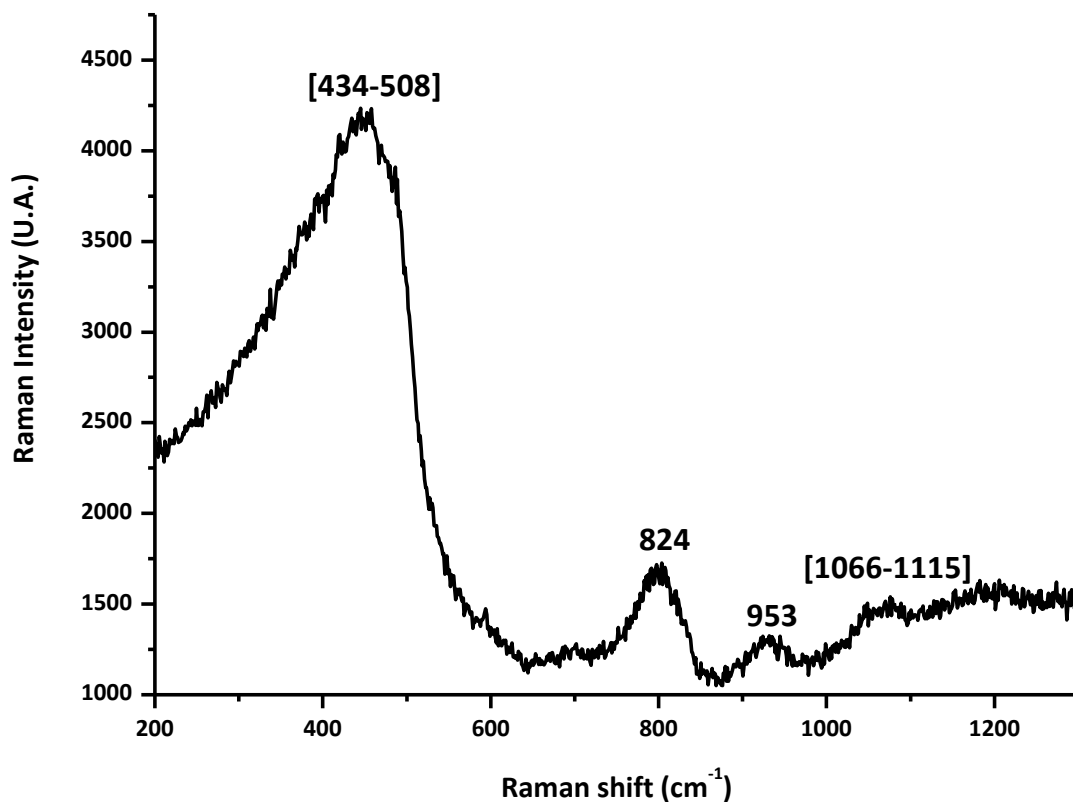


Figure III-11 : spectre  $\mu$ Raman du verre de la cellule anoxique

### **Les sulfures en $\mu$ Raman (Tableau III-11)**

Les études menées par Bourdoiseau et al. (Bourdoiseau et al., 2008) sur des sulfures de fer synthétiques ont permis d'obtenir les spectres Raman de la mackinawite nanocristalline, de la mackinawite cristalline et de la « mackinawite contenant du Fe(III) » (ou « mackinawite partiellement oxydée »).

Le spectre de la mackinawite nanocristalline est composé d'un pic fin et intense à 282  $\text{cm}^{-1}$  et d'un pic plus faible à 208  $\text{cm}^{-1}$ . Des spectres similaires avaient déjà été reportés dans la littérature et attribués au composé FeS « amorphe » ou « peu cristallisé » (Boughriet et al.,

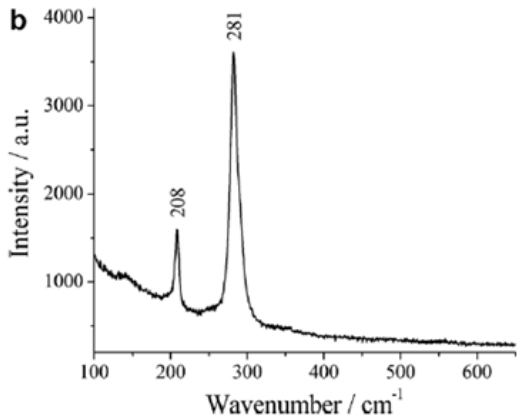
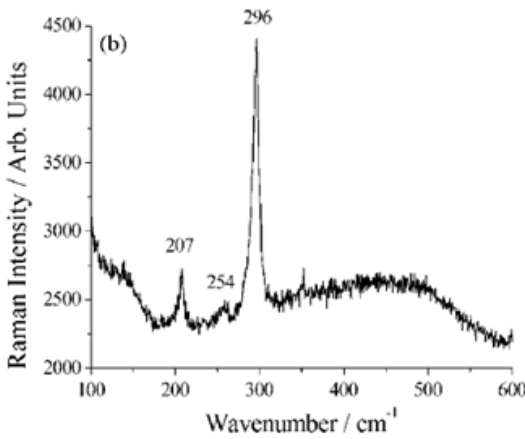
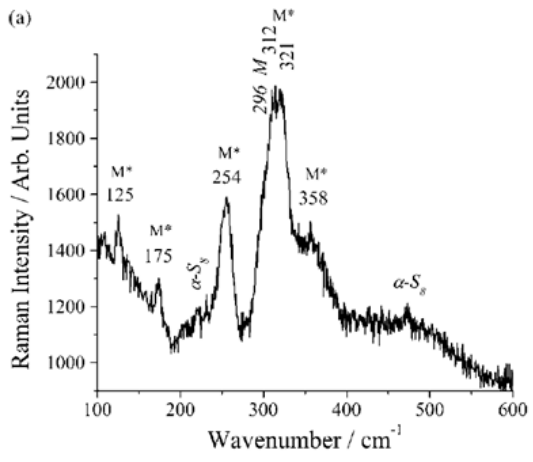
1997). Le pic à  $282\text{ cm}^{-1}$  est généralement attribué aux modes de vibrations de la liaison Fe(II)-S (Bourdoiseau et al., 2008; Hansson et al., 2006).

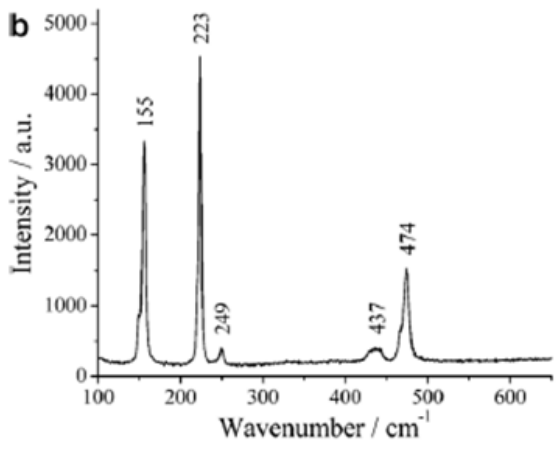
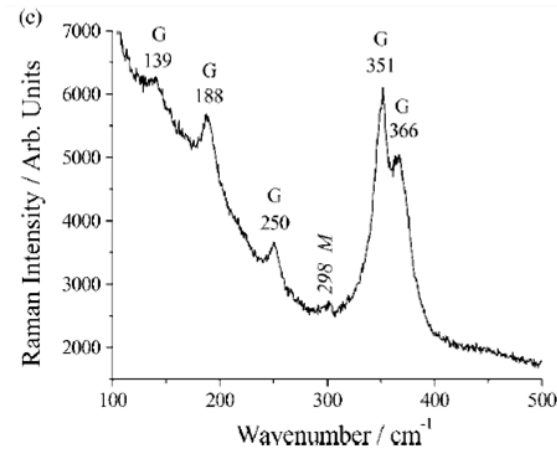
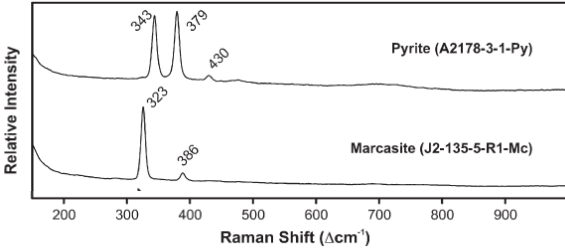
Puisque les distances interatomiques changent pendant le processus de cristallisation, la position de cette bande de vibration est modifiée. Ainsi, au sein de la mackinawite cristalline, le pic le plus intense se décale de  $282\text{ cm}^{-1}$  à  $298\text{ cm}^{-1}$ . En outre, un nouveau pic apparaît à  $256\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre résultant est donc composé de trois pics fins à 208, 256 et  $298\text{ cm}^{-1}$ .

La mackinawite contenant du Fe(III) résulte, quant à elle, de l'oxydation in situ d'une partie du Fe(II) en Fe(III). Un maximum de 20 % de Fe(II) est susceptible de s'oxyder sans modifier la structure cristalline de la mackinawite. Cette oxydation partielle du fer se traduit par un déplacement, et parfois un dédoublement, du pic à  $299\text{ cm}^{-1}$  vers des nombres d'ondes plus élevés, jusqu'à  $325\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre Raman de ce composé présente donc un pic fin à 256 et un pic (ou un doublet) entre 300 et  $325\text{ cm}^{-1}$ , ainsi qu'un massif moins intense à  $355\text{ cm}^{-1}$ .

Finalement, Rémazeilles et al. (Rémazeilles et al., 2010a) ont étudié la greigite ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}_4$ ) en  $\mu$ -Raman. Il en résulte que le spectre associé à ce composé comporte 2 bandes intenses à 350 et  $365\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que trois bandes plus faibles à 138, 188 and  $250\text{ cm}^{-1}$ . Les pics intenses à 350 et  $365\text{ cm}^{-1}$  sont associés aux bandes de vibrations de la liaison Fe(III)-S.

Tableau III-11 : raies Raman associées aux composés soufrés reportés dans la littérature (en gras souligné : les articles dont sont issus les spectres Raman présentés)

Sulfure de fer	Principales bandes de vibration Raman à partir de 200 cm <sup>-1</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Références
<b>Mackinawite nanocrystalline (ou amorphe) : FeS</b>	[208-215] & 282 	Boughriet et al. 1997(Boughriet et al., 1997) <b><u>Bourdoiseau et al., 2008</u></b> (Bourdoiseau et al., 2008) Bourdoiseau et al., 2011(Bourdoiseau et al., 2011) (Genchev and Erbe, 2016)
<b>Mackinawite cristalline</b>	208, 256 et 298 	Bourdoiseau et al., 2008(Bourdoiseau et al., 2008) <b><u>Bourdoiseau et al., 2011</u></b> (Bourdoiseau et al., 2011)
<b>Mackinawite partiellement oxydée Fe<sup>II</sup><sub>1-3x</sub>.Fe<sup>III</sup><sub>2x</sub>.S avec x = 0,09</b>	Pics intenses : 256 300 → 325 (parfois doublet) 	<b><u>Bourdoiseau et al., 2011</u></b> (Bourdoiseau et al., 2011)

<p><b>Soufre</b> <b>élémentaire <math>\alpha</math>-S<sub>8</sub></b></p>	<p>Pics intenses &amp; fins : 223 and 474 Pics secondaires : 249 and 437</p>  <p><b>b</b></p>	<p><b>Bourdoiseau et al., 2008</b>(Bourdoiseau et al., 2008)</p> <p>Bourdoiseau et al., 2011(Bourdoiseau et al., 2011)</p>
<p><b>Greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>)</b> <b>Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>S<sub>4</sub></b></p>	<p>Pic intense &amp; large : 350-370 (parfois deux bandes distinctes) Pic secondaire : 250</p>  <p><b>(c)</b></p>	<p><b>Bourdoiseau et al., 2011</b>(Bourdoiseau et al., 2011)</p> <p>Rémazeilles et al., 2010 (Rémazeilles et al., 2010)</p>
<p><b>Pyrite (FeS<sub>2</sub>)</b></p>	<p>Pics principaux : 343 and 379 Pics secondaires : 430</p> 	<p><b>White, 2009</b>(White, 2009)</p>
<p><b>Marcasite (FeS<sub>2</sub>)</b></p>	<p>Pic principal : 323 Pic secondaire : 386 (cf : ci-dessus)</p>	<p><b>White, 2009</b>(White, 2009)</p>

### 3.4. nano-AES

La technique nanoAuger permet d'accéder à l'environnement chimique et à la nature des sulfures de fer grâce à la mesure de l'énergie cinétique des électrons Auger, émis par un échantillon soumis à un bombardement d'électrons primaires de quelques keV d'énergie. Sa résolution spatiale est de l'ordre de quelques nanomètres.

Les caractérisations des sulfures de fer par nanoAuger ont été effectuées en collaboration avec le groupe « Electrochimie et Physico-Chimie aux Interfaces » de l'institut Lavoisier de Versailles. Les analyses sont réalisées sur un nano-AES JAMP 9500F (JEOL®). La profondeur d'analyse atteinte dépend de l'énergie de l'électron Auger émis et reste inférieure à 10 nm. Enfin, la résolution latérale qui elle dépend de l'énergie des électrons incidents (15 keV dans cette étude) et de la densité du matériau est de 4 nm.

La détermination des spectres se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, des spectres sont acquis lors d'un scan basse-résolution (0,5 eV) de la gamme comprise entre 5 et 2200 eV est acquis. Puis des spectres haute-résolution (0,2 eV) sont acquis sur les régions d'intérêt du fer basse-énergie (15 – 80 eV) et du soufre (110 – 180 eV) afin d'accéder aux degrés d'oxydation du fer et du soufre et à l'environnement chimique de ces éléments.

## 4. Caractérisations isotopique des composés soufrés par spectrométrie de masse

Trois éléments principaux composent un spectromètre de masse : la source, l'analyseur et le détecteur (Figure III-12).

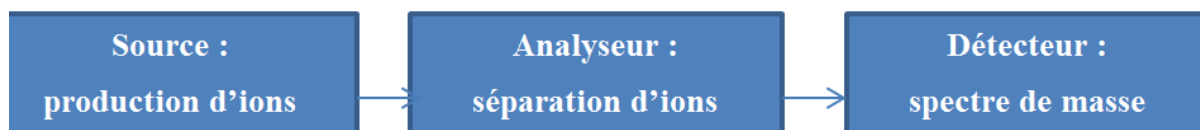


Figure III-12 : structure d'un spectromètre de masse

Quelle que soit la technique de spectrométrie de masse utilisée pour la détermination de la composition isotopique du soufre (CF-IRMS ou SIMS par exemple), il existe un biais dû au fractionnement isotopique se produisant lors du trajet des ions secondaires de la surface de l'échantillon jusqu'au détecteur. Ce phénomène est désigné sous le terme de « fractionnement

instrumental ». Une calibration doit donc être réalisée à chaque nouvelle journée d'analyse. Pour cela, chaque jour, une ou plusieurs analyses sont réalisées sur un standard de composition isotopique connue. De la composition isotopique expérimentale mesurée sur le standard et de la valeur de sa composition isotopique théorique est déduit le fractionnement instrumental (F) associé à cette journée d'analyse.

Dans le cas des analyses réalisées en nanoSIMS, l'échantillon standard utilisé est l'échantillon standard international : la Canon Diablo Troilite (CDT) pour laquelle  $R = 34S/32S = 0,044164$  (Ding et al., 2001). En revanche, dans le cas des analyses réalisées en ToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry), l'échantillon standard employé est soit une pyrite hydrothermale appelée PLV pour « Pyrite Laguna Verde » dont la composition isotopique a été déterminée par CF-IRMS à  $R = 34S/32S = 0,044124$  ; soit une zone d'un clou archéologique préalablement analysé en nanoSIMS afin de prendre en compte un éventuel effet de matrice (Partie V.2.1.3.5). Enfin en CF-IRMS (Continuous Flow - Isotopic Ratio Mass Spectrometry) la calibration quotidienne est réalisée par rapport à un gaz de référence  $SO_2$  lui-même calibré en soufre 34 par rapport à différents standards IAEA SO-5 ( $R = 0,044171$ ) et SO-6 ( $R = 0,042658$ ) (Halas and Szaran, 2001).

#### **4.1. En phase gazeuse : CF-IRMS**

L'analyse isotopique des poudres de  $Na_2SO_4$  commercial ou de  $BaSO_4$  extraits des solutions d'immersion des expériences de corrosion de coupons en laboratoire, de l'eau porale de la chambre de test de l'essai MCO ainsi que de la solution interstitielle du site de Glinet, ont été réalisées à Platin', le plateau d'isotopie de Normandie.

L'analyse isotopique est réalisée avec un couplage EA-CF-IRMS qui signifie « Elemental Analyzer Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry ». Les analyses sont effectuées avec un analyseur élémentaire EA3000 (EuroVector®) couplé à un spectromètre de masse Horizon (Nu Instruments®).

Dans le cas du couplage CF-IRMS, les échantillons sous forme de poudres subissent d'abord une combustion. Puis le gaz obtenu est purifié par chromatographie en phase gazeuse. Le flux de gaz passe ensuite de la chromatographie en phase gazeuse au spectromètre de masse. L'échantillon est alors ionisé (Figure III-13). Puis les ions secondaires produits sont séparés par un analyseur à secteur magnétique (ou « à triple focalisation ») basé sur l'imposition d'un champ magnétique uniforme perpendiculaire au plan de la trajectoire des ions secondaires (Figure III-13). Cela conduit à une courbure de la trajectoire des ions



secondaires en fonction de leur masse et de leur énergie initiale. Ainsi, on peut déduire du point d'impact de l'ion et de sa charge, sa masse. Pour cela, il est néanmoins nécessaire de compenser la distribution en énergie des ions en plaçant un secteur électrostatique en amont de l'analyseur. Enfin, la détection est réalisée par un ensemble de cages de Faraday permettant de mesurer directement le courant ionique incident correspondant à différents isotopes et éléments (Figure III-13).

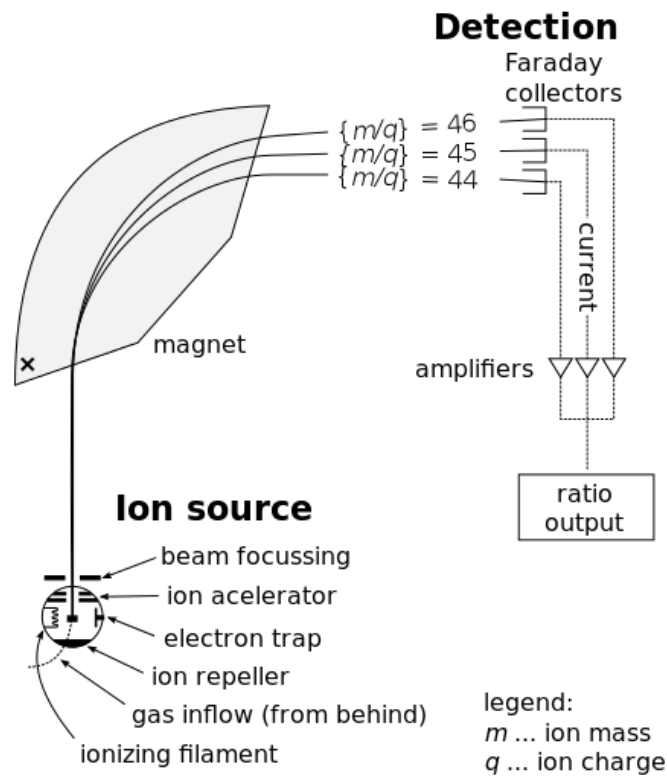


Figure III-13: schéma général d'un spectromètre de masse IRMS

#### 4.2. En surface : SIMS

Le terme SIMS signifie « Secondary Ion Mass Spectrometry ». Il désigne un ensemble de techniques d'analyse physico-chimique de surface ( $\mu$ SIMS, nano-SIMS et ToF-SIMS) dont le principe commun repose sur l'interaction d'un faisceau d'ions primaires incidents avec la surface de l'échantillon. Les ions primaires, en impactant la surface, lui transmettent une partie de leur énergie (entre 0,1 keV et 50 keV) (Figure III-14). Cela provoque une cascade de collisions sur une profondeur de 1 à plusieurs dizaines de nanomètres. Ce phénomène, appelé « pulvérisation » produit une énergie suffisante pour conduire à l'émission de particules de différentes natures : des photons, des électrons

secondaires, des particules neutres (atomes et molécules) mais également des ions secondaires (élémentaires et moléculaires) positifs et négatifs. Ces ions quittent la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique relativement faible (quelques eV) et sont extraits par un champ électrostatique et transférés jusqu'au spectromètre de masse. Ce principe d'analyse permet d'étudier tout type de surface dès lors que l'échantillon est compatible avec l'ultravide. De plus, cette technique est très sensible pour la plupart des éléments du tableau périodique ce qui permet notamment l'analyse des éléments traces (ex : limite de détection pour le  $^{32}\text{S}^-$  en nanoSIMS:  $2.10^{-2}$  ppm pour une aire analysée de  $3600 \mu\text{m}^2$  avec un faisceau d'ion primaire  $\text{Cs}^+$  de  $400 \mu\text{A}$ ).

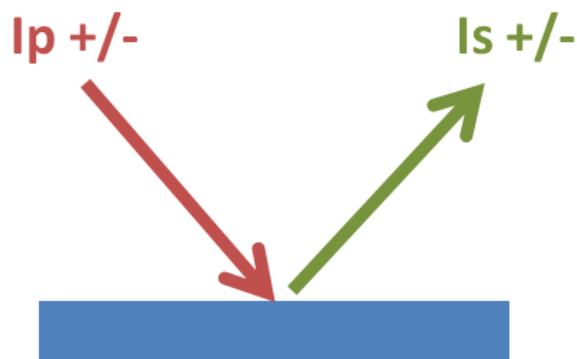


Figure III-14 : principe très général de la spectrométrie de masse à ions secondaires ( $I_p$  : Faisceau d'ions primaires ;  $I_s$  : Faisceau d'ions secondaires)

Deux types de régimes SIMS sont distingués en fonction du flux intégré de particules primaires ( $F_p$ ), appelé aussi « dose » (Aucouturier et al., 2014) :

- Le régime « statique » avec  $F_p < 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup> : moins de 1% de la première couche atomique est désorbée au cours de l'analyse car l'abrasion de l'échantillon est très faible. Ce type de régime est obtenu soit en diminuant la durée d'analyse, en diminuant le courant instantané d'ions primaires, soit en divisant le flux d'ions primaires en pulses de très courte durée tout en continuant de balayer la surface pour que la zone d'impact du pulse « n+1 » ne recouvre pas la zone d'impact du pulse « n ». Selon les conditions d'acquisition, la technique ToF-SIMS peut permettre de travailler dans ce régime.
- Le régime « dynamique » avec  $F_p > 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> → l'abrasion de l'échantillon est beaucoup plus importante. C'est donc une surface de

l'échantillon renouvelée en permanence lors de l'acquisition qui est analysée. Le  $\mu$ -SIMS, le nanoSIMS ou encore le ToF-SIMS dans certaines conditions d'acquisition permet de travailler dans ce régime.

#### 4.2.1. Choix des techniques d'analyse isotopique

L'utilisation de trois types de spectromètre de masse à ions secondaires différents a été envisagée :

- le  $\mu$ -SIMS ;
- le ToF-SIMS (en modes bunch, burst alignment ou burst) ;
- le nanoSIMS.

Le Tableau III-12 présente les caractéristiques principales de ces différentes techniques d'analyse.

Tableau III-12 : caractéristiques des trois techniques de spectrométrie de masse à ions secondaires mises en oeuvre

Instrument	$\mu$ -SIMS	NanoSIMS	ToF-SIMS Mode bunch	ToF-SIMS Mode burst alignement	ToF-SIMS Mode burst
<b>Rs (Résolution Spatiale)</b>	8 $\mu\text{m}$	70-100 nm	2-10 $\mu\text{m}$	250-300 nm	300 nm
<b>Profondeur d'analyse</b>	~ $\mu\text{m}$	~ nm $\rightarrow$ $\mu\text{m}$	~ nm $\rightarrow$ $\mu\text{m}$	~ nm $\rightarrow$ $\mu\text{m}$	~ nm $\rightarrow$ $\mu\text{m}$
<b>m/<math>\Delta</math>m maximum</b>	~ 1500	~ 10 000	~ 13 000	~ 200	~ 5 000

Afin de choisir le(s) technique(s) le(s) plus adaptée(s) à l'étude des sulfures de fer formés lors de la corrosion anoxique du fer, nous devons préciser brièvement les principales caractéristiques des liserés de sulfures de fer, détaillées en partie IV.1. Ces liserés de sulfures de fer font de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur à seulement quelques micromètres d'épaisseur. En outre, ces liserés sont très souvent mêlés à l'échelle submicrométrique avec des phases carbonatées.

Le soufre 32 et le dioxygène 16 ont une masse molaire très proche :

$$m(^{32}\text{S}) = 31,972070 \text{ u et } m(^{16}\text{O}_2) = 31,9898 \text{ u}$$

La résolution massique minimale pour distinguer ces deux pics est donc :

$$R_{\min} = \frac{m}{\Delta m} = \frac{m(^{32}\text{S})}{m(^{16}\text{O}_2) - m(^{32}\text{S})} \approx 1800 \quad (29)$$

Or, les sulfures de fer détectés dans le corpus expérimental étudié sont très souvent mêlés à l'échelle submicrométrique à des phases oxygénées. La (les) technique(s) SIMS utilisée(s) doit (doivent) donc avoir une résolution massique  $m/\Delta m > 1800$  afin de permettre la séparation des contributions du soufre 32 et du dioxygène 16. Ainsi, les techniques  **$\mu$ -SIMS** ( $m/\Delta m \sim 1500 < 1800$ ) et **ToF-SIMS en mode burst alignement** ( $m/\Delta m \sim 200 < 1800$ ) **ne sont pas adaptées à l'étude de ces échantillons**. L'utilisation de ces techniques risque d'entraîner une surestimation de l'intensité en soufre 32. Le choix de ces techniques a donc tout de suite été écarté pour la détermination du fractionnement isotopique du soufre.

Le ToF-SIMS en mode bunch, grâce à une résolution massique excellente ( $m/\Delta m \sim 11000$ ) permet de séparer le signal du soufre 32 et celui du dioxygène 16. En revanche, sa résolution spatiale est faible (2 à 10  $\mu\text{m}$ ) ce qui n'est pas adapté aux liserés de sulfures de fers formés les plus fins : de l'ordre du micromètre d'épaisseur. En outre, il n'a pas été possible d'obtenir une valeur fiable de l'intensité du  $^{32}\text{S}$  du fait de la saturation du détecteur dû au très fort rendement d'ionisation du soufre. L'intensité du signal du  $^{32}\text{S}$  est alors sous-estimée par rapport à la valeur réelle et le rapport  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  obtenu en est donc plus élevé. **Le ToF-SIMS en mode bunch n'a donc pas été sélectionné pour notre étude.**

En revanche, le ToF-SIMS en mode burst constitue un bon compromis entre le mode burst alignement pour lequel la résolution spatiale est élevée (entre 250 et 300 nm) et la résolution massique basse ( $m/\Delta m \sim 200$ ), et le mode bunch pour lequel la résolution spatiale est basse (entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ ) et la résolution massique élevée ( $m/\Delta m \sim 11\ 000$ ).

En effet, en mode burst, le ToF-SIMS permet d'atteindre une résolution massique de l'ordre de  $m/\Delta m \sim 5000 (> 1800)$  tout en conservant une résolution spatiale d'environ 300 nm. Pour cela, chaque long pulse d'ions primaires est remplacé par une succession de pulses beaucoup plus courts (Figure III-15). Cela permet également de limiter le phénomène de saturation observé en mode bunch.

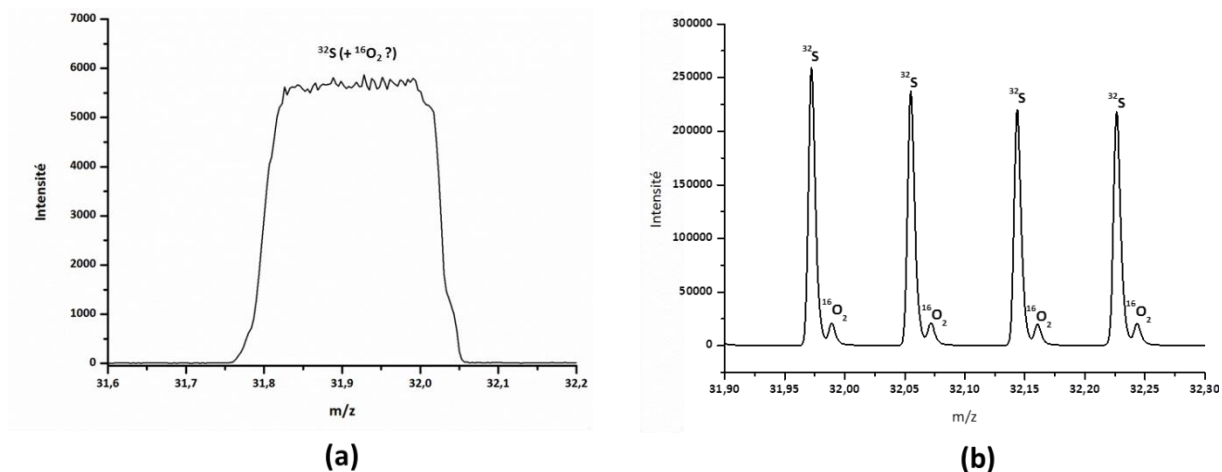


Figure III-15 : signal obtenu pour un  $m/z$  de 32 correspondant au soufre (a) avec un pulse unique et (b) avec un train de 4 pulses très courts. L'emploi d'un train de pulses très courts met en évidence la contribution du dioxygène par un épaulement aux  $m/z$  plus élevés sur chaque pic, en présence de soufre  $^{32}$  majoritaire.

**Le ToF-SIMS en mode burst serait donc adaptée à nos zones d'intérêt.** Néanmoins, il est encore peu utilisé et en particulier il n'a jamais été utilisé pour déterminer des compositions isotopiques du soufre au sein de couches de produits de corrosion. Cette technique d'analyse est le plus souvent utilisée pour des études qualitatives, par exemple sur l'évolution des espèces chimiques lors de traitements (De Souza et al., 2005). Réaliser des analyses semi-quantitatives en ToF-SIMS mode burst au sein de couches de produits de corrosion nécessite donc de développer une méthodologie d'analyse spécifique.

Enfin, **le nanoSIMS semble être la technique SIMS la plus adaptée à l'étude des sulfures de fer formés lors de la corrosion anoxique du fer.** En effet elle permet de concilier une excellente résolution en masse ( $m/\Delta m \sim 10\,000 > 1800$ ) avec une très bonne résolution spatiale (50-70 nm) et une faible profondeur d'analyse ( $\sim$  nm). Néanmoins, deux sources d'erreurs impactent les fractionnements isotopiques obtenus par cette technique : l'effet, appelé « effet QSA », lors de la détection des ions secondaires ; et le fractionnement d'origine instrumental se produisant lors du trajet des ions secondaires entre la surface de l'échantillon et le détecteur. Il est donc nécessaire de développer une méthodologie adaptée aux échantillons étudiés afin de corriger ces deux erreurs.

**Les deux techniques sélectionnées pour notre étude sont donc le nanoSIMS, et le ToF-SIMS en mode burst. Le principe de ces appareils ainsi que les conditions d'acquisitions générales utilisées sont détaillées ci-après. Par ailleurs, le détail des**

développements analytiques mis au point au cours de cette thèse en ToF-SIMS mode burst et en nanoSIMS est présenté en partie IV.B.2.1. Les résultats des analyses isotopiques réalisées sur les échantillons du corpus sont détaillés en partie IV.B.2.2 et discuté dans la dernière partie de ce manuscrit (partie V).

#### **4.2.2. nanoSIMS**

L'appareil NanoSIMS utilisé est le NanoSIMS NS0 de CAMECA® du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris (MNHN).

##### **Source :**

La source est un faisceau d'ions primaires Cs<sup>+</sup>. Son intensité atteint environ 18 pA en surface de l'échantillon pendant les phases d'abrasion destinée à éliminer les éventuelles contaminations de surface et la couche de métallisation. En effet tous les échantillons sont métallisés à l'or (épaisseur ~ 20 nm) préalablement à leur analyse en nanoSIMS. L'intensité du faisceau d'ions primaires est ensuite réduit à 1 pA en surface de l'échantillon pendant les phases d'acquisition. Il est possible, avec cet équipement, de produire un spot incident d'un diamètre très faible, de l'ordre de 50 nm. En effet, le faisceau d'ions primaires présente un angle d'incidence de 90°C avec la surface de l'échantillon au lieu de 60°C dans le cas du micro-SIMS, ce qui permet d'obtenir un faisceau de l'ordre de 70 nm dans notre cas. Les images sont obtenues grâce à un balayage du faisceau d'ions primaires sur la surface.

Dans le cas des analyses quotidiennes du standard CDT, une surface de 5 µm x 5 µm est abrasée. Puis, la surface analysée est réduite à une zone de 3 µm x 3 µm et la résolution est fixée à 64 X 64 pixels.

En revanche, dans le cas des analyses des échantillons eux-mêmes, une surface de 12 µm x 12 µm est tout d'abord abrasée. Puis la surface analysée est réduite à une zone de 9 µm x 9 µm et la résolution est fixée à 256 X 256 pixels.

##### **Analyseur :**

La séparation des ions secondaires est réalisée par un analyseur à secteur magnétique dont le principe est détaillé dans le paragraphe sur le CF-IRMS ci-dessus (Figure III-16).

## Détecteur :

La détection est réalisée par cinq multiplicateurs d'électrons (Figure III-16). Chaque multiplicateur d'électrons est précédé d'un déflecteur permettant de sélectionner les ions secondaires auxquels on s'intéresse. Il n'est donc possible de suivre le signal que de 5 ions de  $m/z$  différents. Lors de notre expérience nous avons suivi en particulier les signaux de l'oxygène 16, du soufre 32 et du soufre 34.

Le traitement des images acquises est réalisé avec le logiciel L'IMAGE PV-WAVE.

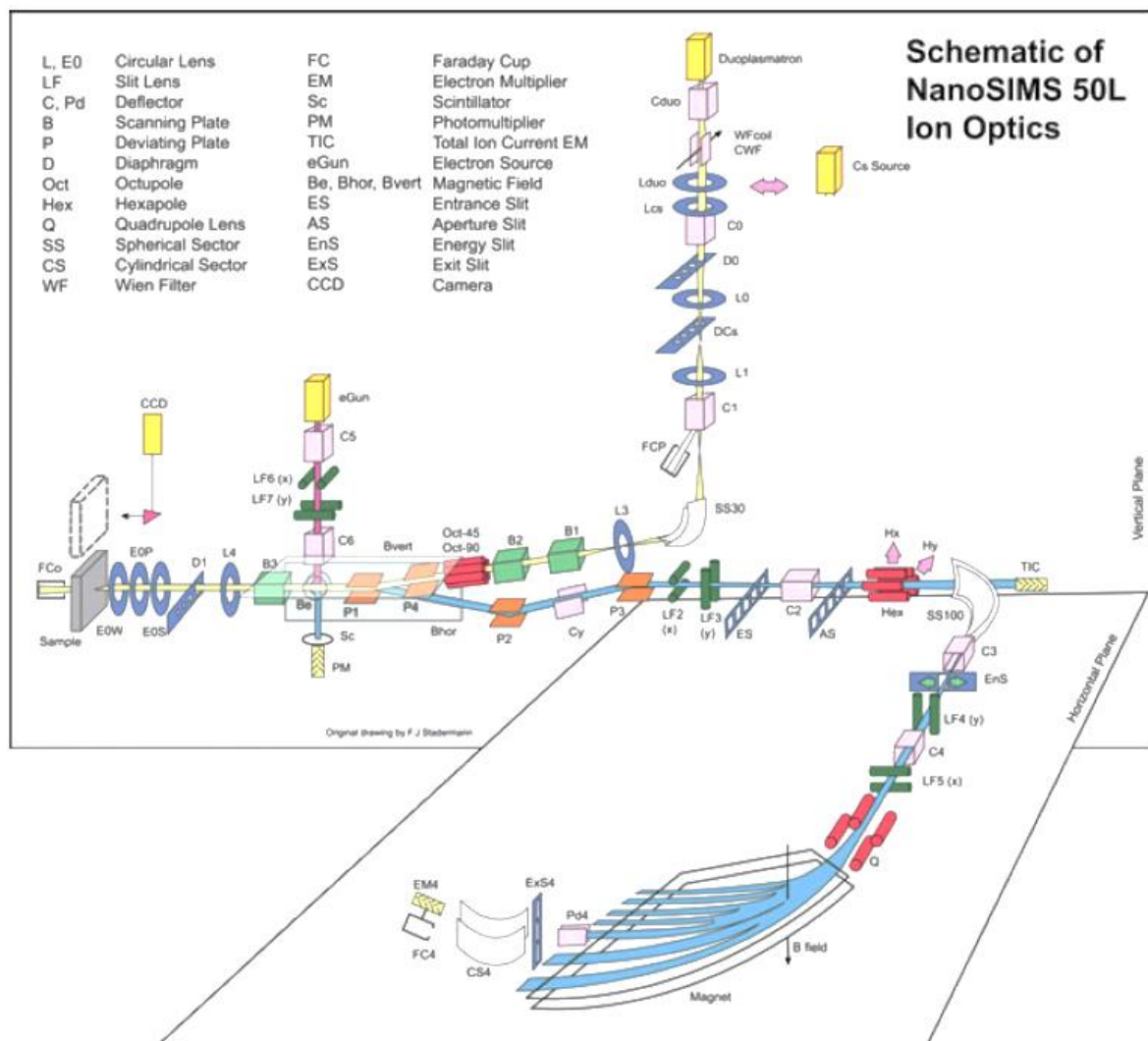


Figure III-16 : schéma général du NanoSIMS 50L de CAMECA (Hoppe et al., 2013)

### 4.2.3. ToF-SIMS

L'appareil ToF-SIMS utilisé est un Tof SIMS 5 de ION TOF®. L'acquisition est réalisée à l'aide du logiciel constructeur Surface Lab®.

A l'heure actuelle, le traitement des données est réalisé à l'aide du logiciel constructeur Surface Lab® et du logiciel de traitement de pics Peakfit®. La méthode de traitement des données est détaillé en partie IV.B.1.2.1.3.

#### Source :

Avant l'acquisition, la surface est abrasée par un faisceau d'ions Cs<sup>+</sup> pour éliminer les éventuelles pollutions de surfaces (courant entre 50 et 200 nA). Ensuite l'acquisition est effectuée en polarité négative burst avec un courant d'ions primaires Bi<sup>+</sup> de l'ordre de 0,1 pA.

Le protocole d'analyse employé, consiste tout d'abord en l'abrasion de la surface sur une zone de 300 µm x 300 µm par un faisceau d'ions Cs<sup>+</sup>, de 0,5 à 2 keV selon l'acquisition. Cette abrasion a pour but d'éliminer les éventuelles pollutions de surfaces et/ou la couche de métallisation. Ensuite, un faisceau incident d'ions primaires Bi<sup>+</sup> (~ 0,1 pA) est envoyé sur la surface de l'échantillon. La zone analysée mesure 100 µm x 100 µm et est située au centre de la zone préalablement abrasée. Lors des analyses, des cycles successifs composés de dix acquisitions (c'est-à-dire dix scans), 1 seconde d'abrasion (pour éviter que des contaminants se déposent sur la surface de l'échantillon en cours d'analyse) et 0,5 seconde de repos sont réalisés. Ainsi, des cycles d'acquisitions/abrasion sont réalisés au cours de l'analyse. Par conséquent, la surface de l'échantillon est renouvelée en permanence pendant l'analyse. Nous sommes donc en régime dynamique.

Lorsque les phases analysées ne sont pas assez conductrices, il est parfois nécessaire d'utiliser un canon à électrons, appelé « floodgun », pendant l'analyse afin de faciliter l'évacuation des charges.

#### Analyseur :

Sur les appareils de type ToF-SIMS, l'analyseur utilisé est un analyseur à temps de vol (Figure III-17). Les ions secondaires qui ont tous la même énergie cinétique, sont séparés en fonction du temps de vol (t) entre l'entrée de l'analyseur à temps de vol et le détecteur (distance = l), et par conséquent en fonction de leur masse :  $\frac{m}{z} = 2 \times V_0 \times \frac{t^2}{l^2}$  où z est la charge de l'ion secondaire. Dans ce cas la compensation de la distribution en énergie des ions secondaires est réalisée en amont de l'analyseur par un « réflectron » ou un dispositif



constitué de trois secteurs électrostatiques. Le ToF-SIMS utilisé dans notre étude est équipé d'un analyseur à « réflectron ».

### Détecteur :

La détection est réalisée par des multiplicateurs d'électrons. Ce système est constitué de plusieurs dynodes. La première permet de convertir le signal ionique en signal électrique. Les suivantes amplifient la gerbe d'électrons obtenues. Le signal final est environ  $10^7$  fois plus intense que le signal ionique reçu. Le temps mort de ce détecteur, c'est-à-dire l'intervalle de temps minimal séparant l'arrivée de deux ions sur le détecteur, est de l'ordre de 10 ns. Cela correspond approximativement à une différence de  $m/z$  de 0,08 entre ces deux ions. Ce type de détecteur est susceptible de se détériorer lorsque le signal ionique incident est trop élevé. Par conséquent, les électrons sont collectés par une cage de Faraday dans ce dernier cas.

Dans le cas du ToF-SIMS, tous les ions secondaires peuvent être détectés simultanément.

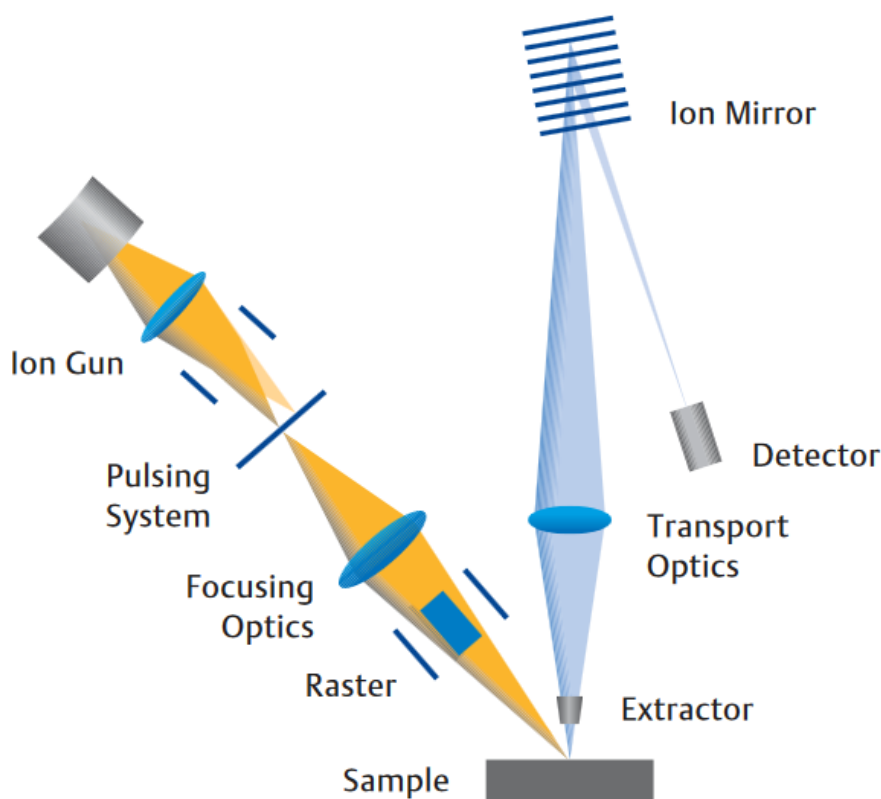


Figure III-17 : schéma du ToF-SIMS 5

## IV. Résultats

Cette partie sera tout d'abord dédiée aux résultats des caractérisations morphologiques, élémentaires et structurales effectuées sur les systèmes modèles abiotiques et biotiques ainsi que sur les systèmes réels. Ensuite, les caractéristiques des liserés de sulfures de fer ainsi déterminées permettront de mettre en place des méthodologies analytiques en nanoSIMS et ToF-SIMS adaptées à l'étude de la composition isotopique du soufre au sein des liserés de sulfures de fer. Finalement, nous détaillerons les résultats isotopiques obtenus en nanoSIMS et ToF-SIMS à la fois sur les systèmes modèles et sur les systèmes réels.

### 1. Caractérisations élémentaires et structurales

#### 1.1. Systèmes modèles

##### 1.1.1. Expériences abiotiques en solution carbonatée anoxique simple

Des expériences abiotiques longues durées ont été conduites dans une solution carbonatée anoxique simple, c'est-à-dire composée uniquement de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis également de  $\text{Na}_2\text{S}$  après le premier mois de corrosion. La nomenclature adoptée pour désigner les coupons issus de ces expériences abiotiques a été présentée préalablement le Tableau III-7.

##### 1.1.1.1. Observations macroscopiques

La Figure IV-1 présente l'aspect des coupons issus de ces échéances. Le coupon ALDS1 a vieilli un mois dans une solution carbonatée anoxique seule. En ce qui concerne les échéances suivantes ils ont vieilli un mois dans les mêmes conditions que le coupon ALDS1, puis nous avons ajouté des sulfures sous forme de  $\text{Na}_2\text{S}$  dans la solution et nous avons laissé vieillir un, trois, six, huit et dix mois supplémentaires. De l'échéance ALDS1 à ALDS5, nous constatons un aspect macroscopique de plus en plus foncé et homogène de la surface des coupons. Si le coupon ALDS1 est gris clair, les coupons ALDS2 et ALDS3 sont quant à eux gris foncé avec des zones localement noires tandis que les coupons ALDS4 et ALDS5 sont presque totalement noirs. La couleur du coupon ALDS6 est moins homogène sur l'ensemble de la surface. Pour ce dernier nous observons une zone centrale très noire entourée d'une auréole beaucoup plus claire.

Nous supposons que la teinte noire provient de la formation de sulfures de fer en surface des coupons. Pour le vérifier, des analyses en  $\mu$ -spectroscopie Raman ont été réalisées sur chacun d'entre eux.

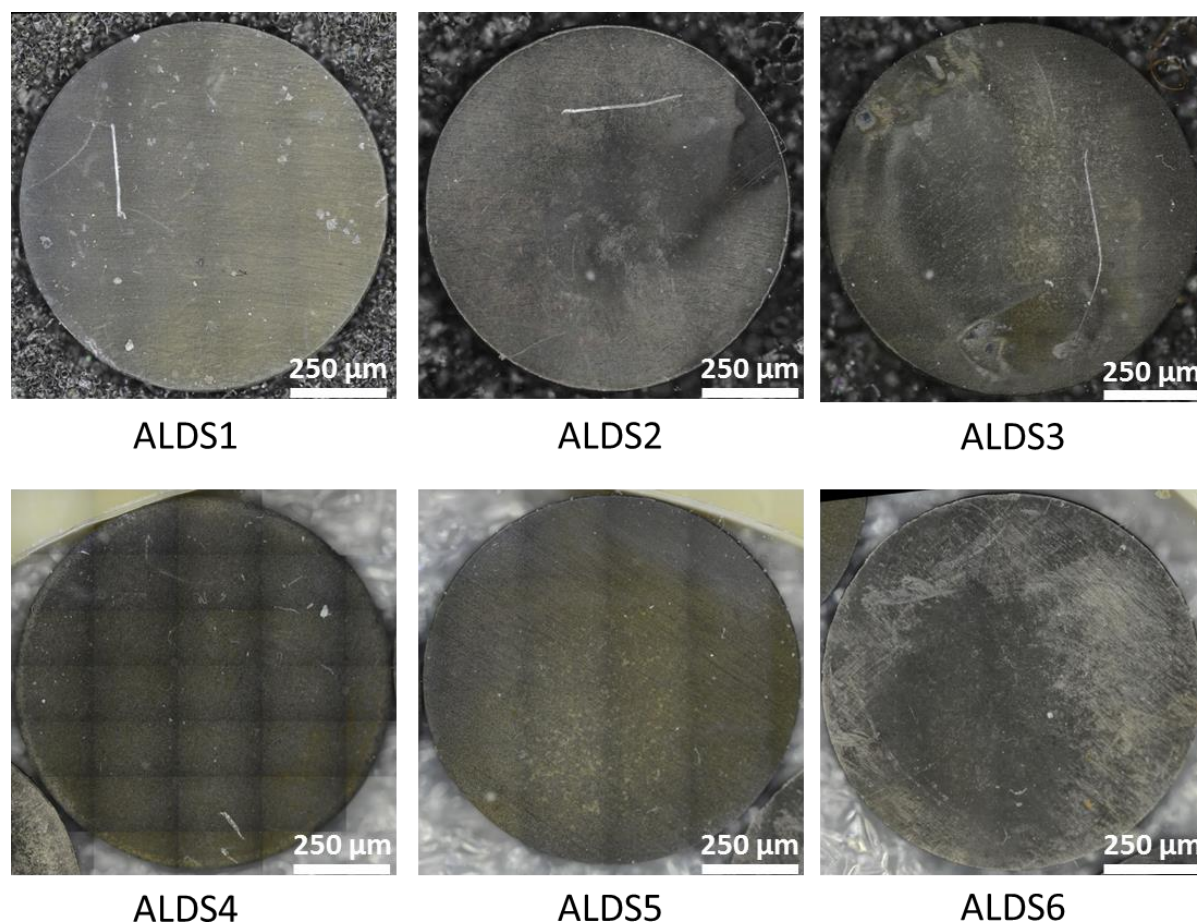


Figure IV-1 : microscopie optique des coupons abiotiques longues durées : coupon ALDS1 (1 mois) ; coupon ALDS2 (2 mois) ; coupon ALDS3 (4 mois) ; coupon ALDS4 (7 mois) ; coupon ALDS5 (9 mois) ; coupon ALDS6 (11 mois).

#### 1.1.1.2. Morphologies et nature cristalline des produits de corrosion

Les analyses réalisées en  $\mu$ -Raman sur le coupon ALDS1 et le spectre résultant (Figure IV-2) mettent en évidence la présence de **sidérite**, caractérisée par les pics à  $1083\text{ cm}^{-1}$ ,  $282\text{ cm}^{-1}$ ,  $391\text{ cm}^{-1}$  et le massif entre  $720$  et  $740\text{ cm}^{-1}$ , sur l'ensemble de la surface du coupon. Les **produits de corrosion formés à l'issue du premier mois de corrosion sont donc typiques d'un milieu anoxique carbonaté.**

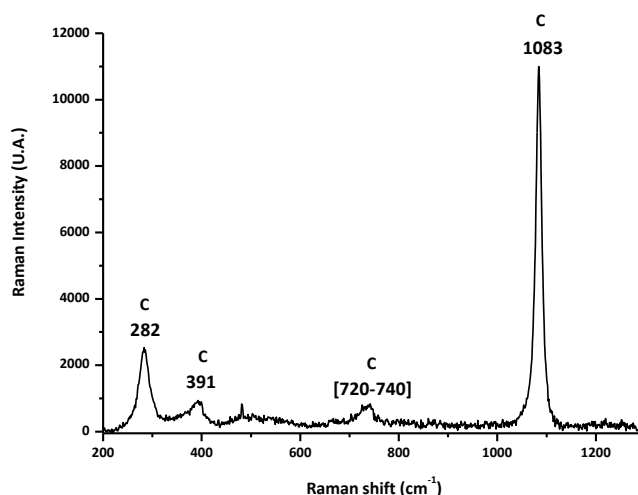


Figure IV-2 : spectre Raman type obtenu sur toutes les zones analysées du coupon ALDS1. C = carbonate

Les analyses réalisées en  $\mu$ Raman sur les coupons issus des échéances suivantes montrent que la sidérite est toujours présente de façon homogène sur l'ensemble de la surface des coupons. Cependant, suite à l'ajout de sulfures dans le milieu, la sidérite est presque toujours mélangée à l'échelle submicrométrique à des sulfures de fer tel que cela est observé sur les spectres représentatifs de ces analyses présentés sur la Figure IV-3.

Les sulfures de fer détectés par  $\mu$ Raman sont la mackinawite partiellement oxydée, la mackinawite cristalline et la greigite. La mackinawite partiellement oxydée est caractérisée par son pic (ou doublet) principal ici situé à  $305\text{ cm}^{-1}$  mais qui peut se déplacer sur toute la gamme de nombre d'onde entre  $300$  et  $325\text{ cm}^{-1}$  en fonction du pourcentage de Fe(II) oxydé en Fe(III) (Figure IV-3(a)). La mackinawite cristalline est quant à elle détectée par le pic à  $208\text{ cm}^{-1}$  ainsi que les épaulements à  $254\text{ cm}^{-1}$  et  $295\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-3(b), (c) et (d)) tandis que la greigite est caractérisée par un massif à  $350\text{-}370\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-3(c) et (d)). La présence de mackinawite nanocristalline est suspectée par l'observation des pics à  $208\text{ cm}^{-1}$ , compris dans la gamme  $[200\text{-}215]\text{ cm}^{-1}$  reportée par Genvech et Erbe (Genvech and Erbe, 2016) pour le premier pic de ce composé, et à  $284\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la Figure IV-3(b). Néanmoins, le pic à  $208\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la mackinawite cristalline dont la présence est attestée par l'épaulement à  $295\text{ cm}^{-1}$ . En outre, le pic à  $284\text{ cm}^{-1}$  pourrait également être attribué à la sidérite dont la présence est certifiée par le pic à  $1082\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi les deux pics à  $208\text{ cm}^{-1}$  et  $284\text{ cm}^{-1}$  du spectre de la Figure IV-3(b) susceptibles d'être attribués à la présence de mackinawite nanocristalline pourraient en fait résulter des contributions de la mackinawite cristalline et de la sidérite.

Une diversité de sulfures de fer (mackinawite cristalline, mackinawite partiellement oxydée en Fe(III), greigite et peut-être mackinawite nanocristalline) est donc présente dans la couche de produits de corrosion de ces coupons.

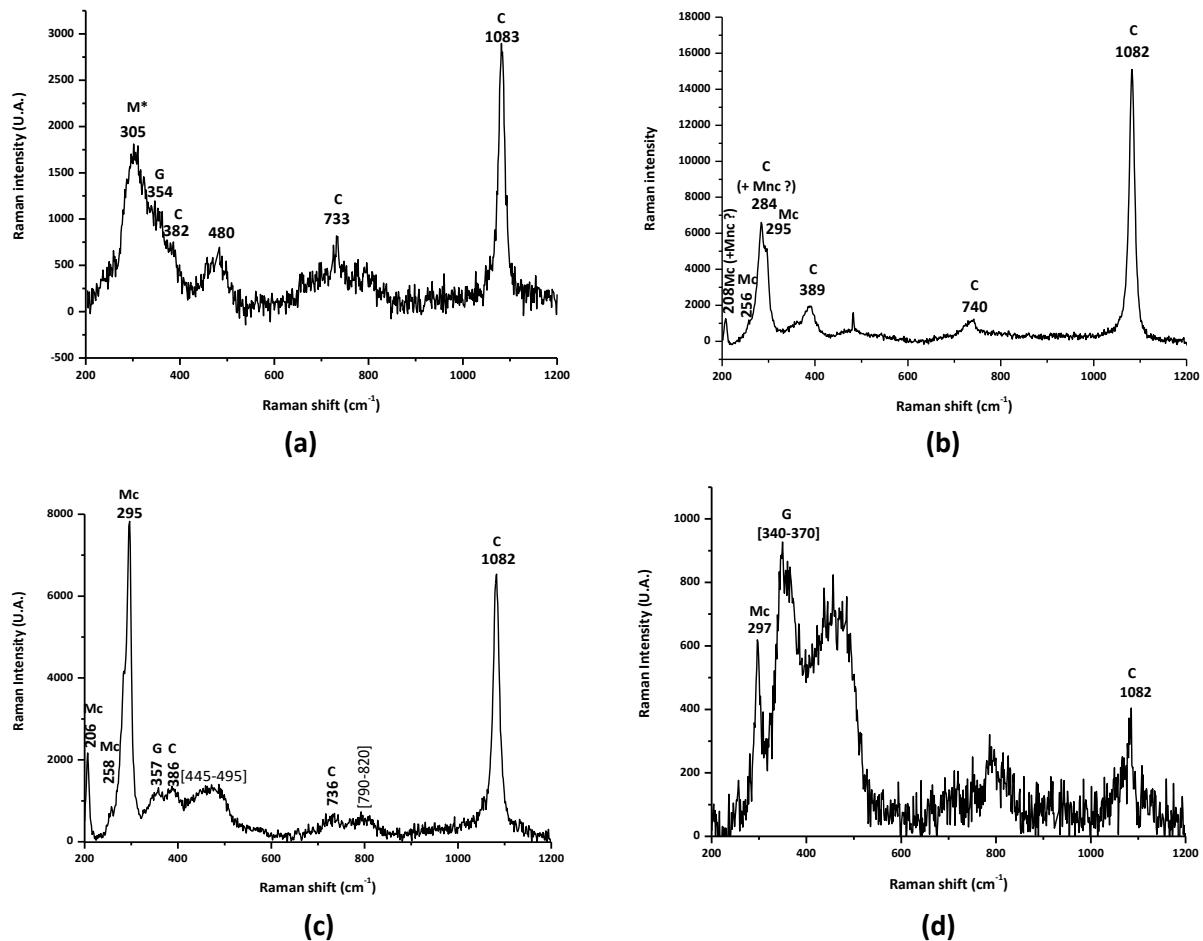


Figure IV-3 : (a) spectre Raman obtenu en surface du coupon ALDS2 ; (b) et (c) spectres Raman obtenus en surface du coupon ALDS3 ; (d) spectre Raman obtenu en surface du coupon ALDS6. C= carbonates ; Mc = mackinawite cristalline ; M\* = mackinawite partiellement oxydée ; Mnc = mackinawite nanocristalline ; G = greigite

### 1.1.1.3. Épaisseur des liserés de sulfures de fer

Les cartographies élémentaires du fer, du soufre et de l'oxygène, réalisées en MEB-EDS sur les coupes transverses des coupons ont permis de déterminer l'ordre de grandeur des épaisseurs des couches de sulfures de fer formées. Un exemple de cartographies élémentaires obtenues sur une zone soufrée du coupon ALDS6 (11 mois de corrosion) est présenté Figure IV-4. Ce liseré soufré présente entre 4 et 8 micromètres d'épaisseur. **De manière générale, les épaisseurs de liserés de sulfures de fer observées vont de quelques micromètres à une dizaine de micromètres.**

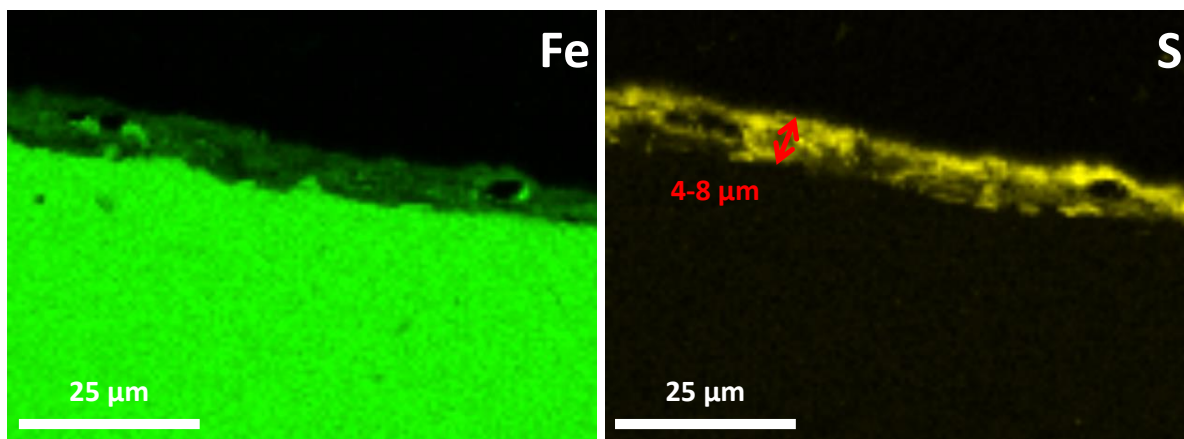


Figure IV-4 : cartographies élémentaires du fer (vert) et du soufre (jaune) d'une coupe transverse du coupon ALDS6 obtenues en MEB-EDS (15 keV).

### 1.1.2. Expériences d'exposition en conditions corrosives biotiques

Lors des expériences d'expositions à des conditions corrosives biotiques la dispersion de composés issus de la lyse bactérienne est susceptible de se produire lorsque la phase stationnaire de croissance de la souche est atteinte. Or, l'objectif de ces expériences de corrosion est de former des sulfures de fer dans des conditions totalement contrôlées. Afin de limiter l'impact des produits de la lyse cellulaire sur la composition de la solution d'immersion des coupons, deux protocoles ont été testés :

- le renouvellement régulier du milieu de culture et de l'inoculum bactérien. Cette démarche a abouti à des expositions à des conditions corrosives sur des durées courtes allant de 3 jours à 14 semaines.
- la filtration et la réinjection immédiate de la solution d'immersion deux semaines après le début des expositions à des conditions corrosives. Ce protocole a permis de réaliser des expositions à des conditions corrosives sur de longues durées allant de 1 mois à 10 mois.

#### 1.1.2.1. Courtes durées

Lors des expositions à des conditions corrosives biotiques de courtes durées, nous avons laissé vieillir les coupons en solution aqueuse anoxique carbonatée en présence de la souche bactérienne *Desulfotomaculum aquiferis* S105 pendant des durées totales allant de 3 jours à 14 semaines. La nomenclature adoptée pour désigner les coupons issus de ces

expériences biotiques courtes durées a été présentée dans le Tableau III-4. Pour chaque échéance une expérience a été menée en présence de la souche S105, il s'agit des « expériences inoculées », et une expérience a été menée dans les mêmes conditions mais en absence de souche bactérienne afin de contrôler le bon déroulement des expositions à des conditions corrosives, il s'agit des « expériences témoins ».

#### 1.1.2.1.1. Observations macroscopiques

Les images optiques présentant l'aspect macroscopique de la surface des coupons inoculés sont rassemblées Figure IV-5. Ces coupons, à l'exception du coupon BCDS5I, présentent une teinte de plus en plus uniformément noire lorsque les durées de vieillissement s'allongent.

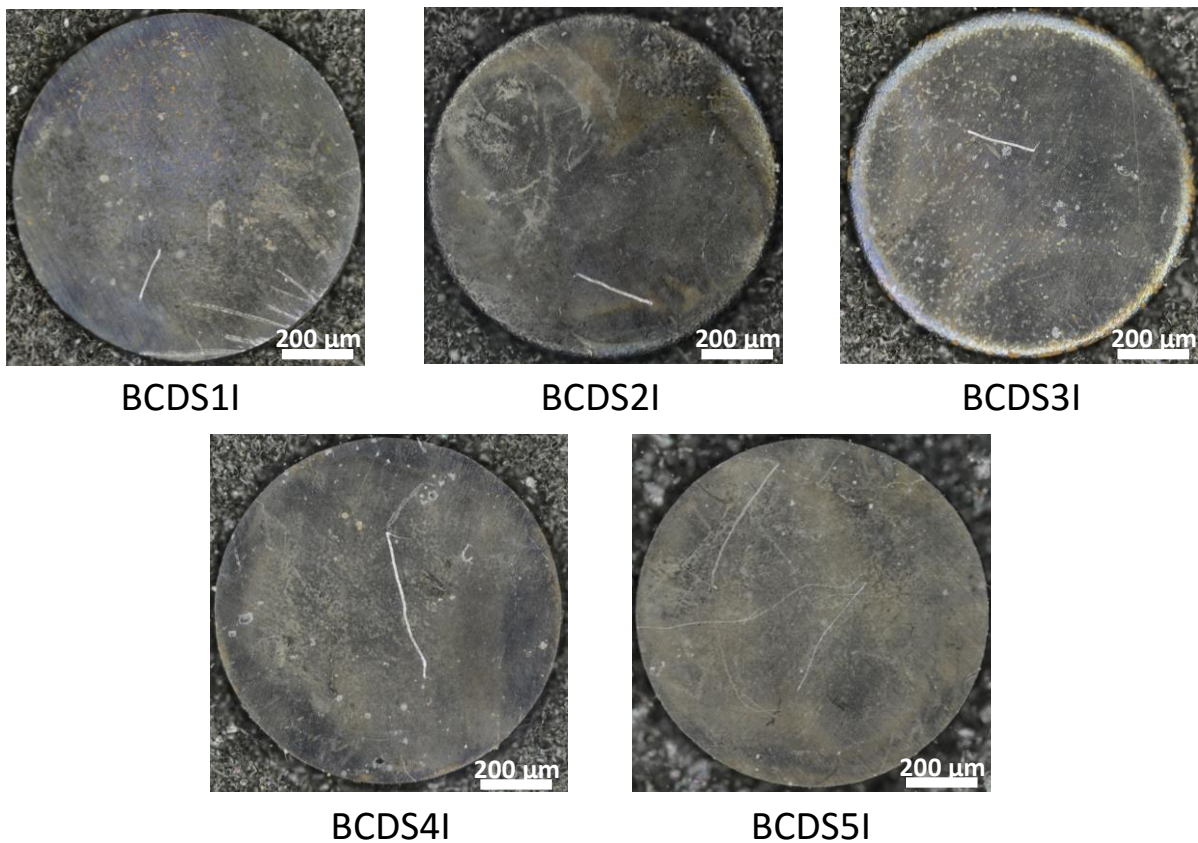


Figure IV-5 : microscopie optique des coupons biotiques courtes durées : coupon BCDS1I (3 jours) ; coupon BCDS2I (7 jours) ; coupon BCDS3I (3 semaines) ; coupon BCDS4I (6 semaines) ; coupon BCDS5I (14 semaines)



### 1.1.2.1.2. Caractérisations élémentaires et nature cristalline des produits de corrosion

Par spectrométrie Raman, nous observons de nouveau la présence de sulfures de fer de type **mackinawite cristalline** (Figure IV-6(a)), **mackinawite partiellement oxydée en fer(III)** (Figure IV-6 (b), (c) et (d)) ou **greigite** (Figure IV-6 (a), (b), (c) et (d)) en surface de ces coupons.

De plus, les spectres  $\mu$ -Raman obtenus sur les coupons issus des systèmes inoculés présentent également localement deux pics à 573 et 1155  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV-6(b) et (d)). Le pic situé à 572  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué aux vibrations de liaison type Fe(III)-N-O car le milieu Bs105 utilisé comporte des composés azotés ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , protéines et acides aminés dans l'extrait de levure) susceptibles de réagir avec des ions  $\text{Fe}^{3+}$ . En revanche, le pic situé à 1155  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être associé à la présence de dioxygène chimisorbé.

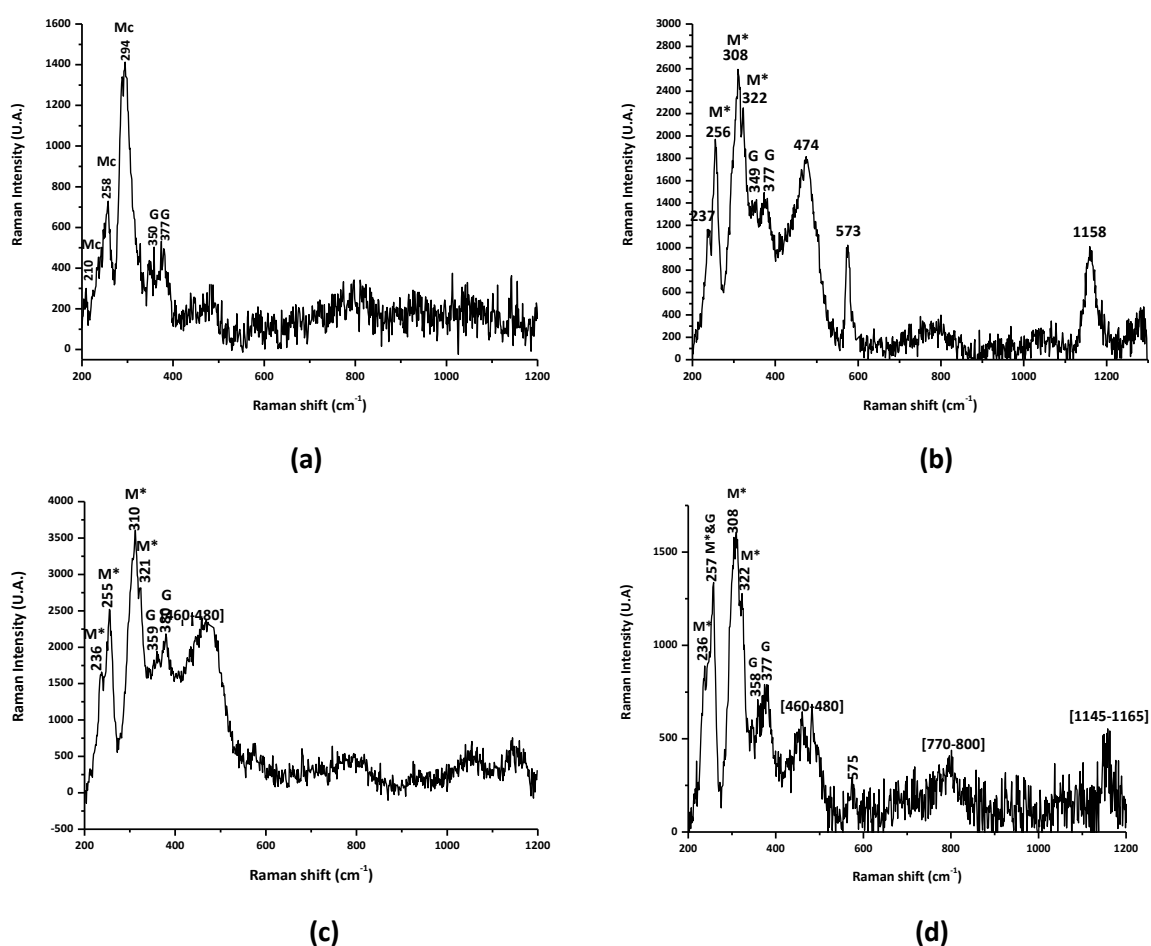


Figure IV-6 : spectres Raman représentatifs obtenus sur les coupons : (a) BCDS2I (7 jours) ; (b) BCDS3I (3 semaines) ; (c) BCDS4I (6 semaines) ; (d) BCDS5I (14 semaines). Mc = mackinawite cristalline ; M\* = mackinawite partiellement oxydée ; G = greigite



Afin de permettre l'observation de bactéries en surface des coupons, nous avons réalisé le protocole classique de fixation des bactéries au glutaraldéhyde (Chao and Zhang, 2011; Piroeva et al., 2013) sur un coupon exposé à des conditions corrosives en présence de la souche S105 pendant 7 jours.

L'ensemble de la surface de ce coupon présente des structures ovales d'une taille de l'ordre du micromètre (Figure IV-7 (a), (b), (d), (e) et (f)). La Figure IV-7 (c) montre un spectre EDS acquis sur ce type de structure. Il met en évidence la présence de C, N, O et P caractéristiques des éléments présents dans les cellules bactériennes ou/et des EPS. Les structures que nous observons en Figure IV-7 (d) et (e) sont donc très probablement des bactéries en cours de division. **La colonisation par la souche bactérienne de l'ensemble de la surface du coupon dans un laps de temps de 7 jours est donc confirmée.**

Le spectre EDS type obtenu sur le reste de la surface du coupon (Figure IV-7 (f) et (g)) met en évidence les mêmes éléments (C, N, O, P) sans que des structures ayant la morphologie de la souche S105 (bacilles d'environ 1  $\mu\text{m}$ ) ne soient observées. On peut donc supposer que ce spectre EDS est associé à la présence d'EPS. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'il y a moins de phosphore sur ce spectre que sur le spectre de la Figure IV-7 (c).

En outre, sur les deux spectres EDS présentés nous observons la présence de soufre et de fer ce qui est en accord avec la détection par  $\mu\text{Raman}$  de sulfures de fer sur l'ensemble de la surface des coupons inoculés.

**Les analyses effectuées en EDS sur la surface de ce coupon ont donc permis de mettre en évidence la présence de cellules bactériennes, et peut-être d'EPS, à proximité de phases de sulfures de fer.**

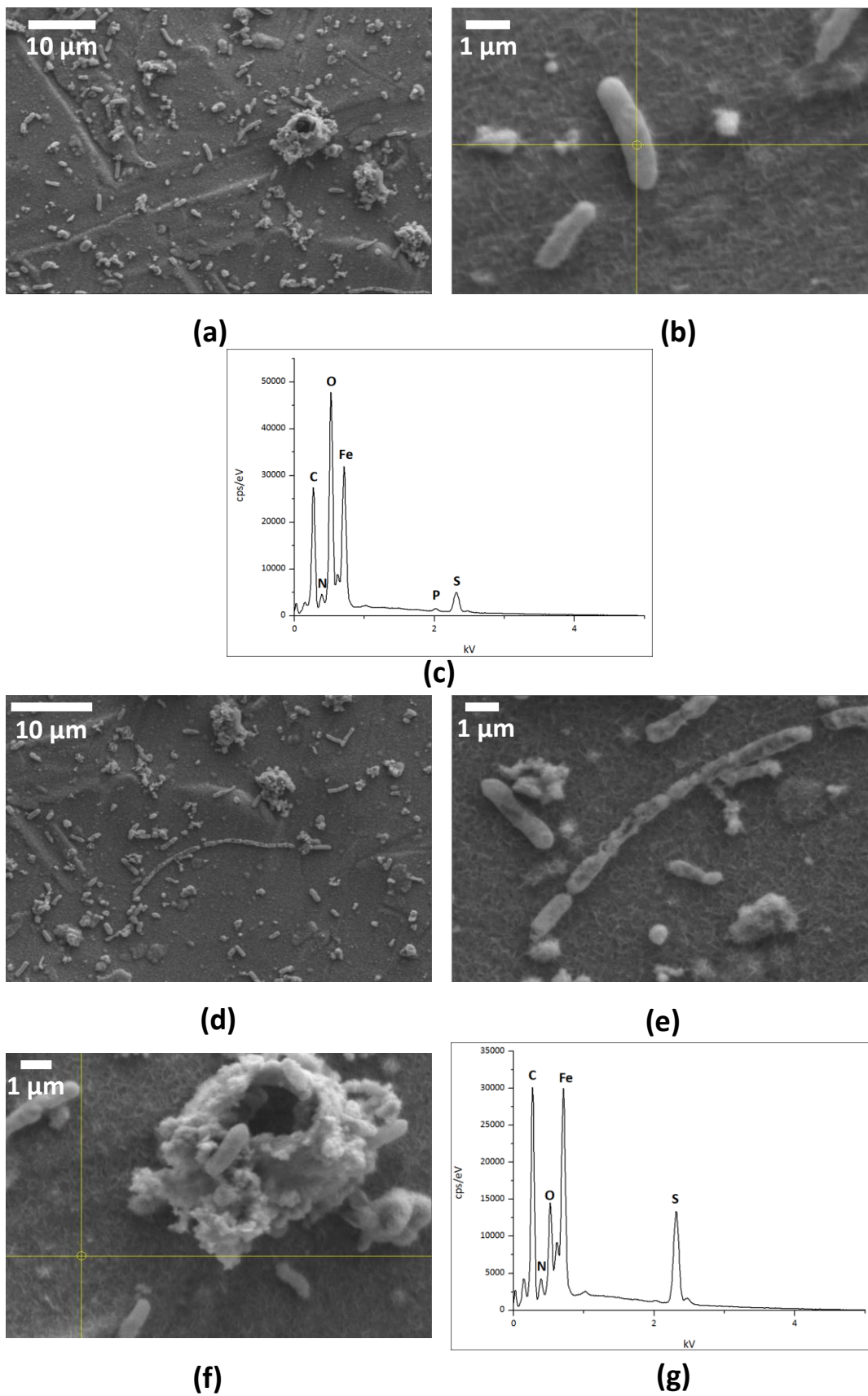


Figure IV-7 : coupon exposé à des conditions corrosives en présence de la souche S105 pendant 7 jours. (a), (b), (d), (e) et (f) images en électrons secondaires (5 keV) ; (c) spectre EDS associé à la zone pointée en (b) ; (g) spectre EDS associé à la zone pointée en (f).

### 1.1.2.1.3. Épaisseur des liserés de sulfures de fer

Les analyses EDS effectuées sur les coupes transverses des coupons biotiques montrent la présence d'un liseré de soufre, en contact avec le métal dès la première échéance, après seulement 3 jours de corrosion (Figure IV-8). Ce liseré, observé sur le coupon BCDS1I, fait environ 6 micromètres d'épaisseur. Les analyses EDS réalisées sur le coupon BCDS3I pour lequel la durée de corrosion était de trois semaines, mettent en évidence la présence d'un liseré soufré d'une quinzaine de micromètres d'épaisseur (Figure IV-9). De manière générale, les **épaisseurs de liserés de sulfures de fer observées vont de quelques micromètres à une quinzaine de micromètres**. Ces épaisseurs sont semblables à ce qui a été obtenu lors des expériences abiotiques en solution carbonatée anoxique simple (cf IV.A.1.i.c).

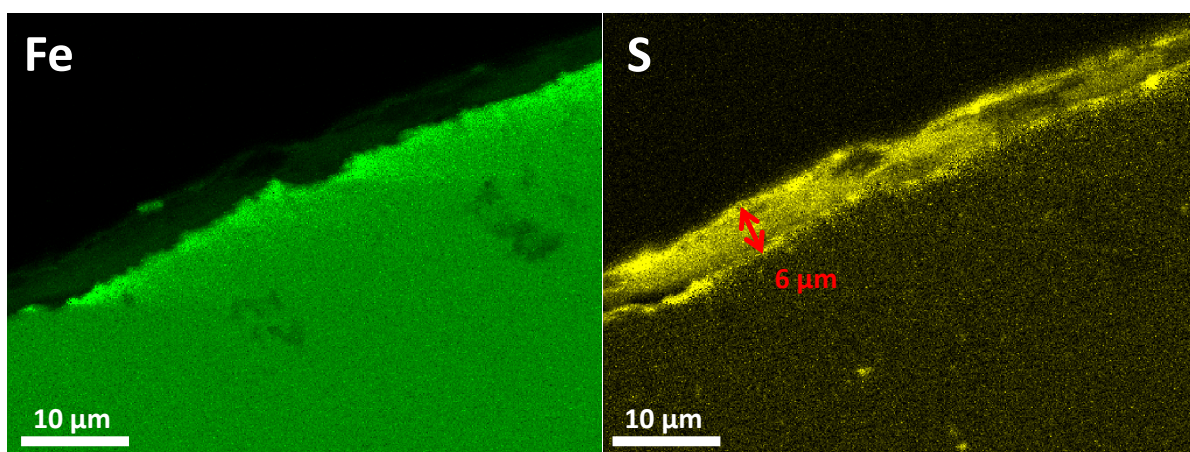


Figure IV-8 : cartographies élémentaires du fer (vert) et du soufre (jaune) d'une coupe transverse du coupon BCDS1I obtenues en MEB-EDS (15 keV)

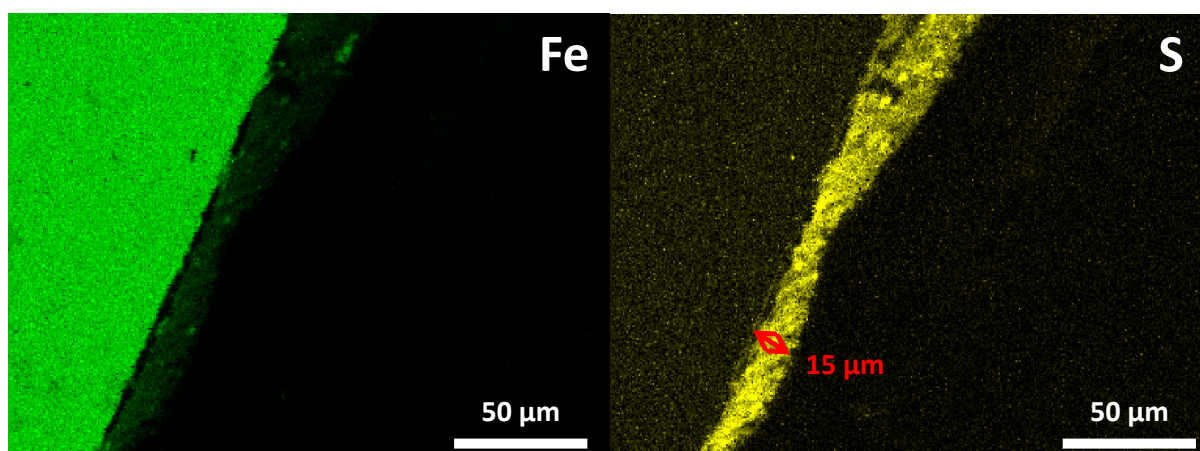


Figure IV-9 : cartographies élémentaires du fer (vert) et du soufre (jaune) d'une coupe transverse du coupon BCDS3I obtenues en MEB-EDS (15 keV)

### 1.1.2.2. Longues durées

Lors des expositions à des conditions corrosives biotiques de longues durées, nous avons laissé vieillir les coupons en solution aqueuse anoxique carbonatée en présence de la souche bactérienne *Desulfotomaculum aquiferis* S105 pendant des durées totales allant de 1 à 10 mois. La nomenclature adoptée pour désigner les coupons issus de ces expériences biotiques longues durées a été présentée dans le Tableau III-5.

#### 1.1.2.2.1. Observations macroscopiques

Les images optiques présentant l'aspect macroscopique des surfaces des coupons biotiques sont rassemblées Figure IV-10. Nous observons tout d'abord que l'aspect général des coupons évolue peu entre la première échéance et la cinquième échéance. Ils présentent une teinte noire assez homogène sur l'ensemble de leur surface en dehors de la bordure. En revanche le coupon BLDS6I présente un aspect plus hétérogène avec des zones très noires et des zones plus grisâtres.

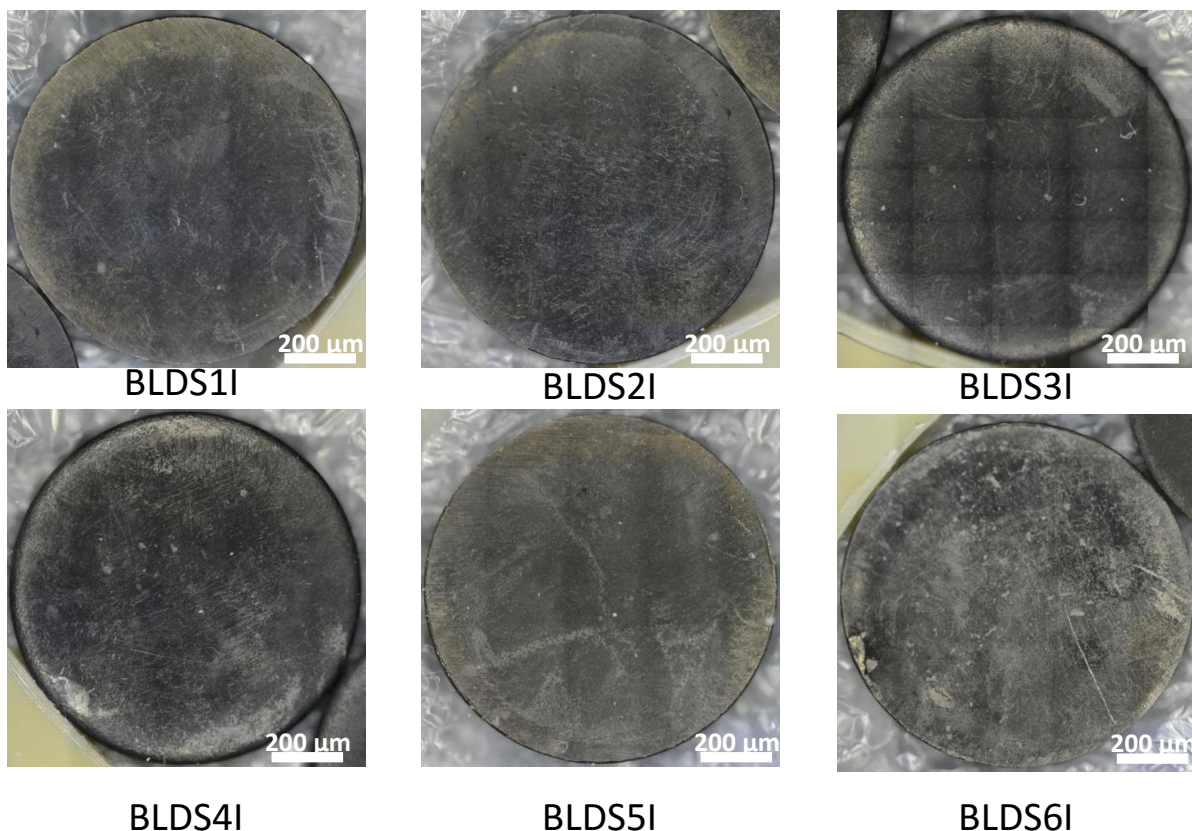


Figure IV-10 : microscopie optique des coupons biotiques longues durées : coupon BLDS1I (1 mois) ; coupon BLDS2I (2 mois) ; coupon BLDS3I (4 mois) ; coupon BLDS4I (6 mois) ; coupon BLDS5I (8 mois) ; coupon BLDS6I (10 mois)

### 1.1.2.2.2. Caractérisations élémentaires et nature cristalline des produits de corrosion

Les spectres  $\mu$ -Raman obtenus sur ces coupons mettent en évidence la présence de sulfures de type **mackinawite partiellement oxydée en fer (III)** (pic à  $303\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure IV-11 (a)), **greigite** (massif entre  $340$  et  $370\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure IV-11 (a) et (b)), et **mackinawite cristalline** (pic à  $297\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure IV-11 (b)).

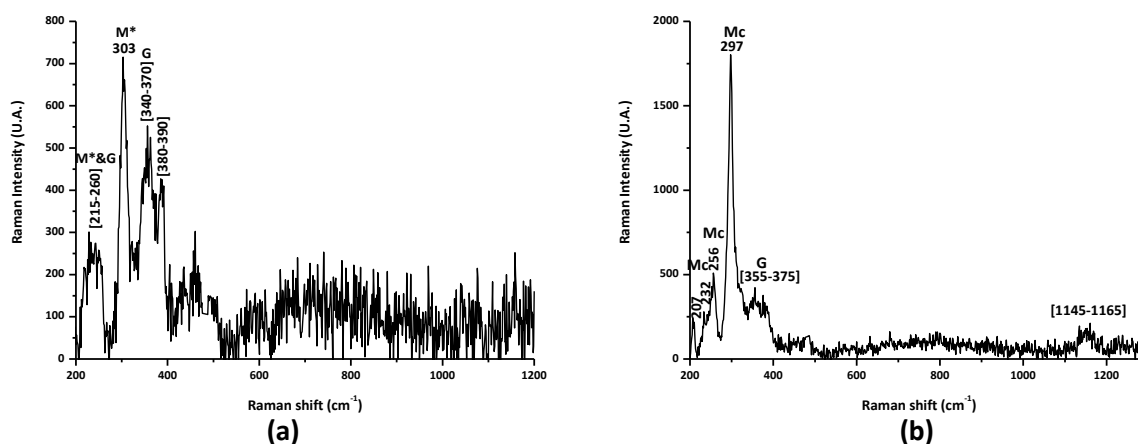


Figure IV-11 : spectres  $\mu$ Raman obtenus en surface du coupon BLDS5I (a) et BLDS6I (b).  
Mc = mackinawite cristalline ; M\* = mackinawite partiellement oxydée ; G = greigite

### 1.1.2.2.3. Épaisseur des liserés de sulfures de fer

Les analyses EDS effectuées sur les coupes transverses de ces coupons biotiques longues durées montrent la présence d'un liseré de soufre à la surface du métal dont **l'épaisseur peut aller jusqu'à une quinzaine de micromètres**. Ainsi, dès la première échéance, après un mois de corrosion, un liseré de sulfure de fer d'une quinzaine de micromètres d'épaisseur est observé (Figure IV-12). En revanche, le liseré de sulfures de fer le plus épais détecté sur le coupon de la dernière échéance, après 10 mois de corrosion, mesure environ 13 micromètres d'épaisseur (Figure IV-13). L'augmentation de la durée de corrosion de 1 à 10 mois ne permet donc pas d'obtenir des épaisseurs plus importantes. Cette observation suggère ainsi que l'ensemble des ions  $\text{S}^{2-}$  produits par les bactéries pendant les deux premières semaines d'exposition à des conditions corrosives a précipité sous forme de sulfures de fer au cours du premier mois de corrosion.



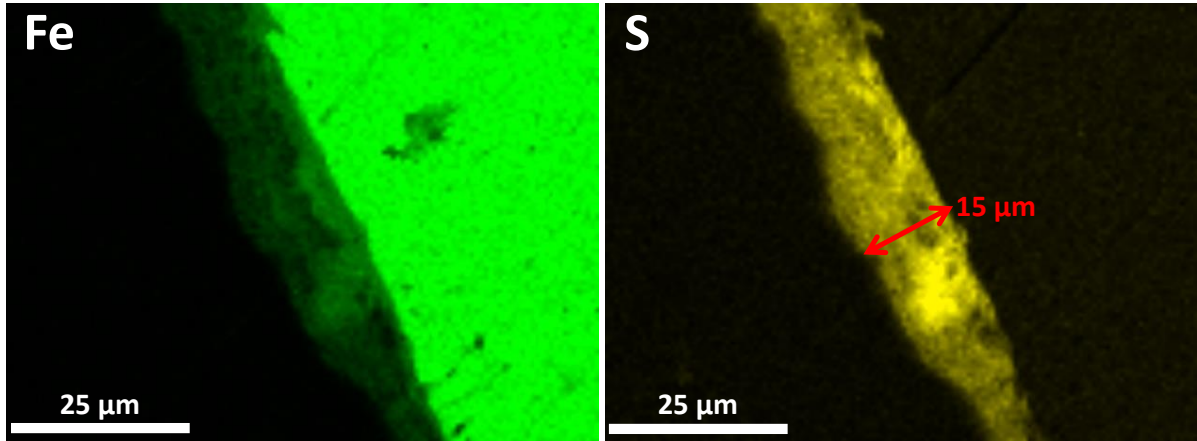


Figure IV-12 : cartographies élémentaires du fer (vert) et du soufre (jaune) d'une coupe transverse du coupon BLDS1I obtenues en MEB-EDS (15 keV)

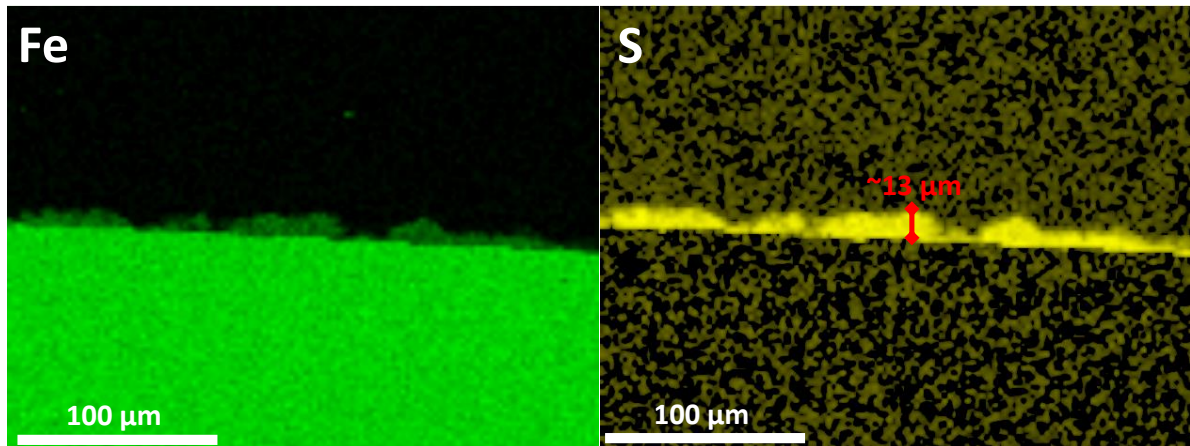


Figure IV-13 : cartographies élémentaires du fer (vert) et du soufre (jaune) d'une coupe transverse du coupon BCDS6I obtenues en MEB-EDS (15 keV)

### 1.1.3. Bilan

Le Tableau IV-1 présente les sulfures de fer formés sur les coupons au cours des différentes expériences de corrosion en conditions contrôlées, ainsi que l'épaisseur de la couche de sulfures de fer formée.

Tableau IV-1 : bilan des phases de sulfures de fer formés sur les systèmes modèles

Expériences	Type de sulfures de fer formés	Épaisseurs
Abiotiques longues durées	Mackinawite cristalline Mackinawite partiellement oxydée Greigite	$\leq 10 \mu\text{m}$
Biotiques courtes durées	Mackinawite cristalline Mackinawite partiellement oxydée Greigite Mackinawite nanocristalline (possible)	$\leq 15 \mu\text{m}$
Biotiques longues durées	Mackinawite cristalline Mackinawite partiellement oxydée Greigite	$\leq 15 \mu\text{m}$

**Le type de sulfures de fer formés au cours des expériences de corrosion en conditions abiotiques ou biotiques sont les mêmes. Il s'agit de mackinawite cristalline, de mackinawite partiellement oxydée et de greigite. En outre, les liserés de sulfures de fer formés quel que soit le type d'expérience considéré (abiotique longue durée, biotique courte durée ou biotique longue durée) font jusqu'à une dizaine de micromètres d'épaisseur ce qui rend possible leur analyse en nanoSIMS.**

## 1.2. Systèmes réels

Les coupons biotiques et abiotiques préalablement étudiés résultent de l'exposition à des conditions corrosives en solution aqueuse anoxique carbonatée en présence ou en absence de bactéries. Il s'agit de systèmes simples dont les caractéristiques (composition du milieu, anoxie, durées de corrosion, population bactérienne etc...) sont parfaitement connues.

Les échantillons qui vont nous intéresser à présent sont des échantillons corrodés dans des conditions majoritairement anoxiques plus proches de celles d'un milieu géologique profond saturé en eau.

### 1.2.1. Echantillon CBCC

Dans un premier temps nous nous intéressons à l'échantillon CBCC issu des expérimentations sur les interactions fer massif/argilite réalisées dans une cellule de corrosion

dans laquelle circule de l'eau synthétique simulant l'eau porale du site de Tournemire, en présence de deux souches bactériennes. Ces expériences avaient été mises au point lors de la thèse de Chautard (Chautard, 2013).

Les analyses  $\mu$ DRX réalisées préalablement (Chautard, 2013) ont permis de distinguer deux types de faciès sur cet échantillon.

Le premier faciès, majoritaire, est composé de chukanovite et de sidérite à l'interface fer massif/argilite. Ces phases sont caractéristiques des phénomènes de corrosion en milieu anoxique carbonaté.

Le second faciès est observé sur la partie inférieure du barreau, à 1 cm environ de l'interface avec le fer pulvérulent. La Figure IV-14 présente une micrographie optique d'une section transverse de la barre de fer en contact avec l'argilite à ce niveau du barreau. Nous observons un liseré doré continu à l'interface barreau de fer massif/argilite.

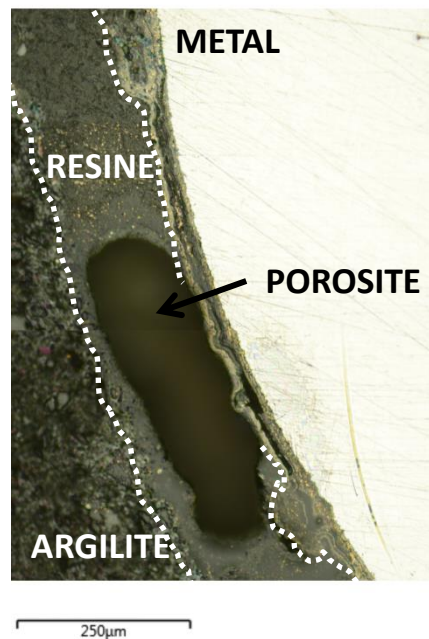


Figure IV-14 : microscopie optique d'une section transverse de l'échantillon CBCC

Afin de préciser la composition de ce liseré doré, des cartographies élémentaires ont été acquises en MEB-EDS (Figure IV-15 (a), (b) et (c)) : le liseré doré, épais de quelques micromètres à environ 80 micromètres, est riche en soufre et en fer mais pauvre en oxygène (Figure IV-15 (d)). Il pourrait donc correspondre à des sulfures de fer.



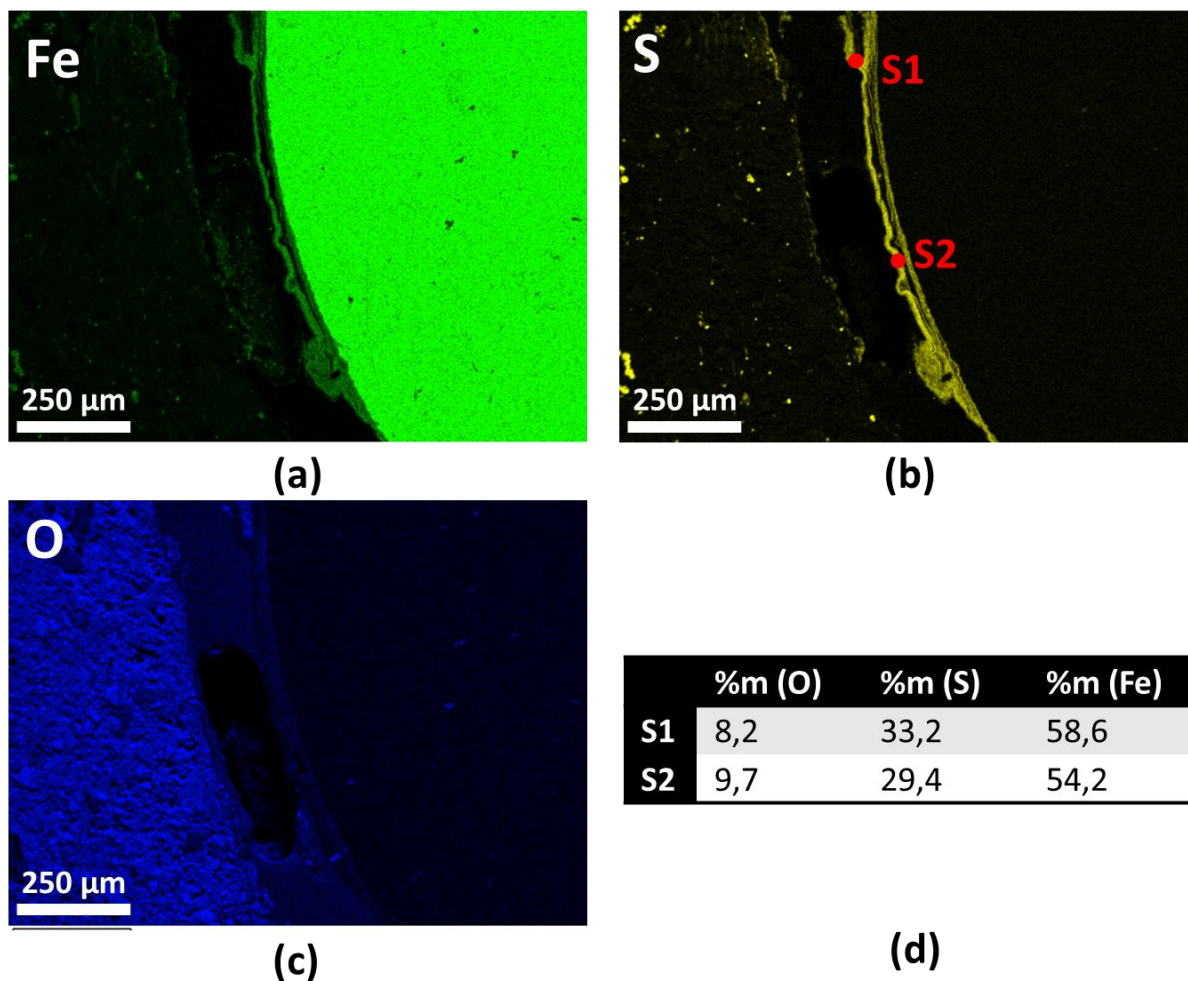
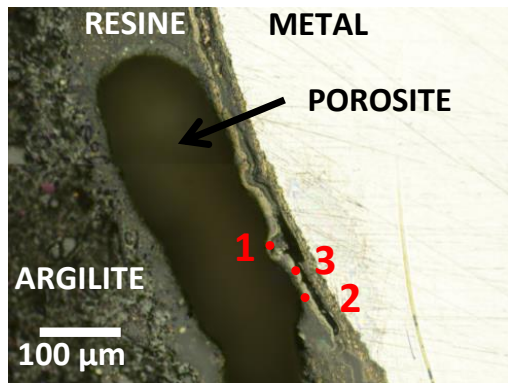


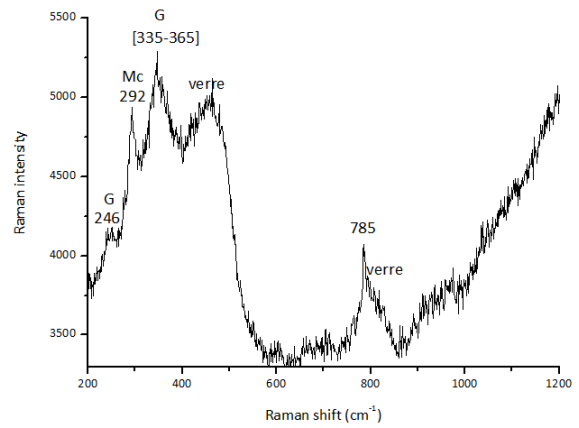
Figure IV-15 : cartographies élémentaires du fer (a), du soufre (b) et de l'oxygène (c) d'une coupe transverse de l'échantillon CBCC acquises en MEB-EDS (15 keV). (d) Pourcentages massiques en oxygène, soufre et fer déduits des spectres S1 et S2 localisés en (b).

Afin de déterminer la nature cristalline des sulfures de fer qui constituent ce liseré, des analyses ont été réalisées en  $\mu$ -Raman.

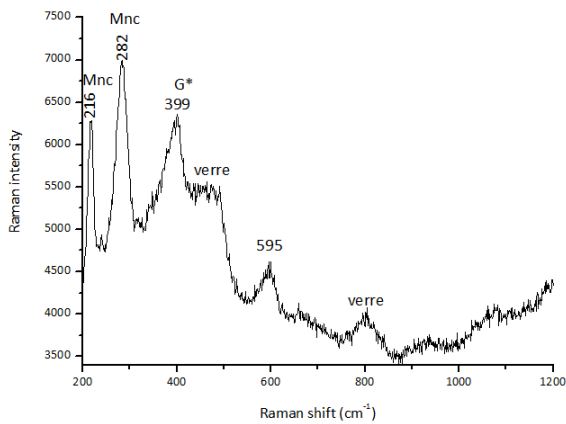
Ces analyses ont permis d'identifier des mélanges à l'échelle sub-micrométrique de mackinawite cristalline caractérisée par le pic à  $292\text{ cm}^{-1}$  et de greigite par la bande entre  $335$  et  $365\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-16b). Nous pouvons également identifier la mackinawite nanocristalline par ses pics à  $216$ , correspondant à la gamme  $[200-215]\text{ cm}^{-1}$  reportée par Genchev et al. (Genchev and Erbe, 2016) pour le premier pic de ce composé, et à  $282\text{ cm}^{-1}$  sur la Figure IV-16c. Un dernier exemple de spectre Raman caractéristique des espèces détectées au sein de ce liseré doré de sulfures de fer est présenté Figure IV-16d. Il s'agit d'un mélange de mackinawite partiellement oxydée caractérisée par son pic à  $316\text{ cm}^{-1}$  et de pyrite caractérisée par les pics à  $336$  et  $367\text{ cm}^{-1}$ . La variété des spectres Raman obtenus met en évidence la diversité des sulfures de fer constituant le liseré doré.



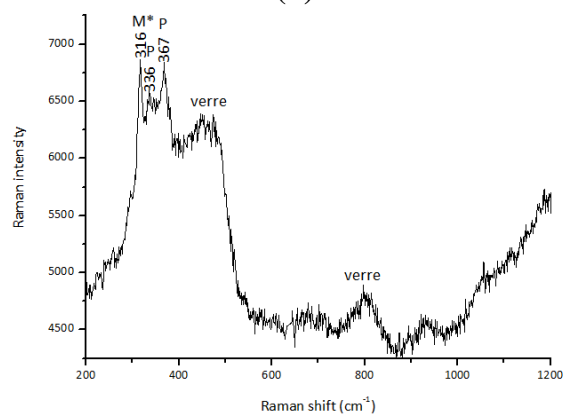
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV-16 : (a) microscopie optique, section transverse, échantillon CBCC biotique, pointés Raman ; (b) spectre 1 : mélange greigite(G) et mackinawite cristalline (Mc) ; (c) spectre 2 : mackinawite nanocristalline (Mnc) mélangée à la goethite (G\*) ; (d) spectre 3 : mélange mackinawite contenant du fer(III) (M\*) et pyrite (P)

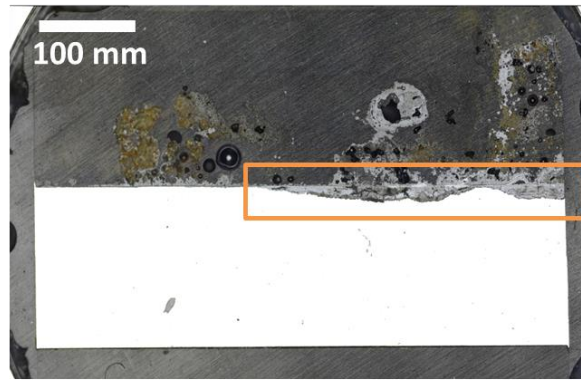
**L'échantillon CBCC présente donc un liseré sulfuré de 1 à 20 micromètres d'épaisseur à l'interface fer massif/argilite (Figure IV-17). Ce liseré est composé d'un mélange à l'échelle submicrométrique de sulfures de fer : mackinawite (nanocristalline, cristalline ou partiellement oxydée), greigite et pyrite.**



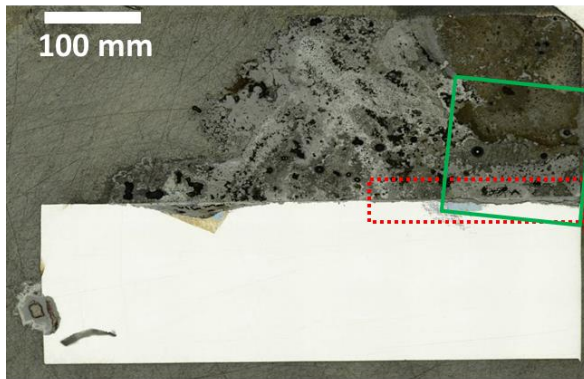
Figure IV-17 : schéma du faciès de corrosion de l'échantillon CBCC

### 1.2.2. Echantillon MCO 1202 Canne 3ter

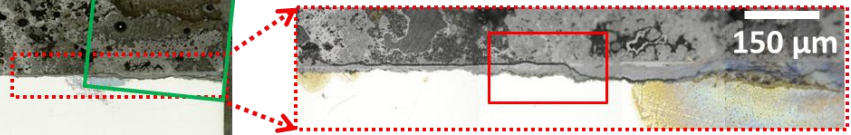
Nous nous sommes ensuite intéressés à l'échantillon « MCO 1202 Canne 3ter » corrodé pendant deux ans à 85°C en milieu anoxique saturé en eau au sein du laboratoire expérimental souterrain de l'Andra à Bure (Meuse Haute-Marne). La Figure IV-18 présente la microscopie optique d'une section transverse de cet échantillon, parties 1 et 2. Des festons de plusieurs centaines de micromètres de profondeur et de longueur alternent avec des zones de métal complètement intactes et longues de plusieurs centaines de micromètres de long également.



(a)



(b)



(c)

Figure IV-18 : (a) microscopie optique, coupe transverse, échantillon MCO 1202 Canne 3ter, partie 2 et (b) partie 1, (c) zoom sur la zone encadrée en pointillés rouge en (b)

Les cartographies EDS du fer, de l'oxygène, du soufre, du chlore, du magnésium et du silicium associées à la zone encadrée en orange sur la Figure IV-18 (a) sont présentées sur la Figure IV-19. Deux festons sont observés dans cette zone. Le feston de droite présente jusqu'à quatre strates successives de composé soufré. Par contre, le feston de gauche présenté sur ces cartographies constitue un cas particulier par rapport aux festons généralement observés sur l'ensemble de cet échantillon. En effet, il se distingue par l'absence complète d'espèce soufrée en son sein.



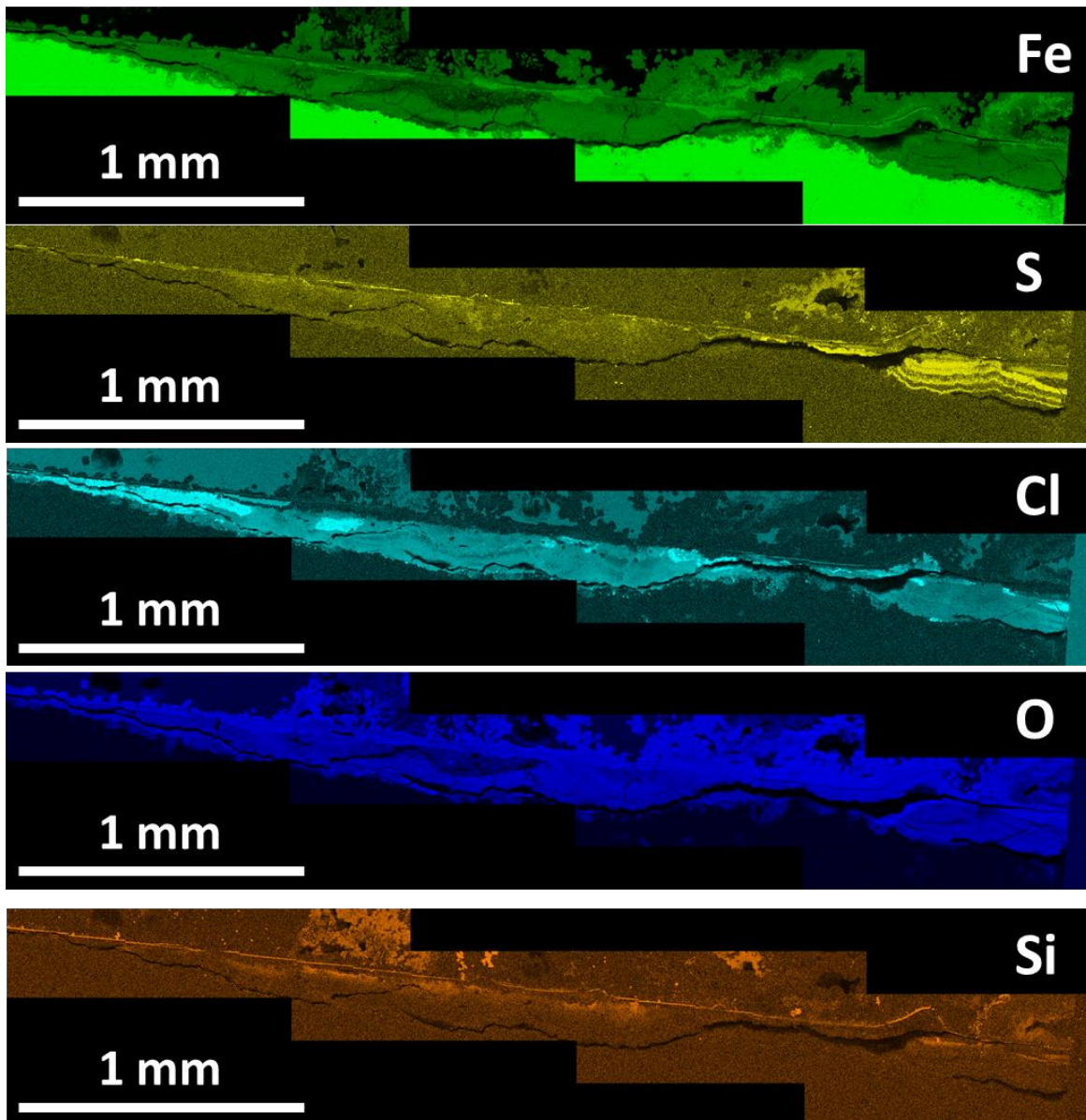


Figure IV-19 : cartographies élémentaires acquises par MEB-EDS (15 keV) et associées à la zone encadrée en orange sur la Figure IV-18 (a). Vert : fer ; jaune : soufre ; cyan : chlore ; bleu : oxygène ; orange : Silicium

Au contraire, le feston présenté sur les cartographies EDS associées à la zone encadrée en vert sur la Figure IV-18 (b) a un faciès typique de ce qui est observé sur l'ensemble des festons de cet échantillon (Figure IV-20).

Nous y observons la présence de 1 à 3 strates de liserés composés d'espèce(s) soufrée(s) à l'interface métal/produits de corrosion. Ces liserés mesurent de quelques microns à plusieurs dizaines de microns d'épaisseur.

Les cartographies du silicium et du magnésium mettent en évidence une délimitation rectiligne composée de silicium, de magnésium et localement de soufre. Il pourrait s'agir de

(Fe, Mg) silicates. Le même type de structure a été observé par Schlegel et al. (Schlegel and Blanc, 2014). Ces composés sont localisés le long d'une ligne droite observée sur toute la bordure de l'échantillon. Ils pourraient donc marquer la surface d'origine du coupon.

Enfin, la cartographie du chlore met également en évidence la présence de phases chlorées en interne de la surface d'origine. Les analyses  $\mu$ Raman (Figure IV-21) ont permis d'identifier dans ces zones un oxy-hydroxyde de fer chloré, l'akaganeite ( $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$ ), caractérisée par les pics à  $306 \text{ cm}^{-1}$ ,  $388 \text{ cm}^{-1}$ ,  $420 \text{ cm}^{-1}$ ,  $539 \text{ cm}^{-1}$ ,  $680 \text{ cm}^{-1}$  et  $719 \text{ cm}^{-1}$ .

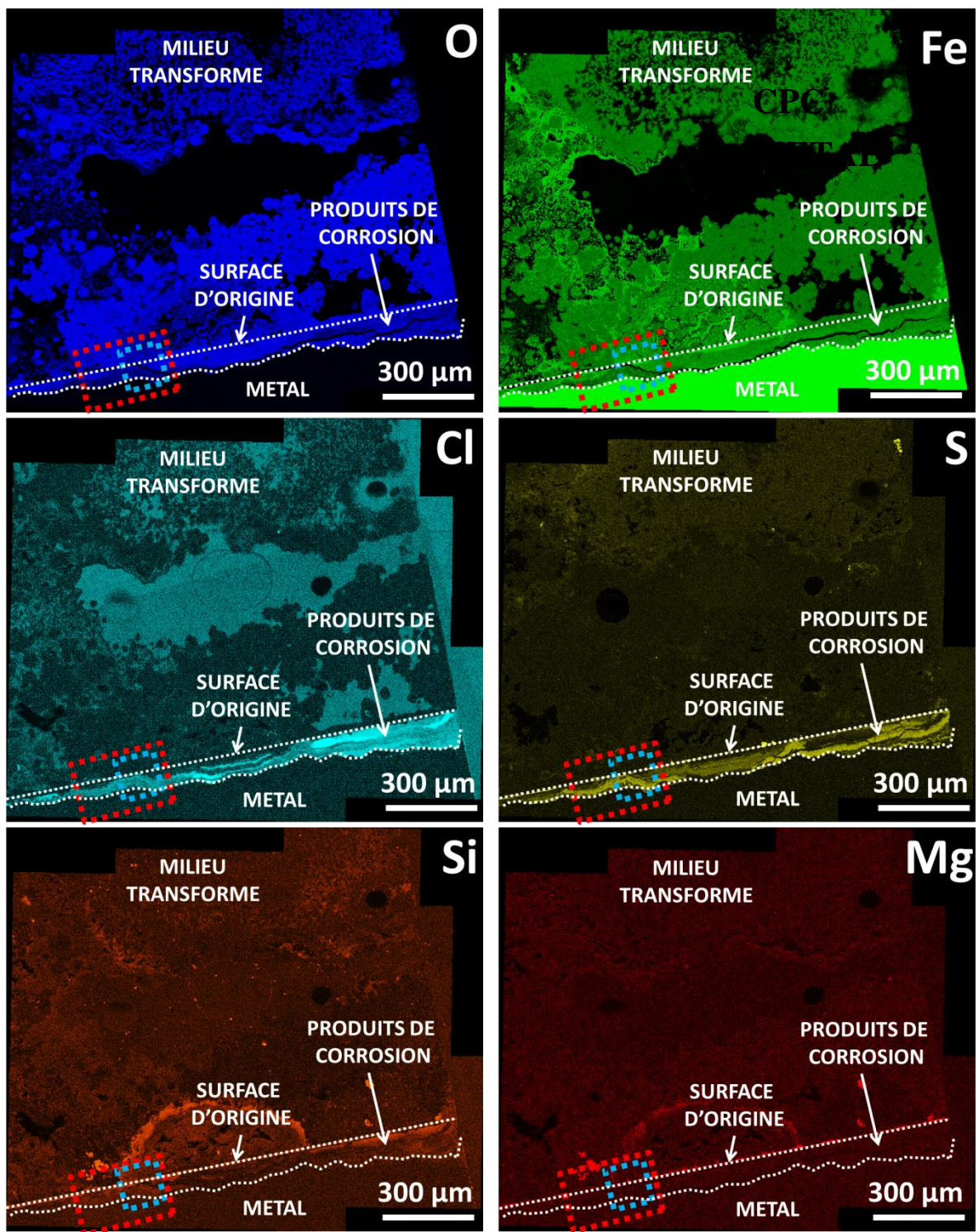


Figure IV-20 : cartographies élémentaires acquises par MEB-EDS (15 keV) et associées à la zone encadrée en vert sur la Figure IV-18 (b). Bleu : oxygène ; vert : fer ; cyan : chlore ; jaune : soufre ; orange : silicium ; rouge : magnésium.



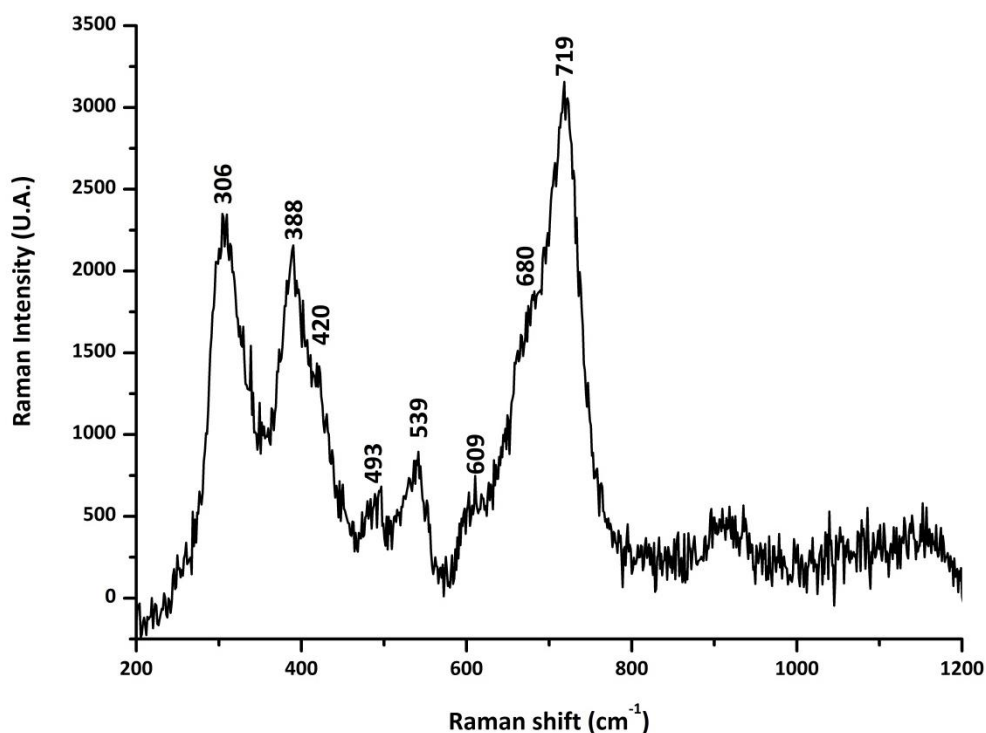


Figure IV-21 : spectre  $\mu$ Raman type obtenu dans les zones chlorées de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter.

Les cartographies EDS de Fe, O, C et S associées à la zone encadrée en rouge sur la Figure IV-18 (c) et en pointillés rouge sur la Figure IV-20 sont présentées Figure IV-22. Nous observons un fin liseré de soufre ( $\sim\mu\text{m}$ ) en contact direct avec le métal, puis des composés mixte fer/oxygène de quelques microns d'épaisseur. Puis un nouveau liseré soufré plus épais (quelques dizaines de micromètres d'épaisseur) est observé, de nouveau succédé par une couche mixte fer/oxygène de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur. Nous observons ensuite sur la cartographie du carbone la présence d'une fissure remplie de résine séparant les zones précédentes d'une nouvelle zone composée à la fois de fer et d'oxygène et épaisse de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur.



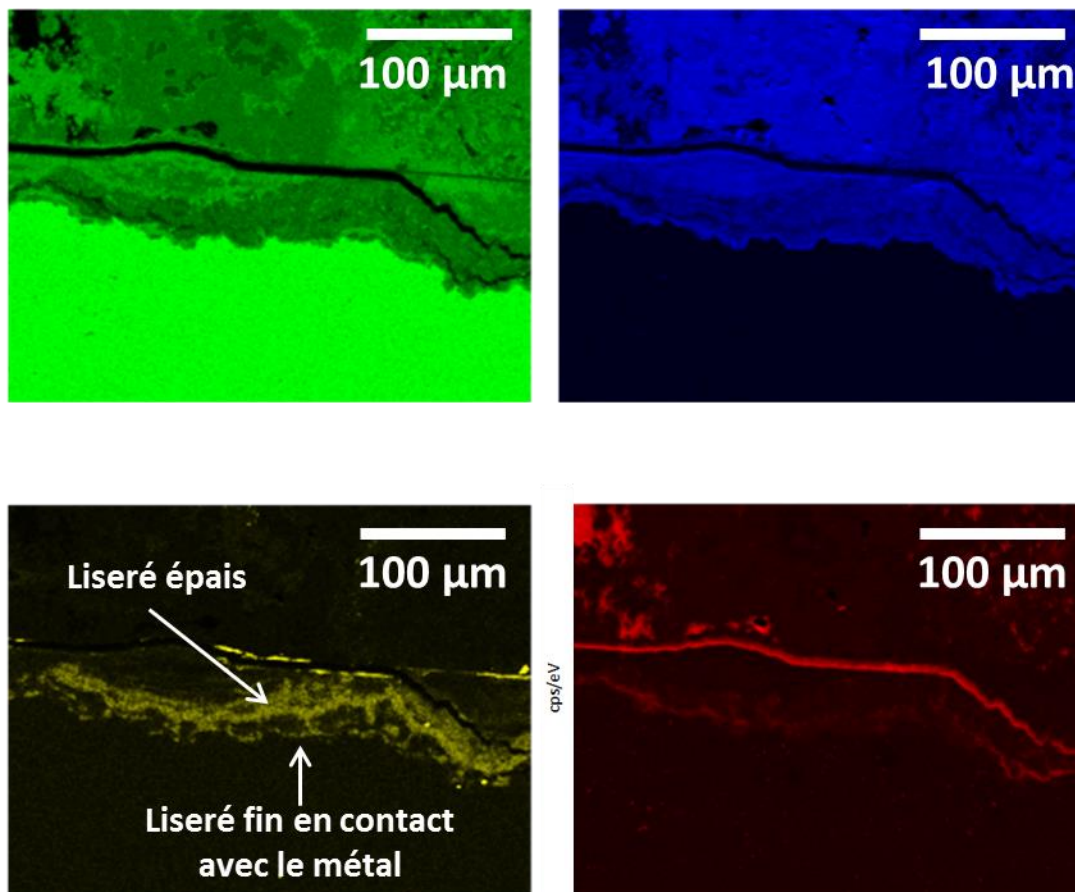
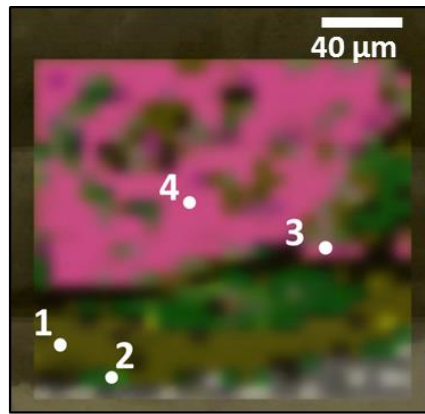


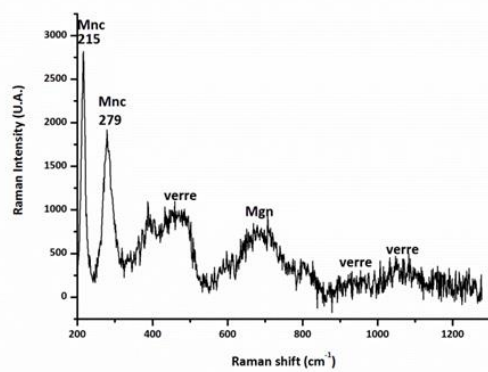
Figure IV-22: cartographies élémentaires acquises par MEB-EDS (15 keV) et associées à la zone encadrée en rouge sur la Figure IV-18 (c) et en pointillés rouges sur la Figure IV-20. Vert : fer ; bleu : oxygène ; jaune : soufre ; rouge : carbone.

La cartographie  $\mu$ Raman (Figure IV-23 (a)) associée à la zone encadrée en pointillés bleus sur la Figure IV-20 permet de préciser la composition de la couche de produits corrosion de cet échantillon et plus particulièrement du liseré soufré mis en évidence en MEB-EDS.

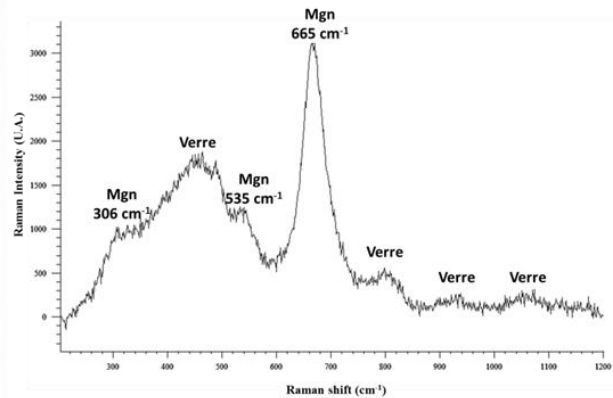
Les spectres  $\mu$ Raman obtenus au niveau du liseré soufré présentent deux pics fins et intenses à  $215$  et  $279\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de la mackinawite nanocristalline (Figure IV-23(a)). Les alvéoles de phases mixtes fer/oxygène ainsi que la zone située entre la mackinawite nanocristalline et la fissure sont composées de magnétite caractérisée par un pic à  $665\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-23(b)). La zone présente au-delà de la fissure est composée d'une couche de sidérite caractérisée par ses pics à  $1082$  et  $281\text{ cm}^{-1}$  parfois mêlée à de la magnétite (Figure IV-23(c) et (d)).



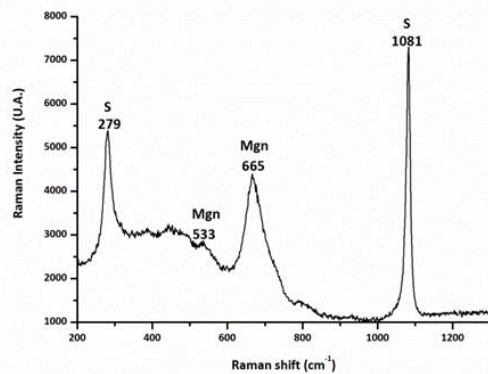
(a)



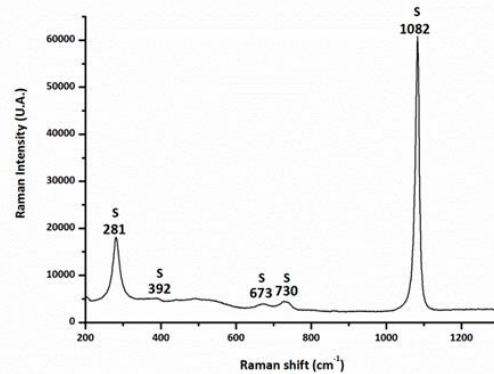
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure IV-23 : MCO 1202 Canne 3ter, partie1. (a) Cartographie en  $\mu$ - Raman : rose pour la sidérite (S), vert pour la magnétite (Mgn) et jaune pour la mackinawite nanocristalline (Mnc) ; (b) spectre  $\mu$ - Raman associé au point 1 ; (c) spectre  $\mu$ - Raman associé au point 2 ; (d) spectre  $\mu$ - Raman associé au point 3 ; (e) spectre  $\mu$ - Raman associé au point 4. Le signal du verre provient de la cellule anoxie utilisée lors de l'analyse de cet échantillon en  $\mu$ - Raman.

La Figure IV-24 schématise le faciès de corrosion observé dans les festons contenant des sulfures de fer observés dans l'échantillon MCO 1202 Canne 3 ter.

Un liseré rectiligne pouvant être constitué de (Fe, Mg) silicates est présent sur toute sa bordure qui marque la surface d'origine du coupon.

En interne de cette interface, des zones de métal intactes de plusieurs centaines de micromètres de longueur alternent avec des festons de plusieurs centaines de micromètres de longueur et de profondeur. Ces festons sont essentiellement composés de magnétite. Des strates de 10 à 100 micromètres d'épaisseur composés de mackinawite nanocristalline et/ou d'akaganeite sont également détectées dans ces festons.

En externe de cette interface, les composés détectés sont la sidérite, majoritaire, et la magnétite.

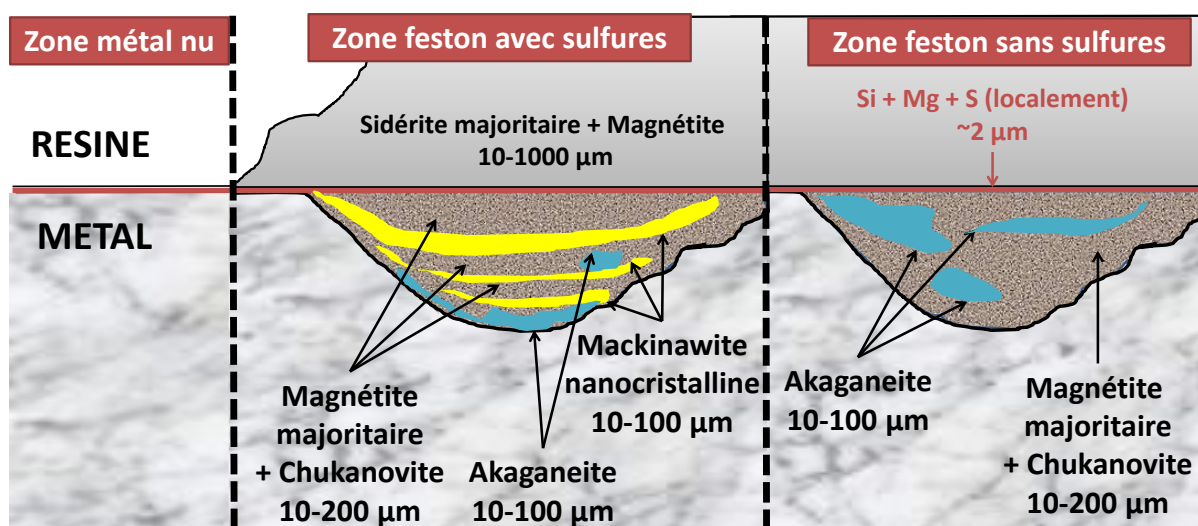


Figure IV-24 : schéma du faciès de corrosion de l'échantillon MCO1202 Canne 3ter (feston contenant des sulfures de fer).

### 1.2.3. Etude des analogues archéologiques

Les couches de produits de corrosion des analogues archéologiques ferreux provenant des trois sites archéologiques décrits au chapitre III sont principalement composées d'une épaisse couche de carbonates ( $e \sim 0 - 500 \mu\text{m}$ ) en contact direct avec le métal (Figure IV-25 (a)). La principale phase carbonatée présente dans tous les échantillons est la sidérite ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}_3$ ) caractérisée par une fine et intense bande à  $1086 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans certains échantillons, tels le clou RH12-02 provenant du site de Raadhushpladsen, le spectre obtenu en  $\mu$ -Raman Figure IV-25(b) révèle la présence de chukanovite

( $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) caractérisée par son pic fin et intense à  $1068\text{ cm}^{-1}$ , située en partie interne de la couche de produits de corrosion.

Dans tous les échantillons, ces phases carbonatées sont parfois mélangées à des liserés micrométriques et discontinus de magnétite ( $\text{Fe}^{\text{II,III}}_3\text{O}_4$ ), caractérisée en  $\mu$ -spectroscopie Raman par une bande large à  $668\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV-25(c)).

Ces phases sont caractéristiques de la corrosion du fer en milieu anoxique (Cole and Marney, 2012; Mendili et al., 2014; Saheb et al., 2012; Schlegel et al., 2010, 2014). Ce type de profil composé de sidérite, de chukanovite et de liserés de magnétite, a déjà été observé sur des échantillons archéologiques à base de fer enfouis pendant des centaines d'années en conditions anoxiques (Neff et al., 2005a; Rémazeilles et al., 2009; Saheb et al., 2008, 2010, 2012).

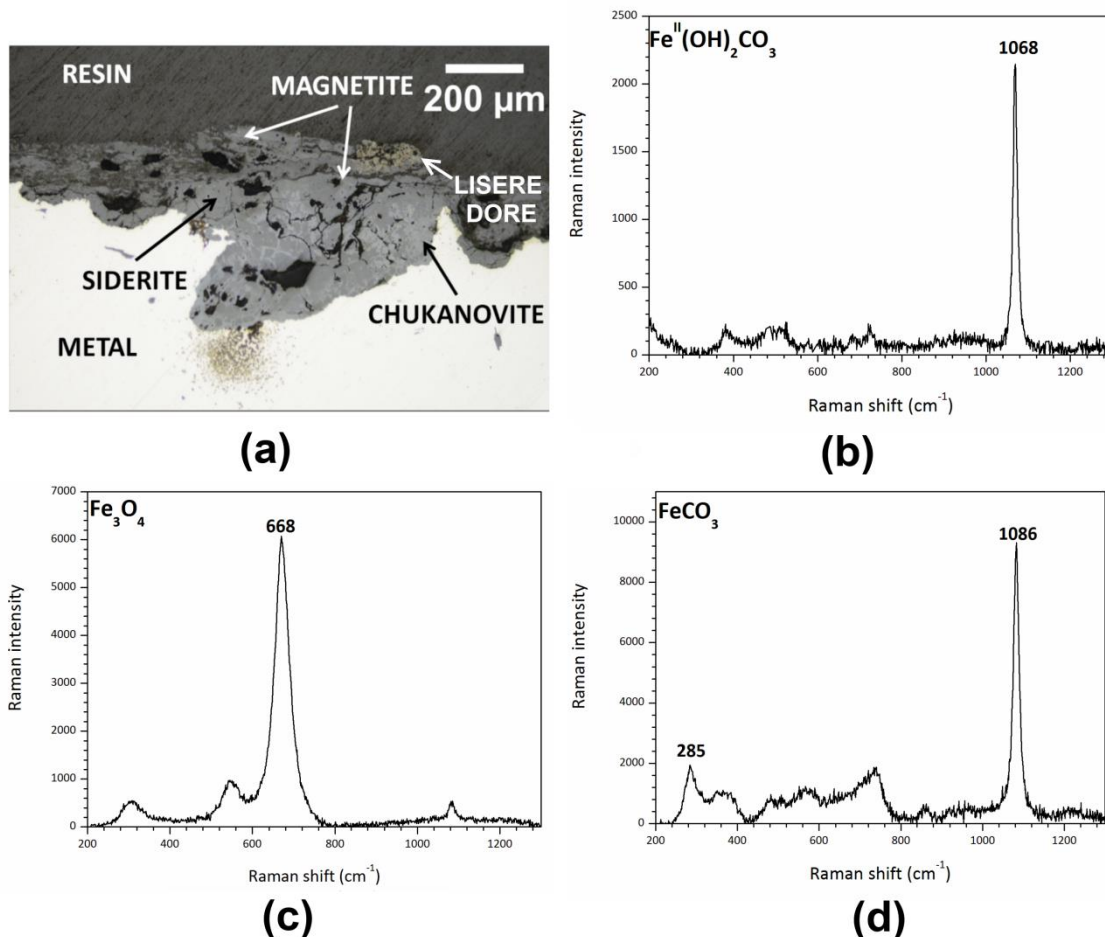


Figure IV-25 : couche de produits de corrosion, échantillon RH12-02 : (a) image optique ; (b) spectre Raman, magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) spectrum; (c) spectre Raman, siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) ; (d) spectre Raman, chukanovite ( $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )

En ce qui concerne la présence de sulfures de fer dans ces profils, les clichés de microscopie optique sur les échantillons des différents sites archéologiques révèlent des

liserés discontinus dorés (Figure IV-25 (a)). Ils se présentent le plus souvent sous forme de bandes. Les plus fines font quelques micromètres d'épaisseur, jusqu'à une centaine de micromètres pour les plus épaisses.

Deux types de profils peuvent être distingués selon la localisation et la composition des liserés dorés dans les analogues archéologiques ferreux étudiés.

### 1.2.3.1. Profil 1

Le premier profil est observé sur les clous provenant des sites terrestres de Glinet et Raadhupladsen. Nous observons, grâce aux cartographies élémentaires EDS (Figure IV-26 & Figure IV-27), que les composés soufrés sont situés en partie externe de la couche de produits de corrosion jusqu'à plusieurs centaines de micromètres au sein du milieu transformé et toujours situés en externe par rapport aux liserés discontinus de magnétite. Ils apparaissent généralement sous forme de bandes de quelques microns à une centaine de microns d'épaisseur (Figure IV-25 et Figure IV-26). Cependant, dans certaines zones, les composés soufrés se présentent sous forme de fins liserés entourant les grains de quartz présents dans le milieu transformé (Figure IV-27).

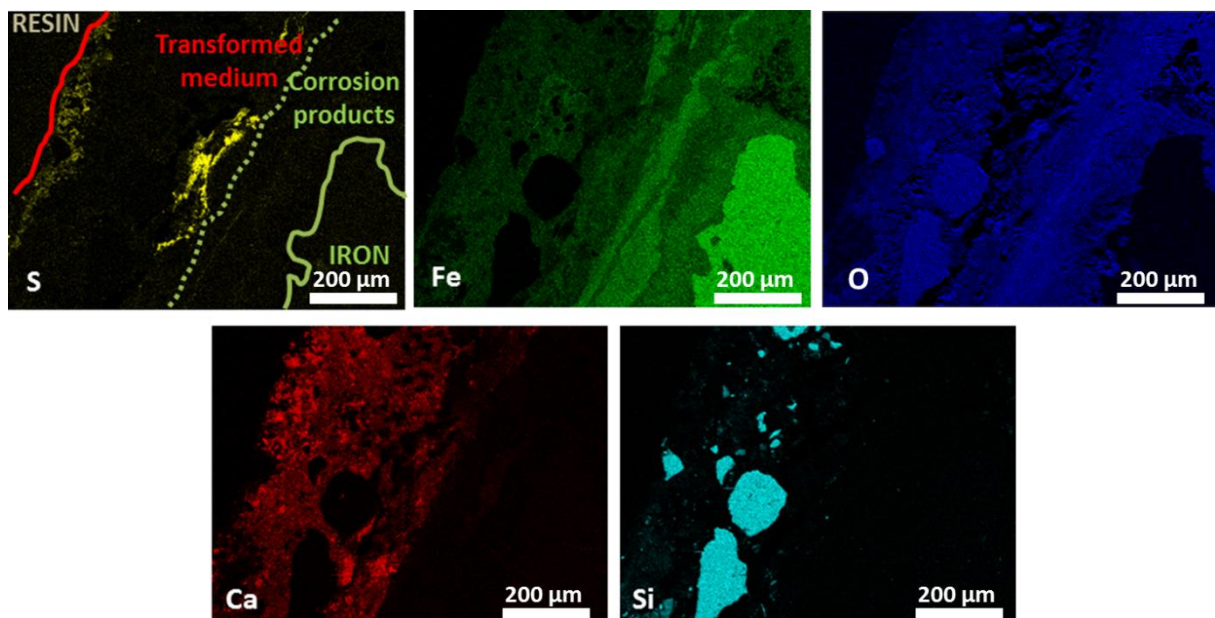


Figure IV-26 : échantillon RH12-03, section transverses. Cartographies élémentaires obtenues en MED-EDS (15 keV). Jaune : soufre ; vert : fer ; bleu : oxygène ; rouge : calcium ; cyan : silicium.



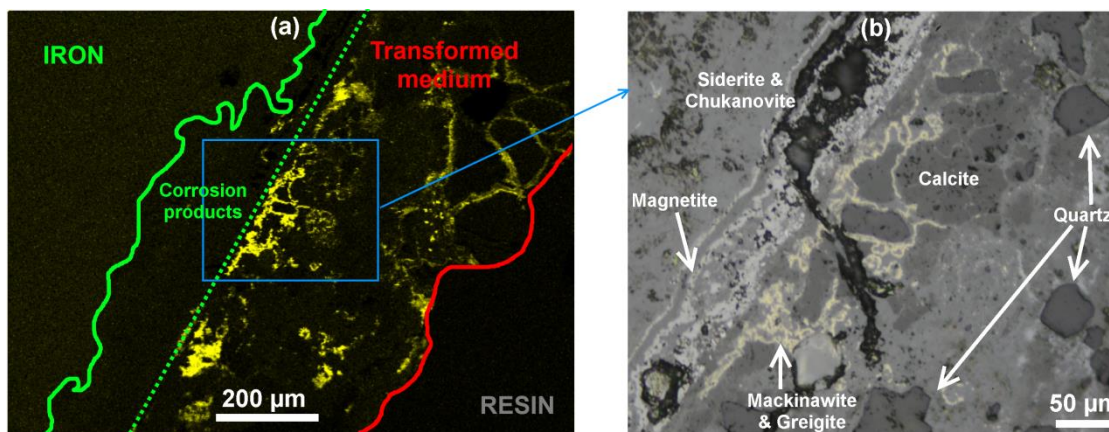


Figure IV-27 : (a) cartographies MEB-EDS (15 keV) du soufre d'une section transverse du clou GL12-140. (b) Micrographie optique de la zone encadrée en bleue en (a).

Les bandes ou filaments dorés observés sur les échantillons du site de Glinet sont constitués par un mélange de phases. Concernant les échantillons du site de Glinet, les spectres  $\mu$ Raman des liserés dorés révèlent la présence de greigite caractérisée par un massif entre 350 and 365  $\text{cm}^{-1}$  (parfois séparé en deux pics) (Rémazeilles et al., 2010a), et de mackinawite cristalline caractérisée par un pic intense et fin à 299  $\text{cm}^{-1}$  (Bourdoiseau et al., 2008; Rémazeilles et al., 2010a). Quelques pointés ont révélé un déplacement du pic à 299  $\text{cm}^{-1}$  vers des nombres d'ondes plus élevés, jusqu'à 325  $\text{cm}^{-1}$ , pouvant être la conséquence de l'oxydation partielle de Fe(II) de la mackinawite en Fe(III). La phase associée à ce signal est donc la mackinawite partiellement oxydée (Bourdoiseau et al., 2008; Rémazeilles et al., 2010b). Au sein de chaque liseré de sulfures de fer, les analyses effectuées en  $\mu$ -Raman mettent en évidence localement la présence simultanée de greigite et de mackinawite cristalline. Les intensités relatives de ces phases l'une par rapport à l'autre varient de la mackinawite cristalline majoritaire (Figure IV-28 (a)) à la greigite majoritaire (Figure IV-28 (c)). En outre, la bande Raman à 1082  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV-28 (a) et (c)) indique la présence de sidérite mélangée à la greigite et à la mackinawite. **Ces liserés sont donc localement composés de greigite, mackinawite et sidérite mélangés à l'échelle submicrométrique.**

**En revanche, dans le cas des clous de Raadhuspladsen, la greigite est le sulfure de fer prédominant identifié au sein de ces liserés dorés.** Lorsque la mackinawite est détectée, elle est toujours minoritaire au sein d'un mélange avec la greigite (Figure IV-29 (b)).

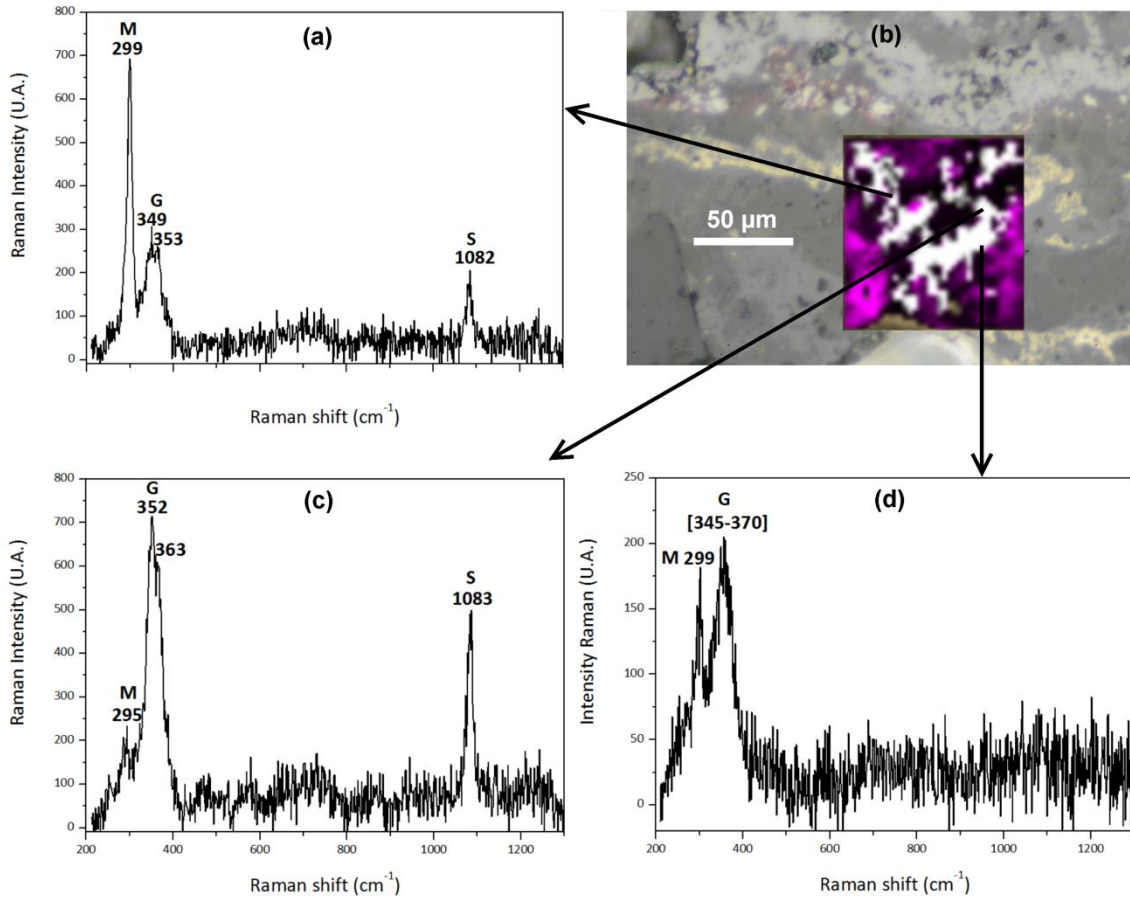


Figure IV-28 : cartographie  $\mu$ -Raman (b), section transverse du clou GL12-140 (blanc : mélange de greigite et mackinawite cristalline; magenta : carbonates) et spectres associés : (a) mackinawite cristalline (M) majoritaire mêlée à la greigite (G) et à la sidérite (S) ; (c) greigite (G) majoritaire mêlée à la mackinawite cristalline (M) et à la sidérite (S) ; (d) mélange de greigite (G) et de mackinawite cristalline (M).

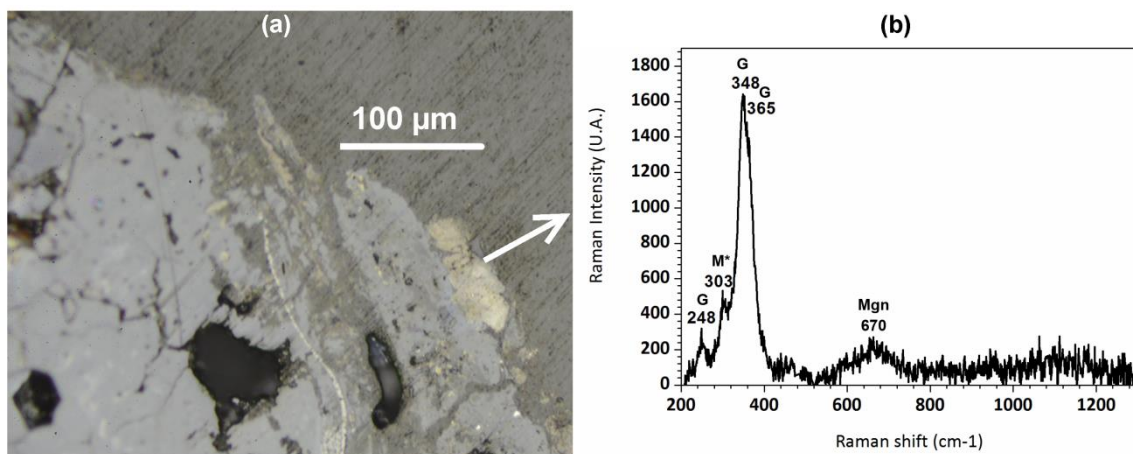


Figure IV-29 : (a) = image optique, section transverse du clou RH12-02. Liseré doré de sulfures de fer ; (b) : spectre  $\mu$ -Raman obtenu sur le liseré de sulfures de fer : greigite (G), mackinawite partiellement oxydée (M\*) et magnétite (Mgn).

Le profil 1 (Figure IV-30) se caractérise par la présence de liserés de sulfures de fer (e ~ 0 - 150 µm) en externe de la couche de produits de corrosion et jusqu'à plusieurs centaines de micromètres au sein du milieu transformé. Ces liserés sont composés uniquement de greigite dans le cas du site de Raadhuspladsen ou d'un mélange à l'échelle submicrométrique de mackinawite (cristalline ou partiellement oxydée) et de greigite.

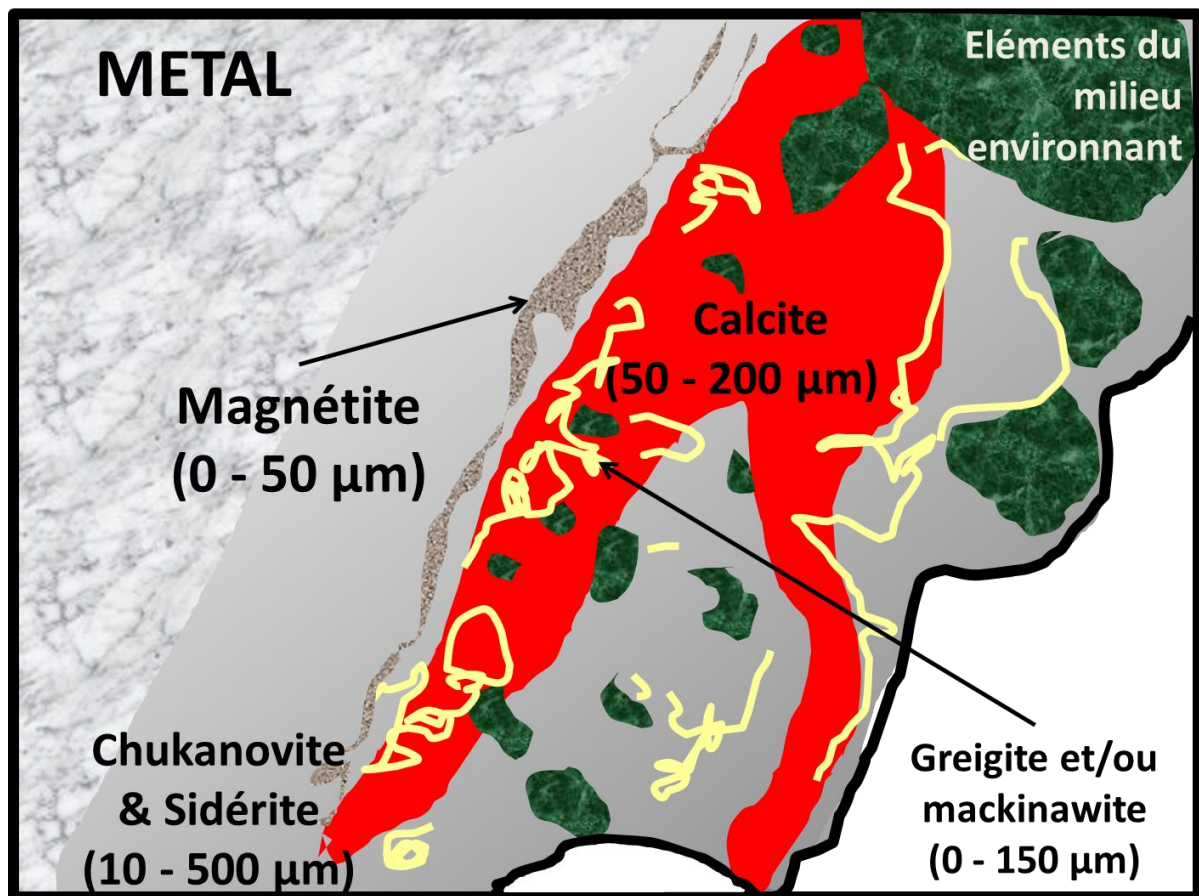


Figure IV-30 : schéma du profil 1 observé sur les échantillons archéologiques des sites de Glinet et de Raadhuspladsen.

### 1.2.3.2. Profil 2

Un second profil est observé sur les clous provenant de l'épave d'Arles-Rhône 3. Deux zones dorées sont distinguées.



La première (Figure IV-31), appelée zone 1, est située dans la partie externe de la couche de produits de corrosion. La cartographie  $\mu$ Raman acquise dans la zone encadrée en rouge sur l'image optique de la Figure IV-32 (b) est présentée Figure IV-33. Elle est composée de greigite et de mackinawite cristalline mélangées à l'échelle submicrométrique. Les proportions relatives de ces phases dans le mélange varient : soit la greigite est majoritaire par rapport à la mackinawite cristalline comme sur le spectre de la Figure IV-33 (c) ; soit la mackinawite cristalline est majoritaire ainsi que cela est observé sur la Figure IV-33 (b).

La seconde zone, appelée zone 2, située dans le milieu transformé (Figure IV-31), est composée de pyrite caractérisée par deux bandes fines et intenses à 348 et 383  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV-33 (d)). La pyrite présente des morphologies variées allant de bandes denses et larges de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur, à des formes rondes, appelées « framboïdes », d'une dizaine de micromètres de diamètre (Figure IV-31 & Figure IV-34). L'image optique présentée Figure IV-34 permet d'observer les différentes morphologies de la pyrite : framboïdes isolées, agglomération poreuse de framboïdes, agglomération non-poreuse de pyrite framboïdale et d'une phase interstitielle de pyrite, agglomération non-poreuse présentant des vestiges de framboïdes.

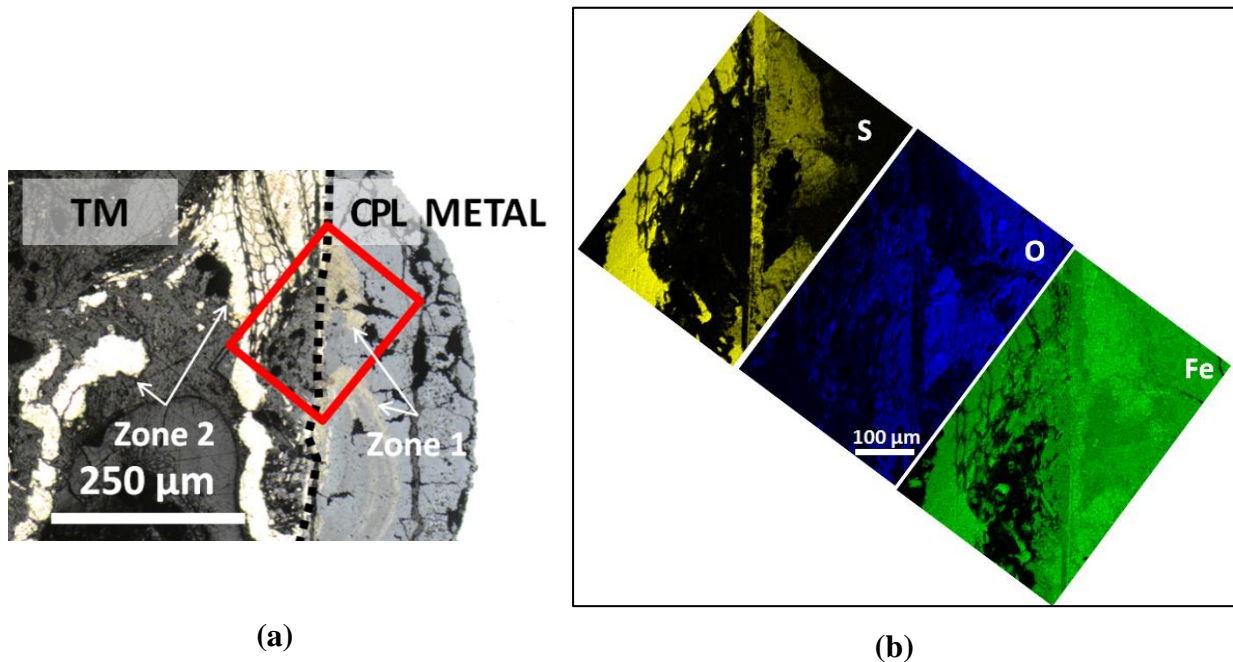
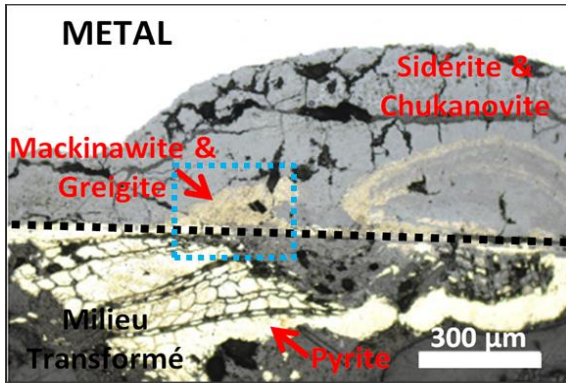
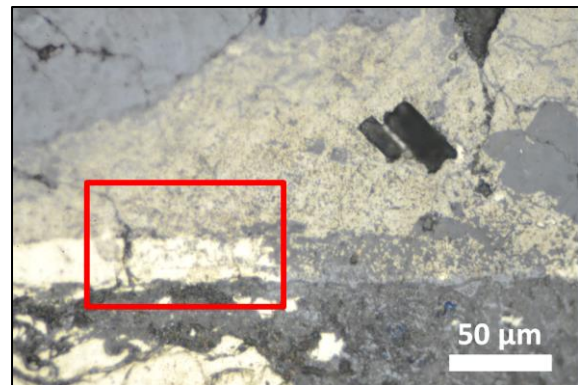


Figure IV-31 : section transverse, clou T6F12Cl3; (a) image optique; (b) cartographies élémentaires de la zone encadrée en (a) obtenues en MEB-EDS (15 keV). Jaune : soufre ; bleu : oxygène ; vert : fer.



(a)



(b)

Figure IV-32 : (a) image optique obtenue en microscopie optique champ clair sur une section transverse du clou T6F12Cl3 ; (b) image optique de la zone encadrée en pointillés bleus en (a).

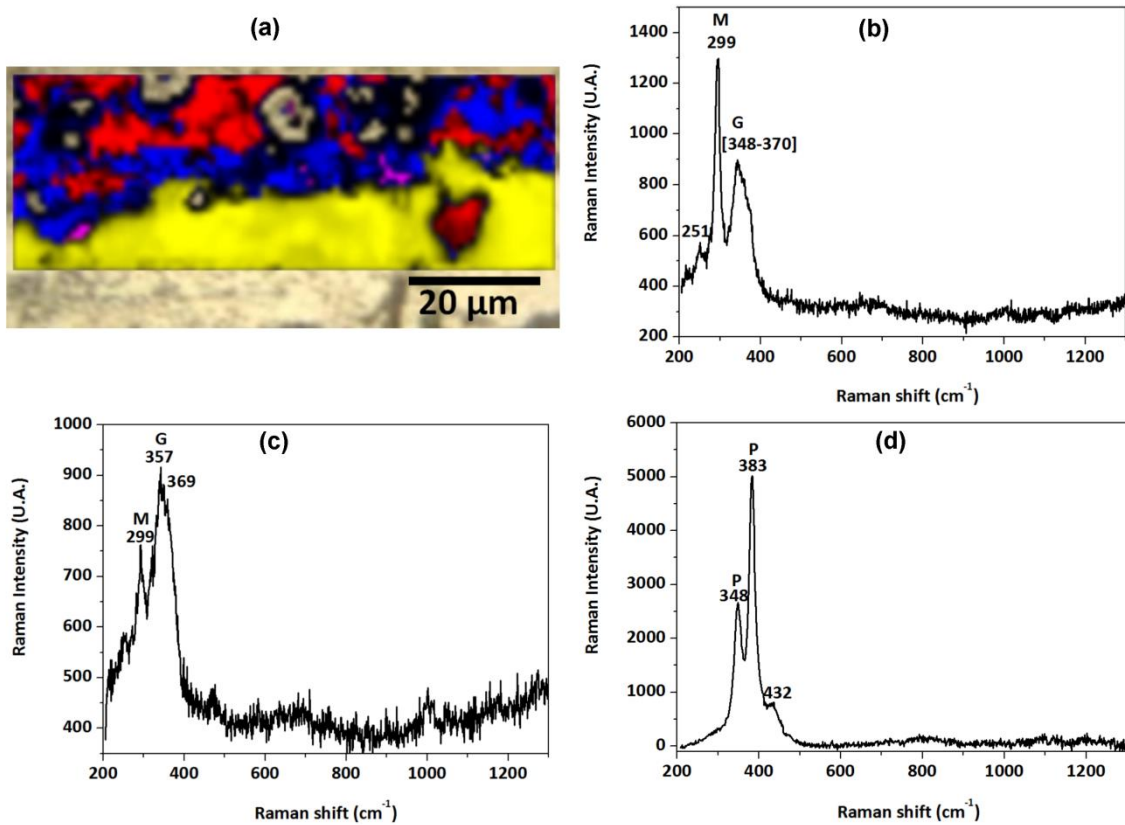


Figure IV-33 : (a) : cartographie  $\mu$ Raman de la zone encadrée en rouge sur la Figure IV-32 (b). Jaune pour la pyrite, bleu pour la greigite majoritaire par rapport à la mackinawite et rouge pour la mackinawite cristalline majoritaire par rapport à la greigite. (b) Spectre  $\mu$ Raman zone rouge. (c) Spectre  $\mu$ Raman zone bleue. (d) Spectre  $\mu$ Raman zone pyrite. M = mackinawite cristalline ; G = greigite ; P = pyrite.

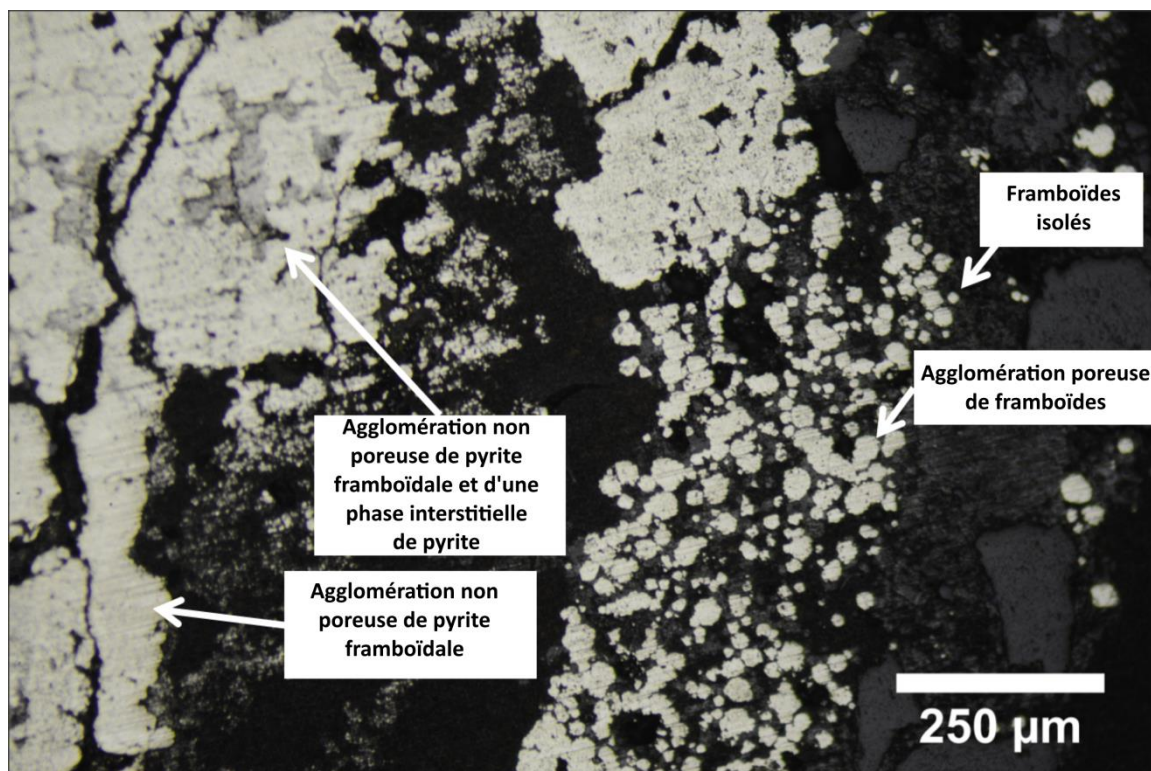


Figure IV-34: section transverse, clou T7Ta3Cl3. Image optique, zone pyrite au sein du milieu transformé

Ces clous étaient situés dans la structure en bois du chaland gallo-romain. Ainsi, nous pouvons observer des traces de bois dans le milieu transformé de certains clous : la Figure IV-35 (a) présente un exemple de zone contenant du bois fossilisé. Les cartographies élémentaires réalisées en MEB-EDS sur une zone de la section transverse du clou T7Ta3Cl3, mettent en évidence la présence de soufre au sein même des cellules du bois Figure IV-35 (b). En outre, il est notable que les cellules de bois présentant du soufre en leur centre, présentent également du fer et du phosphore.



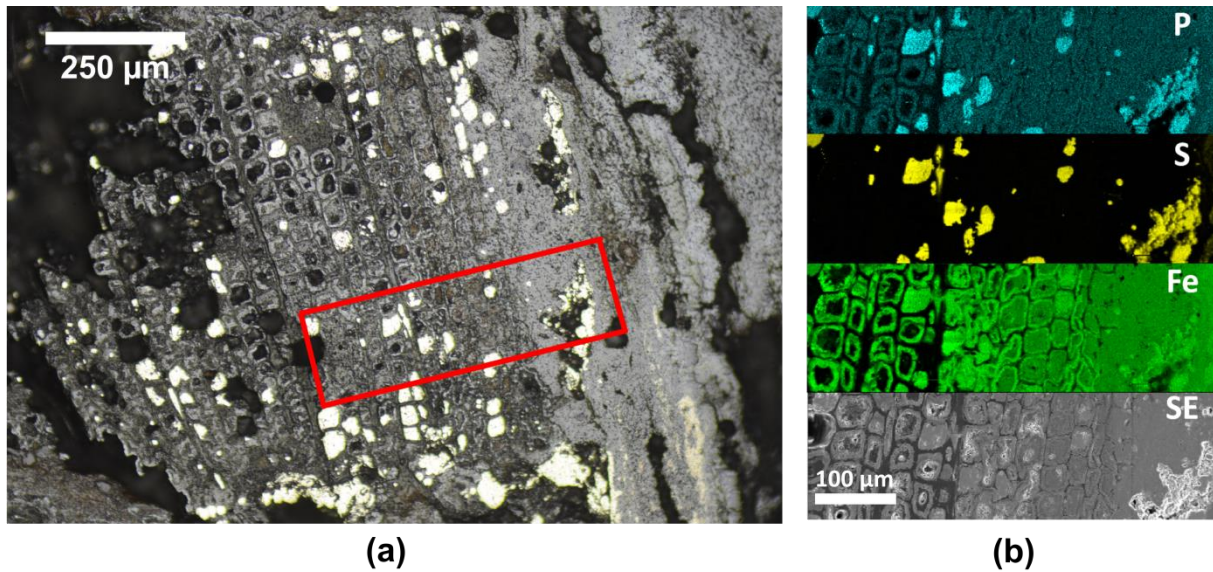


Figure IV-35 : section transverse du clou T7Ta3Cl3 (a) Image optique de la section transverse du clou T7Ta3Cl3: observation de cellules de bois. (b) Cartographies EDS et image MEB en électrons secondaires acquis en MEB-EDS (15 keV) de la zone encadrée en rouge en (a).

Dans le cas du second profil, deux zones de sulfures de fer sont distinguées (Figure IV-36).

La première, épaisse de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, est située dans la partie externe de la couche de produits de corrosion. Elle se compose de mélanges à l'échelle submicrométrique de greigite et de mackinawite cristalline.

La seconde zone, pouvant atteindre jusqu'à 1 mm d'épaisseur, est située dans le milieu transformé. La pyrite est l'unique sulfure de fer détecté dans cette zone. En outre, il a été mis en évidence localement la présence simultanée de pyrite et de phosphore au sein de cellules de bois fossilisées.

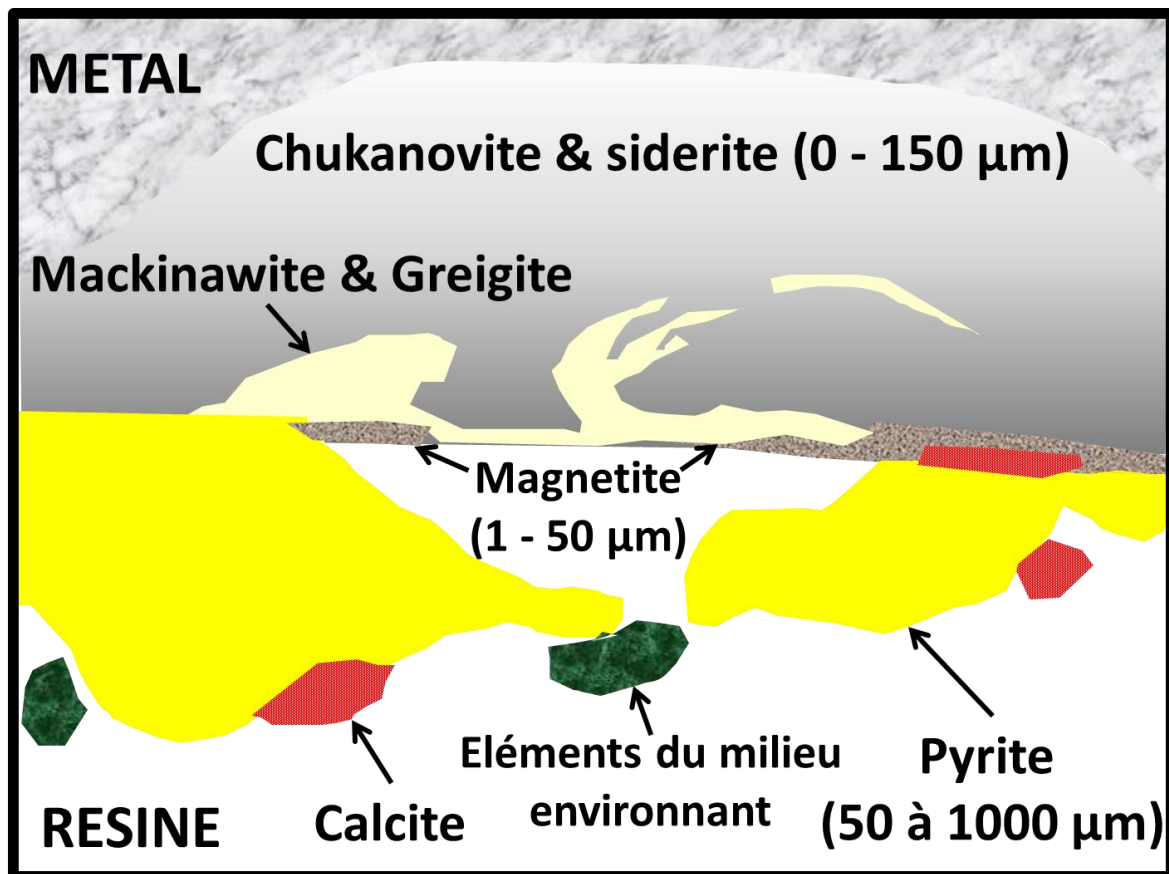


Figure IV-36 : schéma du profil 2 observé sur les échantillons archéologiques provenant du site d'Arles Rhône 3.

#### 1.2.4. Bilan des caractérisations effectuées sur les systèmes réels

Le

Tableau IV-2 résume les résultats des caractérisations effectuées sur les différents systèmes réels de corrosion. Dans tous les échantillons étudiés à l'exception de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter, les liserés de sulfures de fer présentent un mélange de phases cristallines à l'échelle submicrométrique : greigite, mackinawite (nanocristalline, cristalline et/ou partiellement oxydée), pyrite.

Afin de coupler la nature des phases de sulfures de fer avec les compositions isotopiques obtenues en nanoSIMS et voir si les différents sulfures de fer ont la même origine de formation, il serait nécessaire de préciser leur distribution au sein des liserés. Pour cela, l'utilisation de la technique de spectroscopie d'électrons nanoAuger s'est imposée.

Les premiers résultats obtenus en nanoAuger sont détaillés en annexe. Nous avons obtenu les spectres nanoAuger de chacune des références de sulfures de fer suivantes : pyrite,

mackianwite, greigite. Néanmoins, l'étude poussée de zones composés de mélanges de sulfures de fer n'a pas pu être réalisée.

Tableau IV-2 : bilan des caractérisations des systèmes réels étudiés : échantillons archéologiques, CBCC et MCO 1202 Canne 3ter. Les phases en gras correspondent aux sulfures de fer

	Systèmes long-terme : échantillons archéologiques		Expérimentations court-termes	
	Profil 1 : Glinet et Raadhuspladsen	Profil 2 : Arles-Rhône 3	Profil 3 : CBCC	Profil 4 : MCO 1202 Canne 3ter
En interne de la couche de produits de corrosion, à l'interface avec le métal	Sidérite  Chukanovite minoritaire	Sidérite  Chukanovite minoritaire	Sidérite	Magnétite
En externe de la couche de produits de corrosion, à l'interface avec le milieu transformé	Sidérite  Liserés de magnétite  Liserés de <b>greigite et/ou mackinawite</b> (cristalline et/ou partiellement oxydée) mêlées à l'échelle submicrométrique	Sidérite  Liserés de magnétite  Liserés de <b>greigite et mackinawite</b> cristalline mêlées à l'échelle submicrométrique	mêlée à  <b>Mackinawite</b> (nanocristalline, cristalline, partiellement oxydée en Fe(III)), <b>greigite et pyrite</b>	Chukanovite minoritaire  <b>Mackinawite nanocristalline sous forme de strates</b>  akaganeite
Milieu transformé	Calcite  Sidérite  Quartz  Liserés de <b>greigite et/ou mackinawite</b> (cristalline et/ou partiellement oxydée) mêlées à l'échelle submicrométrique	<b>Pyrite</b>  Calcite  Quartz	-	Sidérite  Magnétite

## 2. Caractérisations isotopiques

Dans la partie IV.1. précédente, la localisation, la morphologie et la nature des sulfures de fer ont été finement caractérisées à l'échelle micrométrique. La partie IV.2. est quant à elle consacrée à l'étude de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer par la détermination de la composition isotopique du soufre au sein des liserés.

### 2.1. Développement analytique

Deux techniques de spectrométrie de masse à ions secondaires ont été utilisées : le nanoSIMS et le ToF-SIMS. Dans cette partie, nous présentons tout d'abord l'impact de l'état de surface des échantillons sur les valeurs de fractionnement isotopiques obtenues en ToF-SIMS et nanoSIMS. Puis, nous détaillons les optimisations effectuées sur les protocoles analytiques de chacune de ces techniques. Par ailleurs, le détail des calculs des erreurs réalisées sur les valeurs de fractionnements isotopiques du soufre obtenues en nanoSIMS et ToF-SIMS est présenté dans l'annexe « Calcul de l'erreur réalisée en nanoSIMS et ToF-SIMS sur le fractionnement isotopique du soufre ».

#### 2.1.1. Préparation de l'état de surface

Préalablement à l'analyse, une attention particulière doit être portée lors de la préparation des échantillons quel que soit la technique employée, nanoSIMS ou ToF-SIMS. En effet, l'état de surface constitue une source d'erreur possible lors de la détermination d'un rapport isotopique (Kita et al., 2009, 2011).

Ainsi des rayures de polissage de 10 à 40  $\mu\text{m}$  peuvent notamment entraîner un biais du fractionnement isotopique s'élevant jusqu'à quelques pour mille. La préparation préalable des échantillons analysés en transverse au cours de cette étude inclut le polissage de la surface sur papier SiC 800 à 4000. Ensuite un polissage au micron est réalisé à l'aide d'une poudre diamantée de 1  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, nous pouvons supposer que l'état de surface obtenu sur ces échantillons suite au polissage de la surface jusqu'au 1  $\mu\text{m}$  n'entraîne pas d'erreur sur le fractionnement isotopique  $\delta^{34}\text{S}$ .

### 2.1.2. nanoSIMS

Ses hautes résolutions spatiale et massique ainsi que sa faible profondeur d'analyse, font du nanoSIMS une technique adaptée à l'étude des sulfures de fer au sein des couches de produit de corrosion. Cette technique est déjà usuellement utilisée pour l'étude de la composition isotopique de plusieurs éléments dont le soufre (Behrens et al., 2012; Hoppe et al., 2013; Kilburn and Wacey, 2011; Winterholler et al., 2008)

Notre objectif est de déterminer la composition isotopique du soufre au sein des liserés, avec le suivi du fractionnement isotopique en  $^{34}\text{S}$  :

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{R^{34}\text{S}(\text{exp}) - R^{34}\text{S}(\text{standard})}{R^{34}\text{S}(\text{standard})} \quad (30)$$

avec :

$$R^{34}\text{S}(\text{exp}) = \frac{I^{34}\text{S}}{I^{32}\text{S}} \text{ valeur expérimentale du rapport des intensités du soufre 34}$$

et du soufre 32 obtenu sur l'échantillon étudié.

$R^{34}\text{S}(\text{standard})$  valeur théorique du rapport des intensités du soufre 34 et du soufre 32 de l'échantillon standard.

$I^{34}\text{S}$  intensité en soufre 34

$I^{32}\text{S}$  intensité en soufre 32

Pour cela il est nécessaire de prendre en compte les différentes sources d'erreur pouvant impacter la valeur de la composition isotopique détectée par rapport à la composition isotopique réelle de l'échantillon : l'effet QSA lors de la détection des ions secondaires ; et le fractionnement instrumental se produisant lors du trajet des ions secondaires entre la surface de l'échantillon et le détecteur.

#### 2.1.2.1. Effet QSA

Une première source d'erreur résulte du fait que le système de détection employé est un multiplicateur d'électrons (EM). Avec ce type de détecteur, un effet, appelé « effet QSA » (Quasi-Simultaneous Arrivals), est susceptible de se produire dans le cas d'ions (ou fragments) à fort rendement d'ionisation. En effet, dans ce cas, plusieurs événements peuvent arriver en même temps sur l'EM qui ne les comptera que comme un seul événement alors qu'il peut en comporter en réalité 1, 2, 3 voire même 4. Nous allons voir maintenant l'impact



de cet effet sur deux variables, le rendement d'ionisation et le fractionnement isotopique, ainsi que les corrections à appliquer.

#### 2.1.2.1.1. Correction du rendement d'ionisation

Le rendement d'ionisation de la source est défini pour chaque type de fragment ionique produit par l'interaction du faisceau d'ions primaires avec la surface du matériau. Ainsi, dans cette étude le rendement d'ionisation du soufre 32 mais également le rendement d'ionisation du soufre 34 peuvent être déterminés.

Le **rendement d'ionisation** est calculé selon la formule :

$$K = \frac{N_s}{N_p} \quad (31)$$

avec :

- $N_s$  flux d'ions secondaires du fragment ionique
- $N_p$  flux d'ions primaires total

L'existence de l'effet QSA implique une méconnaissance du nombre exact d'ions  $N_s$  atteignant le détecteur pour les fragments, ou ions, à fort rendement d'ionisation ( $K > 0,01$ ). Par conséquent, le rendement d'ionisation réel,  $K = \frac{N_s}{N_p}$  comme défini ci-dessus, est donc différent du rendement d'ionisation expérimental mesuré,  $K_{exp}$ . Pour prendre en compte cette erreur, Slodzian et al (Slodzian et al., 2001) ont défini un **rendement d'ionisation corrigé**,  $K_{corr}$ , que l'on calcule ainsi :

$$K_{corr} = \frac{K_{exp}}{1 - \frac{K_{exp}}{2}} \quad (32)$$

Dans le cas des composés soufrés, le signal du  $^{34}\text{S}$  est peu intense ( $K < 0,01$ ), donc non sujet à l'effet QSA. En revanche, le signal du  $^{32}\text{S}$  peut être très intense ( $K > 0,01$ ) et doit donc être corrigé :

$$K_{exp} = \frac{I_{32S}}{N_p} \quad (33)$$

#### 2.1.2.1.2. Correction du fractionnement isotopique

Par ailleurs, Slodzian et al. (Slodzian et al., 2004) ont mis en évidence une variation linéaire du fractionnement isotopique mesuré en fonction de la valeur de  $K_{corr}$ . L'effet QSA est suspecté d'être à l'origine de cette variation du fractionnement isotopique en fonction du

rendement d'ionisation. Pour prendre en compte ce phénomène lors de la détermination du fractionnement isotopique, il est nécessaire de déterminer **l'équation de la droite décrivant la variation du fractionnement isotopique en fonction du rendement d'ionisation corrigé** :

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{exp}} = f(\text{K}_{\text{corr}}) = \delta^{34}\text{S}_{\text{corr QSA}} + a \times \text{K}_{\text{corr}} \times 1000 \quad (34)$$

L'ordonnée à l'origine de cette droite est le fractionnement isotopique corrigé de l'effet QSA :  $\delta^{34}\text{S}_{\text{corr QSA}}$ . La pente, quant à elle, permet d'accéder au facteur correctif « a » (Figure IV-37).

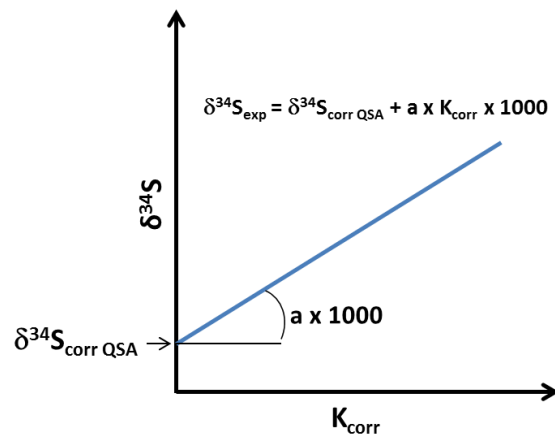


Figure IV-37 : variation du fractionnement isotopique  $\delta^{34}\text{S}$  en fonction de  $\text{K}_{\text{corr}}$

Dès lors que ce facteur correctif est déterminé, l'intensité en soufre 32 peut être corrigée de l'effet QSA selon l'équation suivante :

$$\text{I}32\text{S}_{\text{corr}} = \text{I}32\text{S} \times (1 + \text{K}_{\text{corr}} \times a) \quad (35)$$

avec :

- $\text{I}32\text{S}_{\text{corr}}$  Intensité en soufre 32 corrigée
- $\text{I}32\text{S}$  Intensité en soufre 32 expérimentale
- $\text{K}_{\text{corr}}$  Rendement d'ionisation corrigé du soufre 32
- $a$  Facteur correctif de l'effet QSA

Puis le rapport isotopique corrigé de l'effet QSA,  $\text{R}'$ , est calculé comme suit :

$$\text{R}' = \frac{\text{I}34\text{S}}{\text{I}32\text{S}_{\text{corr}}} \quad (36)$$

L'équation de la droite affine  $\delta^{34}\text{S}_{\text{exp}} = f(K_{\text{corr}})$  dépend à la fois de la structure cristalline des phases analysées et des paramètres de réglage de l'instrument (Hoppe et al., 2013; Slodzian et al., 2004). Par conséquent, pour corriger ce phénomène, la variation du fractionnement isotopique en fonction du rendement d'ionisation doit être étudiée pour chaque phase cristalline analysée, au début de chaque nouvelle campagne d'analyse.

Dans le cas de notre étude, les facteurs correctifs associés à 5 phases de sulfures de fer doivent être déterminés : la pyrite, la greigite, la mackinawite nanocristalline, la mackinawite cristalline et la mackinawite partiellement oxydée.

Pour déterminer le facteur correctif associé à la pyrite, nous avons utilisé l'échantillon de pyrite provenant de Laguna Verde : la PLV. En revanche, nous n'avons pas pu nous procurer de références de mackinawite (nanocristalline, cristalline ou partiellement oxydée) ni de greigite. De plus, des tentatives de synthèses de ces composés en laboratoire ont été réalisées en vain (annexe « Synthèses des phases de sulfures de fer »). Par conséquent, un liseré de greigite homogène à l'échelle de l'analyse par spectroscopie raman (faisceau de 1  $\mu\text{m}$  et profondeur d'analyse de l'ordre de la dizaine de nm) repéré sur l'échantillon RH12-02 provenant du site archéologique de Raadhuspladsen a été choisi pour l'étude de l'effet QSA associé à cette phase. Par ailleurs, une autre phase de sulfures de fer de composition stoechiométrique proche de la mackinawite a été étudiée : la troilite CDT.

**L'effet QSA est donc étudié sur les échantillons de références de pyrite (PLV), troilite (CDT) et greigite (clou RH12-02) en début de chaque campagne d'analyse nanoSIMS. Pour chacune de ces références est ainsi déterminé un facteur correctif « a ».** Le Tableau IV-3 recense l'ensemble des facteurs correctifs déterminés pour chacune de ces trois références à chaque campagne d'analyse. Nous observons des variations du facteur correctif d'une même phase cristalline en fonction de la campagne d'analyse considérée. Dans le cas de la greigite par exemple ce facteur correctif a varié de  $1,14 \pm 0,02$  à  $0,52 \pm 0,03$  entre la première campagne et la seconde. Cela confirme la nécessité d'effectuer ces études de l'effet QSA associé à chaque phase cristalline de façon systématique au début de chaque nouvelle campagne.

Tableau IV-3 : facteurs correctifs du QSA obtenus pour la pyrite, la troilite et la greigite selon la campagne d'analyse considérée.

	$a_{\text{pyrite}}$	$a_{\text{troilite}}$	$a_{\text{greigite}}$
Campagne 1	$0,510 \pm 0,02$	$0,597 \pm 0,02$	$1,143 \pm 0,02$
Campagne 2	$0,606 \pm 0,03$	$0,491 \pm 0,05$	$0,521 \pm 0,03$
Campagne 3	$0,712 \pm 0,03$	$0,836 \pm 0,04$	$0,961 \pm 0,07$
Campagne 4	$0,661 \pm 0,12$	$0,481 \pm 0,09$	$0,625 \pm 0,11$
Campagne 5	$0,711 \pm 0,04$	$0,436 \pm 0,02$	$0,617 \pm 0,02$

La question est alors de déterminer le(s) facteur(s) correctif(s) à utiliser pour l'étude des liserés de sulfures de fer détectés dans cette étude.

Pour choisir le facteur correctif à appliquer, cinq cas doivent être distingués selon la composition du liseré de sulfures de fer analysé :

- cas 1 : il s'agit d'un liseré homogène composé d'une phase de sulfures de fer pure de greigite ou de pyrite. Il est alors possible d'utiliser directement le facteur correctif associé à la phase en présence.
- cas 2 : il s'agit d'un liseré homogène composé d'une phase de sulfures de fer pure de mackinawite. Aucun facteur correctif ne peut être appliqué directement.
- cas 3 : la zone étudiée est un mélange de greigite et de pyrite mais ne contient pas de mackinawite. En outre, la proportion exacte de chacune de ces phases est connue. La moyenne pondérée<sup>8</sup> des facteurs correctifs des phases présentes peut être utilisée pour corriger l'effet QSA.
- cas 4 : la composition de la zone est connue. Néanmoins la zone étudiée comprend non seulement de la greigite et de la pyrite mais également de la mackinawite. Il est alors impossible de calculer la moyenne pondérée associée car l'information sur le facteur correctif associé à la mackinawite est inconnue.
- cas 5 : la composition précise du liseré est inconnue. La moyenne pondérée ne peut donc pas être calculée.

Dans cette étude, la plupart des liserés étudiés sont composés d'un mélange de plusieurs phases de sulfures de fer dans des proportions inconnues (cas 5). Ni un facteur

<sup>8</sup> Si la zone est composée de 80% de greigite et de 20 % de pyrite la moyenne pondérée des facteurs correctifs se calcule ainsi :  $a_{\text{moy,pond}} = 0,8 a_{\text{greigite}} + 0,2 a_{\text{pyrite}}$

correctif unique, ni la moyenne pondérée des facteurs correctifs associés aux phases en présence ne peut être utilisée. Un facteur correctif global, «  $a_{\text{global}}$  » a alors été employé.

Pour déterminer le facteur «  $a_{\text{global}}$  », tous les couples  $(x ; y) = (K_{\text{corr}} ; \delta^{34}\text{S}_{\text{exp}})$  associés aux trois références étudiées (pyrite, troilite, greigite) sont réunis sur un même graphe. Une régression linéaire, pondérée des erreurs associées à chaque variable, permet d'obtenir une droite affine d'équation :

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{exp, moyen}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{corr QSA}} + a_{\text{global}} \times K_{\text{corr}} \times 1000 \quad (37)$$

La pente de cette droite renseigne sur la valeur de «  $a_{\text{global}}$  ». Ce facteur «  $a_{\text{global}}$  », déterminé à partir de l'ensemble des couples  $(K_{\text{corr}} ; \delta^{34}\text{S}_{\text{exp}})$  obtenus lors de l'analyse des références de sulfures de fer à disposition, constitue un facteur correctif moyen pouvant être appliqué quel que soit le type de sulfures de fer analysé.

Afin de tester la pertinence de l'utilisation du facteur correctif « global », la variation du fractionnement isotopique du soufre en fonction du facteur correctif utilisé a été testée sur sept acquisitions (Tableau IV-4). Pour chacune de ces acquisitions, les facteurs de correction « a » associés à chacune des trois références de sulfures de fer ainsi que le facteur global ont été utilisés successivement.

Concrètement cela a consisté à corriger tout d'abord l'intensité en soufre 32 selon la formule :

$$I_{32}\text{S}_{\text{corr,y}} = I_{32}\text{S} \times (1 + K_{\text{corr}} \times a_y) \quad (38)$$

où y correspond successivement à « pyrite », « troilite », « greigite » ou « global »

Puis, le rapport isotopique a été corrigé selon la formule :

$$R'_y = \frac{I_{34}\text{S}}{I_{32}\text{S}_{\text{corr,y}}} \quad (39)$$

où y correspond successivement à « pyrite », « troilite », « greigite » ou « global »

Et enfin le fractionnement isotopique corrigé a été calculé :

$$\delta^{34}\text{S} (\text{corr QSA, y}) = \frac{R'_y - R_{34}\text{S}(\text{standard})}{R_{34}\text{S}(\text{standard})} \quad (40)$$

où y correspond successivement à « pyrite », « troilite », « greigite » ou « global »

Les fractionnements isotopiques obtenus pour chaque acquisition et chaque facteur correctif testé sont référencés dans le Tableau IV-4. Nous constatons que le choix d'un facteur

correctif d'une phase de référence par rapport à une autre a peu d'impact sur la valeur de fractionnement isotopique corrigée obtenue. Les variations observées sont inférieures à 5 ‰. Or, les phases de sulfures de fer étudiées dans le cadre de l'effet QSA ont des structures cristallines différentes. D'importantes variations en fonction du facteur correctif utilisé du fractionnement isotopique étaient donc attendues. Les variations observées restant faibles, nous pouvons supposer que le facteur correctif associé à d'autres phases de sulfures de fer, telle que la mackinawite, donnerait également des fractionnements isotopiques semblables. Il est donc légitime d'envisager l'utilisation d'un facteur global. Ce choix est validé par le fait qu'à l'exception de l'acquisition S-isotopic-44, les fractionnements isotopiques corrigés obtenus avec le facteur «  $a_{\text{global}}$  » et représentés par un rectangle vert sur chacun des graphes de la Figure IV-38 sont semblables à ceux obtenus avec chacun des trois autres facteurs correctifs, c'est-à-dire que les gammes de fractionnements isotopiques correspondant au calcul effectué avec le  $a_{\text{global}}$  recourent à minima, voire englobe dans certains cas, celles obtenues avec chacun des trois autres facteurs correctifs (Figure IV-38).

**Le facteur correctif global «  $a_{\text{global}}$  » peut donc être utilisé pour calculer l'intensité corrigée en soufre 32, et ainsi calculer le rapport isotopique corrigé puis le fractionnement isotopique corrigé de l'effet QSA.**

Tableau IV-4 : valeurs de fractionnement isotopique obtenues selon le facteur correctif du QSA utilisé (pyrite, troilite, greigite ou global).

Nom acquisition	$\delta^{34}\text{S}$ (corr QSA, pyrite)	$\delta^{34}\text{S}$ (corr QSA, troilite)	$\delta^{34}\text{S}$ (corr QSA, greigite)	$\delta^{34}\text{S}$ (corr QSA, global)
S-isotopic-39	$1,1 \pm 5,1 \text{ ‰}$	$4,7 \pm 5,2 \text{ ‰}$	$3,7 \pm 5,1 \text{ ‰}$	$-1,6 \pm 5,0 \text{ ‰}$
S-isotopic-42	$-11,0 \pm 5,8 \text{ ‰}$	$-9,0 \pm 5,8 \text{ ‰}$	$-9,5 \pm 5,8 \text{ ‰}$	$-14,8 \pm 6,0 \text{ ‰}$
S-isotopic-43	$1,7 \pm 5,0 \text{ ‰}$	$6,1 \pm 5,2 \text{ ‰}$	$5,0 \pm 5,0 \text{ ‰}$	$-3,9 \pm 5,1 \text{ ‰}$
S-isotopic-44	$10,0 \pm 4,9 \text{ ‰}$	$15,0 \pm 5,2 \text{ ‰}$	$13,7 \pm 4,9 \text{ ‰}$	$3,9 \pm 5,0 \text{ ‰}$
S-isotopic-46	$-23,9 \pm 9,6 \text{ ‰}$	$-23,4 \pm 9,6 \text{ ‰}$	$-23,5 \pm 9,6 \text{ ‰}$	$-24,2 \pm 9,5 \text{ ‰}$
S-isotopic-47	$-22,3 \pm 10,1 \text{ ‰}$	$-21,9 \pm 10,1 \text{ ‰}$	$-22,0 \pm 10,1 \text{ ‰}$	$-22,6 \pm 10,1 \text{ ‰}$
S-isotopic-48	$-4,9 \pm 5,0 \text{ ‰}$	$-1,0 \pm 5,2 \text{ ‰}$	$-2,0 \pm 5,0 \text{ ‰}$	$-7,7 \pm 4,9 \text{ ‰}$

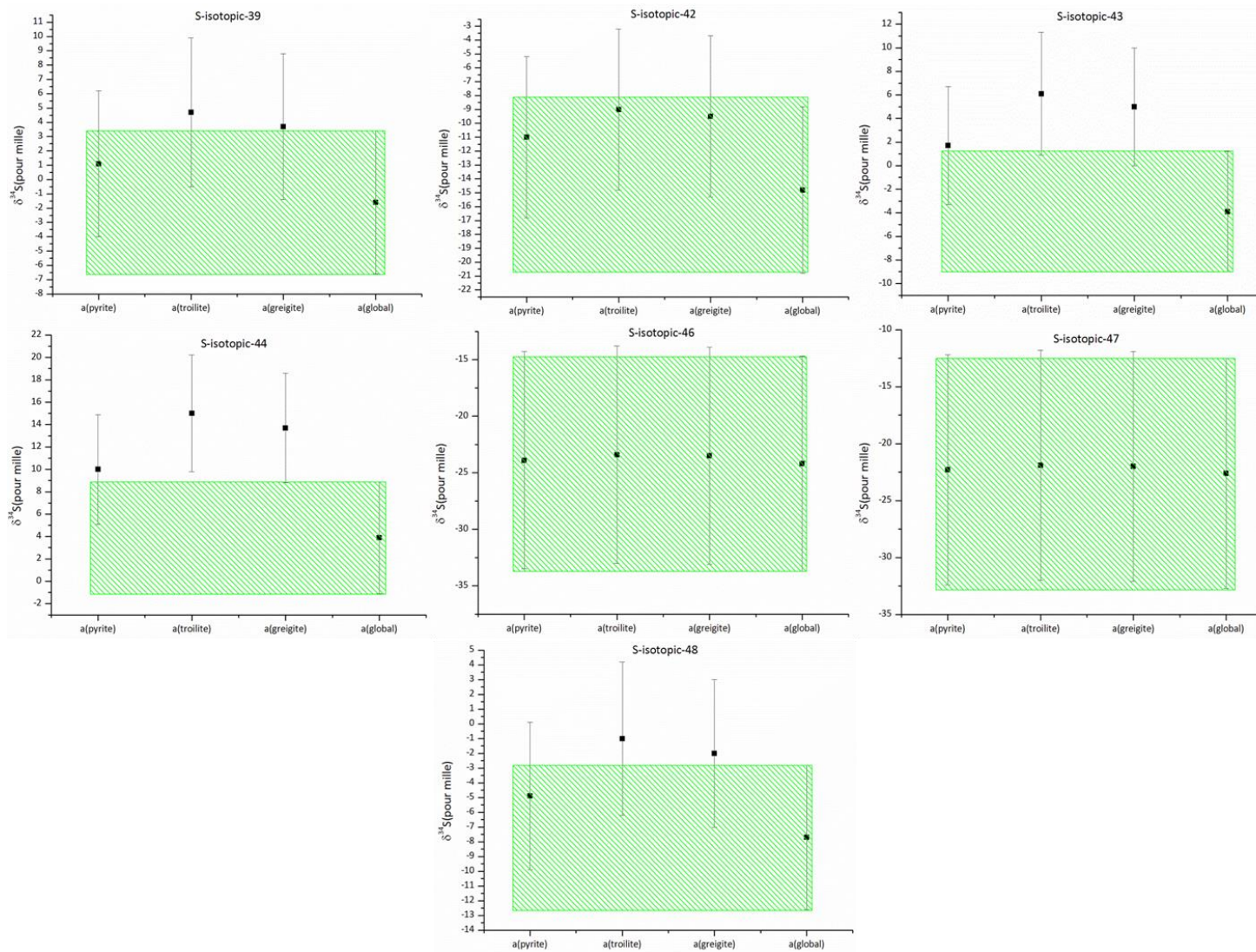


Figure IV-38 : valeurs de fractionnement isotopique obtenues selon le facteur correctif du QSA utilisé (pyrite, troilite, greigite ou global) pour chacune des sept acquisitions considérées. Les rectangles verts représentent les résultats obtenus pour « a<sub>global</sub> ».

### 2.1.2.2. Fractionnement instrumental

Le rapport  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  doit être également corrigé du fractionnement instrumental, c'est-à-dire du fractionnement isotopique se produisant lors du trajet des ions secondaires de la surface de l'échantillon jusqu'au détecteur.

Afin de déterminer le **facteur de correction « F »** associé, l'échantillon standard de troïlite CDT est analysé à chaque début de journée d'analyse. La comparaison entre la valeur de fractionnement isotopique obtenue expérimentalement après correction de l'effet QSA et la valeur du fractionnement isotopique théorique de la CDT donne le facteur de correction F à appliquer :

$$F = \frac{R'(\text{CDT})}{R(\text{CDT})_{\text{theorique}}} \quad (41)$$

Avec :

- $R(\text{CDT})_{\text{theorique}} = 0,044152$  Rapport isotopique théorique de la CDT
- $R'(\text{CDT})$  Rapport isotopique expérimental de la CDT corrigé de l'effet QSA

Nous pouvons alors déterminer le **rapport  $R_{\text{corr}}$  des intensités en soufre 34 et en soufre 32 corrigé à la fois de l'effet QSA et du fractionnement isotopique instrumental** par la formule :

$$R_{\text{corr}} = \frac{R'}{F} \quad (42)$$

**Enfinement on en déduit le fractionnement isotopique  $\delta^{34}\text{S}$  corrigé à la fois du QSA et du fractionnement instrumental** par la formule :

$$\delta^{34}\text{S}(\text{corr}) = \frac{(R_{\text{corr}} - R(\text{CDT})_{\text{theorique}})}{R(\text{CDT})_{\text{theorique}}} \quad (43)$$



### 2.1.3. ToF-SIMS

Par ses excellentes résolutions spatiale et massique, la technique nanoSIMS est une technique parfaitement adaptée à l'étude de la composition isotopique du soufre dans les liserés de sulfures de fer des systèmes réels.

Néanmoins, les surfaces analysées en nanoSIMS sont de l'ordre de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ . La réalisation d'analyses isotopiques en **ToF-SIMS mode burst** permettrait l'acquisition d'images ioniques sur des surfaces beaucoup plus importantes, de l'ordre de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}^2$  avec une très bonne résolution spatiale (300 nm) tout en conservant une bonne résolution massique ( $m/\Delta m \sim 5000$ ).

Néanmoins cette technique n'est généralement pas utilisée pour des analyses semi-quantitatives mais plutôt pour des analyses qualitatives (Nygren et al., 2007; Siljeström et al., 2009). Nous avons donc contribué à développer une démarche analytique spécifique pour l'obtention de valeurs fiables de composition isotopique du soufre au sein des liserés de sulfures de fer formés au cours de la corrosion anoxique du fer.

En effet, les caractéristiques des échantillons analysés, les paramètres d'analyse et la méthode de traitement des spectres obtenus peuvent influencer de manière non négligeable le fractionnement isotopique du soufre et ainsi augmenter l'erreur sur la mesure.

#### 2.1.3.1. Métallisation de la surface

La métallisation de la surface entraîne une variation des valeurs de fractionnement isotopique mesurées. En effet, un échantillon de PLV métallisé et un échantillon de PLV non-métallisé ont été analysés dans la même journée et avec strictement les mêmes conditions d'analyse (Figure IV-39). Une variation d'environ 5 ‰ entre les deux acquisitions est observée. La variation constatée est donc supérieure à deux fois l'erreur maximale réalisée sur la mesure, c'est-à-dire ici 3 ‰.

Or, comme en nanoSIMS, le rapport  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  doit être corrigé du fractionnement instrumental, c'est-à-dire du fractionnement isotopique se produisant lors du trajet des ions secondaires de la surface de l'échantillon jusqu'au détecteur. Pour cela, il est tout d'abord nécessaire de calculer le facteur de correction « F » en analysant un échantillon standard à chaque nouvelle journée d'analyse et en comparant la valeur de fractionnement isotopique

obtenue expérimentalement et la valeur du fractionnement isotopique théorique de cet échantillon standard :

$$F = \frac{R(\text{standard})}{R(\text{standard})_{\text{theorique}}} \quad (44)$$

Avec :

- $R_{\text{théorique}}(\text{standard}) = \left(\frac{^{134}\text{S}(\text{standard})}{^{132}\text{S}(\text{standard})}\right)_{\text{théorique}}$  Rapport isotopique théorique de l'échantillon standard ;
- $R(\text{standard}) = \left(\frac{^{134}\text{S}(\text{standard})}{^{132}\text{S}(\text{standard})}\right)$  Rapport isotopique expérimental de l'échantillon standard.

Nous pouvons alors déterminer le **rapport  $R_{\text{corr}}$  des intensités en soufre 34 et en soufre 32 corrigé du fractionnement isotopique instrumental** par la formule :

$$R_{\text{corr}} = \frac{R}{F} \quad (45)$$

Avec  $R = \frac{^{134}\text{S}}{^{132}\text{S}}$  Rapport isotopique expérimental de l'échantillon étudié

**Enfinement nous en déduisons le fractionnement isotopique delta  $^{34}\text{S}$  corrigé du fractionnement instrumental** par la formule :

$$\delta^{34}\text{S}(\text{corr}) = \frac{(R_{\text{corr}} - R(\text{CDT})_{\text{theorique}})}{R(\text{CDT})_{\text{theorique}}} \quad (46)$$

Nous avons vu que la métallisation ou non de la surface des échantillons entraîne une variation des valeurs de fractionnement isotopique mesurées. **Par conséquent, pour que la correction du fractionnement instrumentale soit valide, il est nécessaire que l'échantillon et le standard utilisé pour la calibration quotidienne du ToF-SIMS aient subi le même traitement de surface préalablement à l'analyse : soit ils sont tous métallisés à l'or, soit aucun ne l'est.** Dans cette étude, tous les échantillons ont d'abord été analysés en nanoSIMS. Or pour ces analyses en nanoSIMS la métallisation à l'or est indispensable. Par conséquent, tous les échantillons analysés en ToF-SIMS ont été préalablement métallisés à l'or.

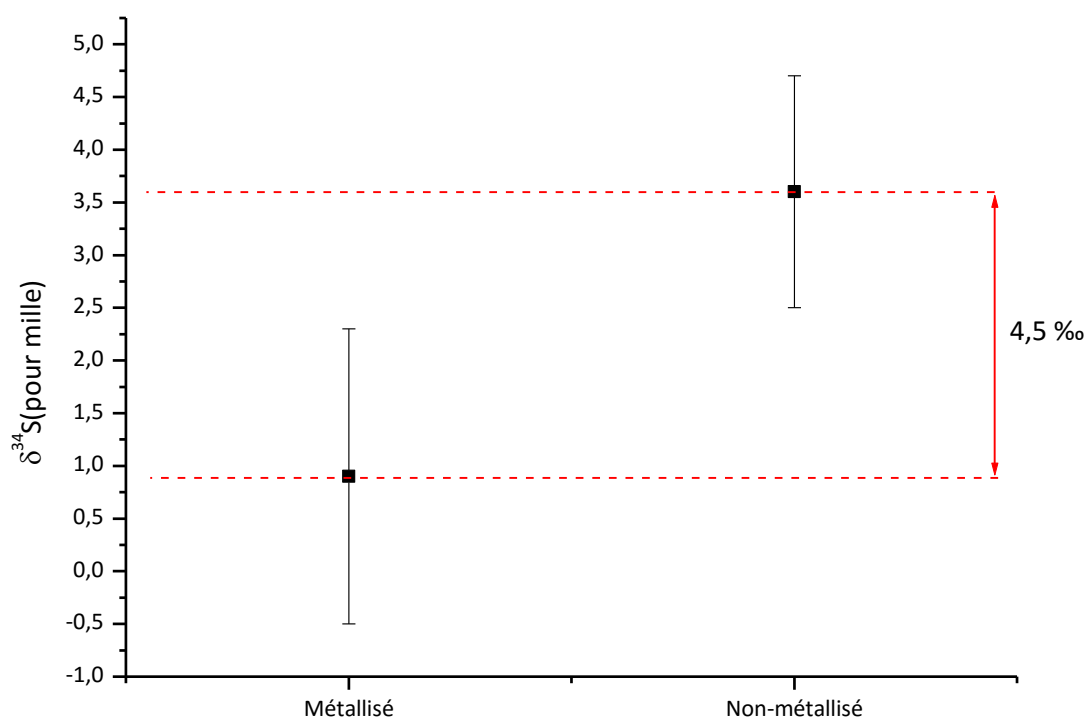


Figure IV-39 : ToF-SIMS mode burst, variation du fractionnement isotopique du soufre ( $\delta^{34}\text{S}$ ) avec la modification de l'état de surface de l'échantillon : métallisé à l'or (20 nm) ou non

### 2.1.3.2. Variations du fractionnement en fonction des conditions d'acquisition à dose constante

La détermination de la composition isotopique par ToF-SIMS nécessite de réaliser une calibration quotidienne sur un échantillon standard. Afin d'assurer la qualité de la calibration, il est nécessaire que les mêmes conditions d'analyse soient appliquées pour le standard et pour les échantillons.

Cependant, le rendement d'ionisation est susceptible de varier en fonction de la composition de la zone analysée et notamment des propriétés de conduction des phases en présence. Si le rendement d'ionisation obtenu sur l'échantillon est très différent du rendement d'ionisation obtenu sur le standard, il peut être nécessaire de modifier légèrement les conditions d'acquisition par rapport à celles appliquées pour le standard afin à la fois d'assurer une statistique suffisante et d'empêcher la saturation du détecteur. Néanmoins, la modification des conditions d'acquisition ne doit pas entraîner un fractionnement isotopique supplémentaire.

Il est donc nécessaire de déterminer quels sont les paramètres d'acquisition ajustables sans entraîner de fractionnement isotopique supplémentaire. Pour cela l'impact des variations

de chaque paramètre d'acquisition sur le fractionnement isotopique calculé a été étudié séparément.

Les paramètres testés sont :

- le nombre de pixels de la zone d'acquisition ;
- le nombre de pulses en mode burst;
- le courant d'émission ionique ;
- le nombre de scans/cycle pour chaque zone analysée. Un cycle est une succession d'un ou plusieurs scans (c'est-à-dire acquisition), d'1 seconde d'abrasion, et de 0,5 seconde de repos ;
- le flux d'électrons nécessaire à la neutralisation de l'effet de charge (« floodgun »).

La Figure IV-40 présente les valeurs de fractionnement  $\delta^{34}\text{S}$  obtenues à dose constante sur la pyrite PLV en fonction de la variation de ces différents paramètres. Le Tableau IV-5 présente quant à lui, les conditions d'acquisition associées à chacune des analyses réalisées dans le cadre de ces tests.

Tableau IV-5 : Conditions d'acquisitions employées lors des tests effectués sur l'influence des paramètres d'acquisition sur les valeurs de fractionnements isotopiques obtenues.

Acquisition	Courant d'abrasion (Cs <sup>+</sup> )	Cycle time (µs)	Surface d'abrasion (µm x µm)	Surface d'acquisition (µm x µm)	Taille zone d'analyse (pixels)	Nombre de scans par cycle	Courant d'émission (µA)	Floodgun	Nombre de pulses	Dose (ions/cm <sup>2</sup> )
P1	2 keV	50	200x200	50x50	1024	10	1	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P2	2 keV	50	200x200	50x50	4096	10	1	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P3	2 keV	50	200x200	50x50	16384	10	1	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P4	2 keV	50	200x200	50x50	65536	10	1	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P5	2 keV	50	200x200	50x50	16384	4	1	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P6	2 keV	50	200x200	50x50	16384	10	1	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P7	2 keV	50	200x200	50x50	16384	30	1	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P8	2 keV	50	200x200	50x50	16384	200	1	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P9	2 keV	50	200x200	50x50	16384	10	0,5	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P10	2 keV	50	200x200	50x50	16384	10	0,75	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P11	2 keV	50	200x200	50x50	16384	10	1	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P12	2 keV	50	200x200	50x50	16384	10	1	Oui	6	6,32.10 <sup>13</sup>
P13	2 keV	50	200x200	50x50	16384	10	1	Non	6	6,32.10 <sup>13</sup>
P14	2 keV	50	200x200	50x50	16384	10	1	Non	4	8,18.10 <sup>13</sup>
P15	2 keV	50	200x200	50x50	16384	10	1	Non	6	8,18.10 <sup>13</sup>
P16	2 keV	50	200x200	50x50	16384	10	1	Non	8	8,18.10 <sup>13</sup>
P17	2 keV	50	200x200	50x50	16384	10	1	Non	10	8,18.10 <sup>13</sup>

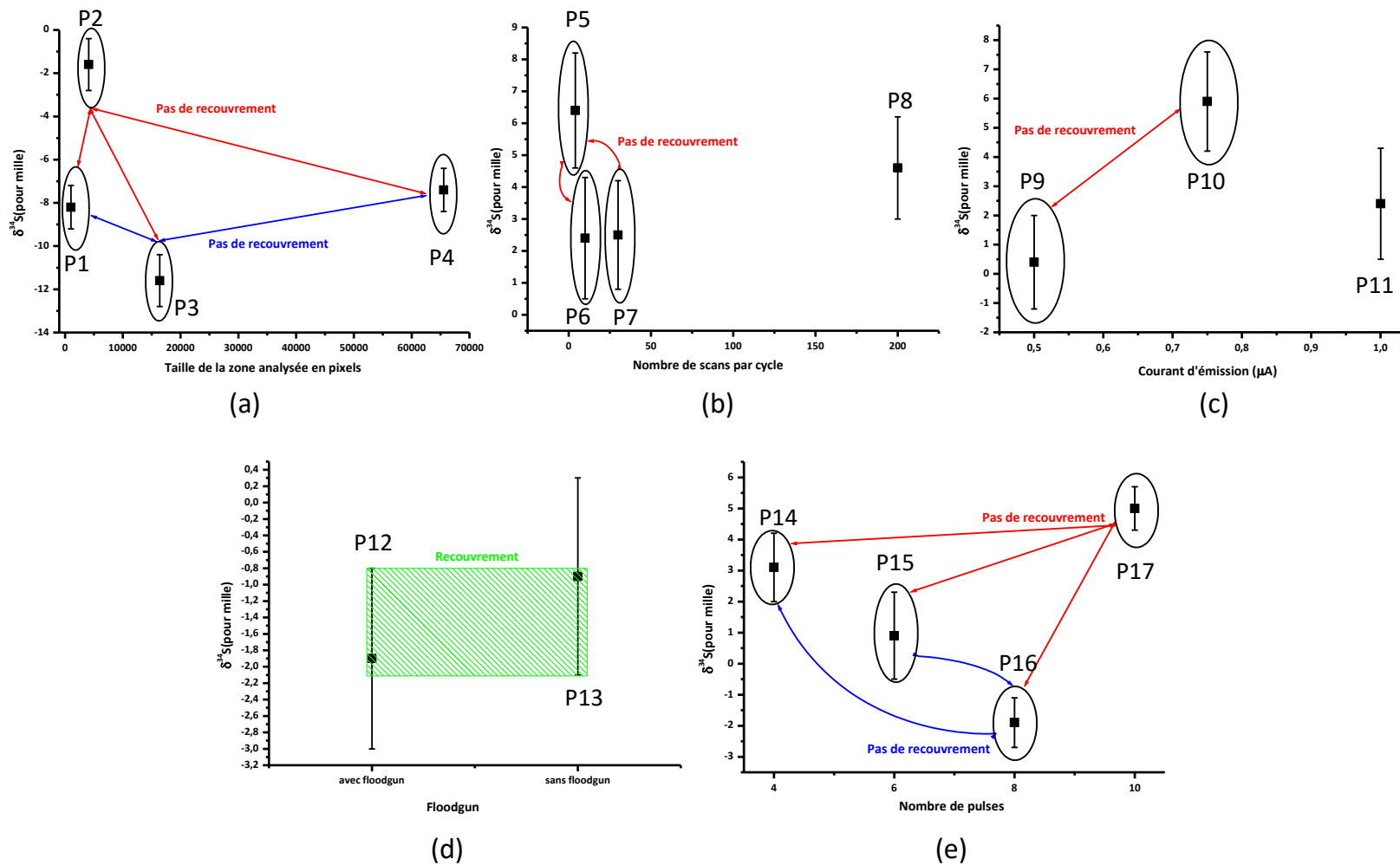


Figure IV-40 : ToF-SIMS mode burst, valeurs de fractionnement  $\delta^{34}\text{S}$  obtenues à dose constante et réalisés sur la pyrite PLV en fonction de la taille de la zone analysée en pixels (a), du nombre de scans par cycle (b), du courant d'émission (c), de l'utilisation du floodgun (d) ou du nombre de pulses utilisé (e).

**Nous considérons qu'un paramètre d'acquisition peut être modifié entre l'échantillon de référence et l'échantillon d'intérêt lorsqu'il y a recouvrement de toutes les gammes de fractionnements balayées lorsqu'on fait varier un unique paramètre. Aucun des paramètres testés ne vérifie cette condition à l'exception du « floodgun». Par conséquent, tous les paramètres testés doivent obligatoirement être maintenus constants à l'exception du « floodgun ».**

### **2.1.3.3. Durées d'acquisition**

Afin d'optimiser les analyses isotopiques en ToF-SIMS il est également nécessaire de déterminer le critère à prendre en compte pour décider de l'arrêt de l'acquisition. Pour cela, l'évolution de la forme des pics et du rapport isotopique mesuré au cours de l'acquisition a été étudiée dans le cas d'acquisitions réalisées sur la référence de pyrite (PLV).

Tout d'abord, nous avons constaté qu'il est nécessaire d'accumuler un nombre de coups en  $^{34}\text{S}$  suffisamment élevé pour permettre une bonne statistique. En effet, lorsque cette condition n'est pas remplie, les pulses correspondant au soufre 34 sont mal définis ce qui va entraîner une erreur élevée lors de la détermination de l'intensité en  $^{34}\text{S}$ . Plus on augmente le nombre de scans, donc le nombre de coups accumulés, plus la forme des pulses sera précise. La Figure IV-41 met en évidence l'évolution de la forme du pic entre 17 et 100 scans cumulés. Le pic est très bruité après 17 scans, puis il devient de plus en plus défini au fur et à mesure que les scans sont accumulés. Pour cette acquisition, le spectre n'est plus bruité dès lors que 100 scans sont accumulés.

Il est donc nécessaire de déterminer quel est le nombre minimum de coups par pixel en  $^{34}\text{S}$  qui doit être respecté pour obtenir une statistique convenable pour les analyses en ToF-SIMS. Dans le cas de l'acquisition 24091408 présentée en Figure IV-41, 33 coups/pixels en  $^{34}\text{S}$  sont obtenus en accumulant les 100 premiers scans. Cela est cohérent avec l'étude réalisée par Fahey et al. (Fahey and Messenger, 2001) et qui propose une valeur minimum de 40 coups/pixel en  $^{34}\text{S}$  pour toutes les acquisitions. L'intensité en  $^{34}\text{S}$  est suivie directement via le logiciel tout au long de l'acquisition. Avant d'arrêter l'acquisition il est ainsi possible de vérifier que la condition des 40 coups/pixel en  $^{34}\text{S}$  est bien remplie.

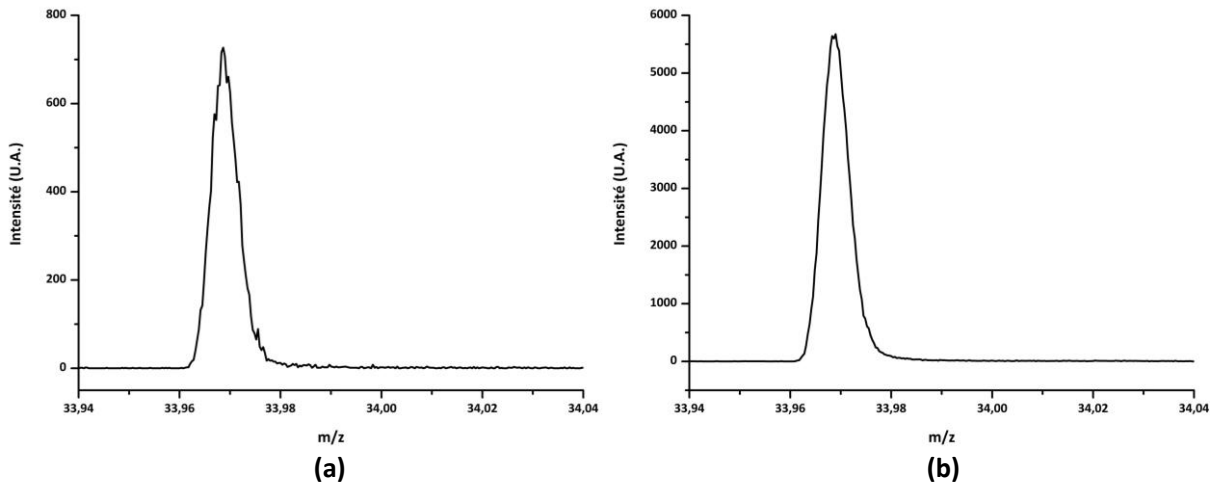
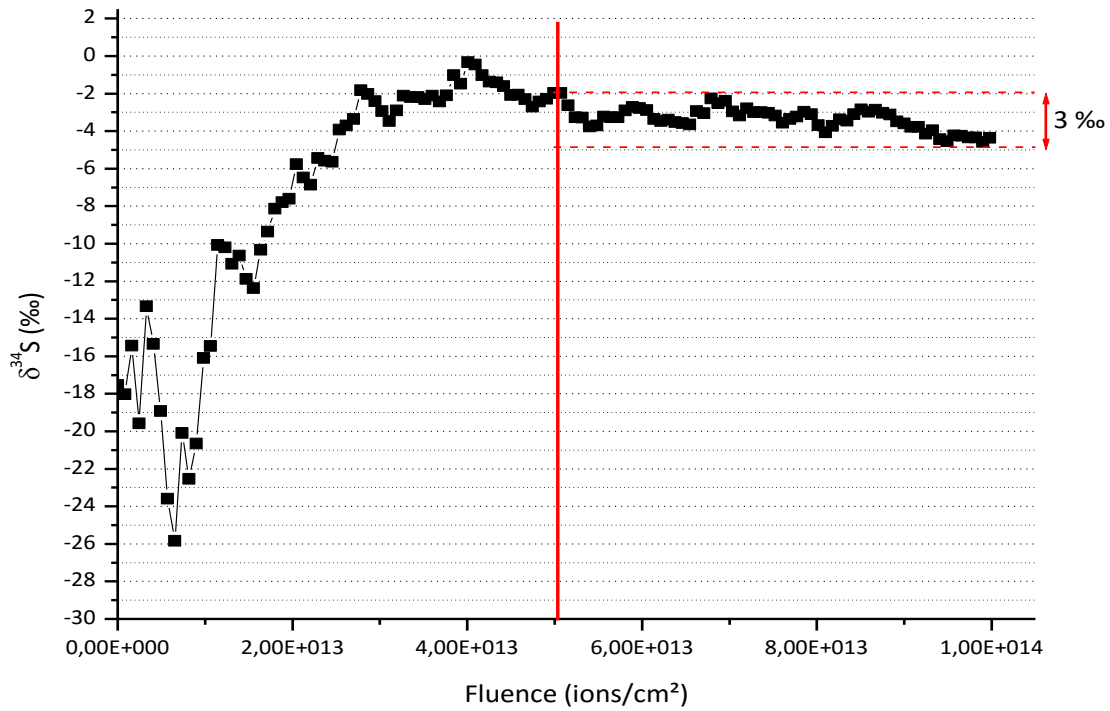
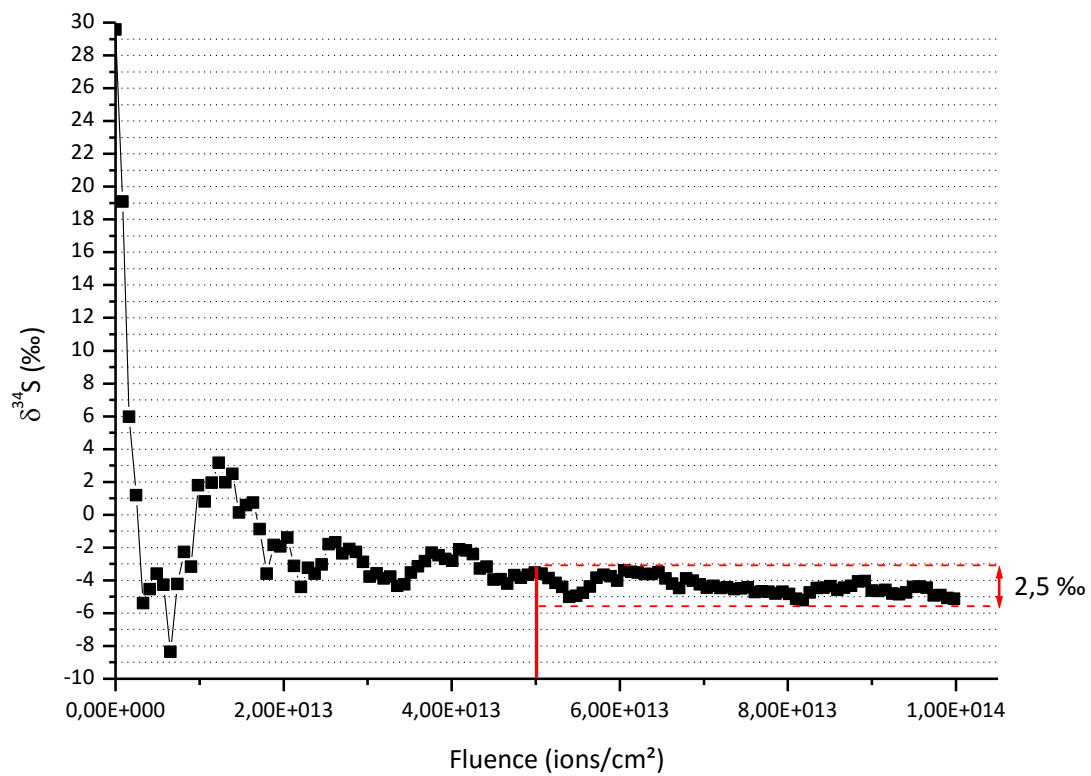


Figure IV-41 : acquisition 24091408 (PLV) accumulation sur : (a) 17 scans,  $I(^{34}\text{S}) = 26642$  coups, 2 coups/pixels en  $^{34}\text{S}$  ; (b) 100 scans,  $I(^{34}\text{S}) = 408313$  coups, 33 coups/pixels en soufre 34

Ce paramètre constitue un critère à prendre en compte pour déterminer une durée d'acquisition. Cependant, ce critère est nécessaire mais pas suffisant car 40 coups/pixels en  $^{34}\text{S}$  peuvent être atteints rapidement, sans que le rapport des intensités cumulées de  $^{34}\text{S}$  et  $^{32}\text{S}$  ne soit stabilisé. La Figure IV-42 (a) et (b) présentent l'évolution du rapport des intensités cumulées  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  en fonction de la dose surfacique, ou flux intégré de particules primaires surfacique (ions/cm<sup>2</sup>) pour deux acquisitions distinctes. Dans les cas présentés la stabilisation est atteinte à partir de  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> si nous considérons le signal stabilisé lorsque la variation de fractionnement isotopique  $\delta^{34}\text{S}$  devient inférieure à 3 ‰. Nous avons donc fixé à  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> la dose surfacique minimale à respecter pour que le rapport isotopique soit stabilisé. Tout comme l'intensité en  $^{34}\text{S}$ , il est possible de suivre l'évolution de la dose surfacique au cours de l'acquisition.



(a)



(b)

Figure IV-42 : évolution du fractionnement isotopique  $\delta^{34}\text{S}$  en fonction de la dose surfacique, échantillon PLV, ToF-SIMS mode burst, acquisition (a) 27041603 ; (b) 28041602



L'acquisition est donc arrêtée lorsque les deux conditions suivantes sont remplies : l'intensité en  $^{34}\text{S}$  atteint 40 coups/pixel et la dose surfacique atteint  $5 \times 10^{13}$  ions/cm $^2$ .

#### 2.1.3.4. Traitement des données

##### 2.1.3.4.1. Sélection des pics d'intérêts en mode burst

Les premières acquisitions sur l'échantillon de pyrite de référence nous ont permis de constater que les pulses associés à un ion n'ont pas tous la même intensité (Figure IV-43) à durée et courant d'émission identiques. Ces variations d'intensité entre les pulses peuvent être expliquées par la saturation du détecteur à la suite du premier pulse car le soufre a un rendement d'ionisation élevé. L'intervalle de temps entre deux pulses associés à un même ion serait trop court pour permettre au détecteur de totalement se régénérer. La mesure des intensités des pulses suivants comportent donc une erreur minorante sur l'intensité réelle de ceux-ci. Afin de pallier cette erreur, Desouza et al. (De Souza et al., 2005) suggèrent de ne prendre en compte que le premier pulse des fragments à fort rendement d'ionisation et de multiplier l'intensité associée par le nombre total de pulse (par exemple trois pulses dans l'exemple de la Figure IV-4) pour le calcul du rapport isotopique.

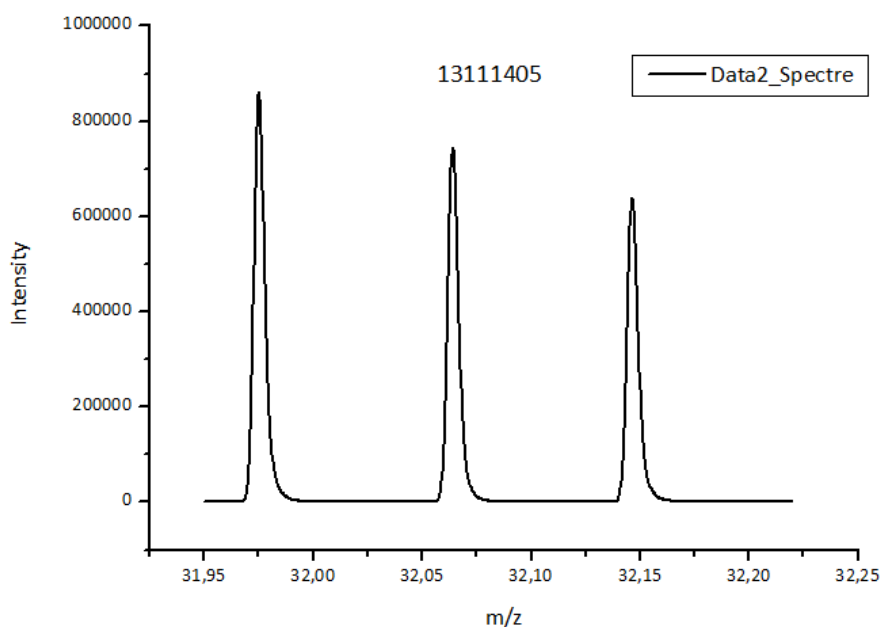


Figure IV-43 : ToF-SIMS mode burst, spectre de masse, zone  $^{32}\text{S}$  avec représentation de tous les pulses, échantillon PLV

Afin de valider cette approche nous avons calculé, pour une acquisition réalisée sur la PLV, la valeur de fractionnement isotopique obtenue en prenant en compte plusieurs configurations :

- soit tous les pulses du soufre 32 et du soufre 34 ;
- soit tous les pulses du soufre 34 mais seulement le premier pulse du soufre 32 (plus intense) ;
- soit le premier pulse du soufre 32 et du soufre 34.

Les résultats obtenus sont recensés dans le Tableau IV-6. Nous avons ainsi constaté que nous obtenons le fractionnement isotopique le plus proche de la valeur théorique obtenue en CF-IRMS dans le cas où nous ne prenons en compte que le premier pulse à la fois pour le  $^{32}\text{S}$  mais également pour le  $^{34}\text{S}$ .

Tableau IV-6 : fractionnements isotopiques obtenus sur la PLV en fonction du nombre de pulses pris en compte en  $^{32}\text{S}$  et  $^{34}\text{S}$

	Tous les pulses du $^{32}\text{S}$ et du $^{34}\text{S}$	Premier pulse du $^{32}\text{S}$ et tous les pulses du $^{34}\text{S}$	Premier pulse du $^{32}\text{S}$ et du $^{34}\text{S}$	Valeur obtenue en CF-IRMS
$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$	$23,6 \pm 1,5$	$22,8 \pm 1,8$	$10,8 \pm 2,2$	$-0,9 \pm 0,3$

**Ainsi, puisque le fort rendement d'ionisation du soufre sature temporairement le détecteur lors de l'acquisition, seules les intensités du premier pulse du  $^{32}\text{S}$  et du premier pulse du  $^{34}\text{S}$  sont pris en compte pour le calcul du rapport  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ .**

#### 2.1.3.4.2. Interférence des signaux de $^{32}\text{O}_2$ et de $^{32}\text{S}$

La résolution massique obtenue en mode burst,  $m/\Delta m \sim 5000$ , induit la présence d'un pic interférent de  $^{16}\text{O}_2$  avec le pic de  $^{32}\text{S}$  en cas de présence d'oxygène dans la zone analysée (Figure IV-44).

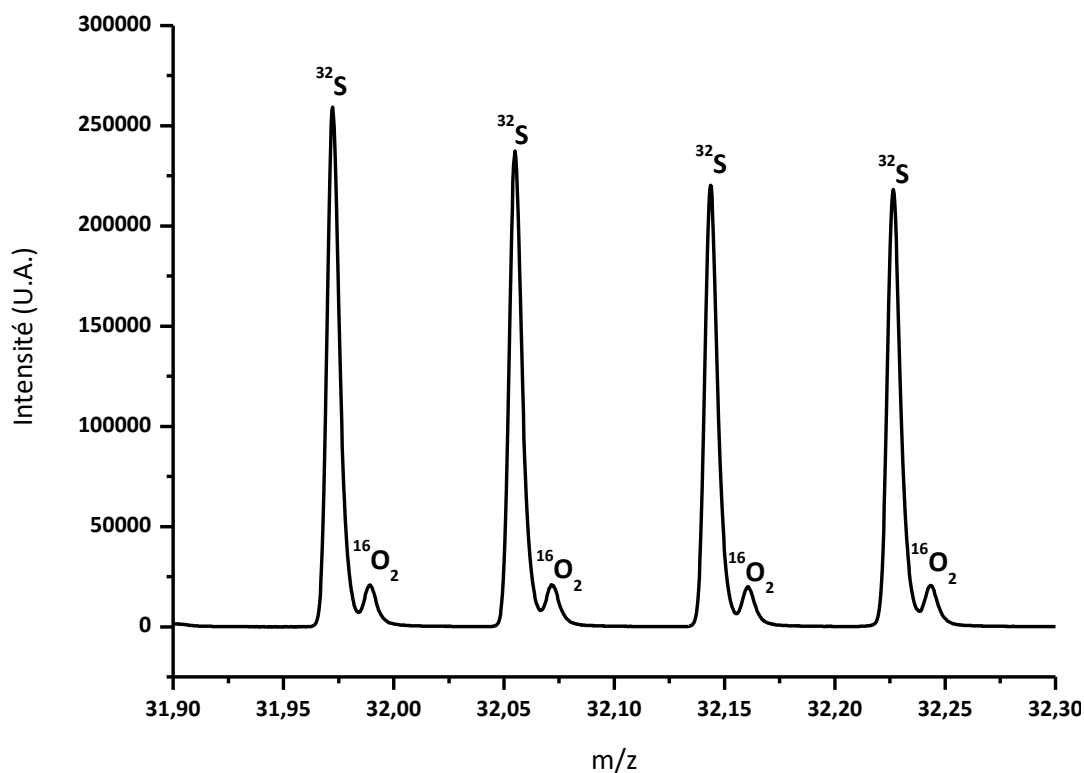


Figure IV-44 : échantillon GL12-140, section transverse, spectre de masse, zones  $^{32}\text{S}$  et  $^{16}\text{O}_2$ , ToF-SIMS mode burst

Afin d'éliminer la contribution du  $^{16}\text{O}_2$  au signal du  $^{32}\text{S}$ , trois cas doivent être distingués :

- cas 1 : Aucune phase comportant de l'oxygène n'est présente dans la zone d'acquisition.
- cas 2 : La zone d'analyse comprend des zones composées d'oxygène. Néanmoins certaines zones sont uniquement composées de sulfures de fer.
- cas 3 : Les sulfures de fer sont intrinsèquement mêlés à des phases composées d'oxygène.

#### Cas 1

Les acquisitions réalisées sur l'échantillon standard de pyrite relèvent de ce premier cas. L'obtention des intensités en  $^{34}\text{S}$  et  $^{32}\text{S}$  correspondant à l'ensemble de la zone d'acquisition est immédiate par le biais du logiciel constructeur ION-TOF®.

#### Cas 2

La grande majorité des acquisitions réalisées sur les systèmes réels relèvent de ce second cas. Afin d'éliminer toute contribution du dioxygène au signal du soufre 32, il suffit

alors de sélectionner sur l'image ionique les zones où le  $^{32}\text{S}^-$  est détecté puis de soustraire à cette sélection les zones où  $\text{O}^-$  est détecté. La sélection est effectuée en utilisant le pic d' $\text{O}^-$  car il est isolé et plus intense que celui de  $^{16}\text{O}_2^-$ . Il est donc plus facile de déterminer les zones contenant de l'oxygène à partir d' $\text{O}^-$  qu'à partir d' $^{16}\text{O}_2^-$ . D'autant plus que la surface correspondant à  $^{16}\text{O}_2^-$  est majorée du fait de l'interférence de ce pic avec le pic de  $^{32}\text{S}$ .

La zone finalement sélectionnée contient du soufre mais ne contient plus d'oxygène, donc, a fortiori, elle ne contient également plus de  $^{16}\text{O}_2$ . L'obtention des aires des pics  $^{34}\text{S}$  et  $^{32}\text{S}$  correspondant à la zone sélectionnée est alors immédiate par le biais du logiciel constructeur ION-TOF®.

### Cas 3

Le cas d'un mélange intrinsèque de sulfures de fer et de phases oxygénées peut être rencontré dans les systèmes réels. Dans notre étude, ce cas a concerné une seule acquisition.

Afin d'éliminer la contribution du dioxygène au pic du soufre 32, il a tout d'abord été envisagé, comme expliqué dans le cas 2, de sélectionner seulement une partie exempte d'oxygène au sein de la zone d'acquisition. Néanmoins la zone à sélectionner pour pouvoir éliminer complètement la contribution du dioxygène est extrêmement peu étendue (Figure IV-45). Or plus la zone sélectionnée est petite, plus les intensités en soufre 32 et en soufre 34 sont faibles. Par conséquent les pics, en particulier le pic du soufre 34, sont de moins en moins bien définis. Cela augmente donc l'erreur réalisée sur le fractionnement isotopique. Ainsi après sélection de la zone exempte d'oxygène de la Figure IV-45, l'erreur obtenue sur le fractionnement isotopique est de l'ordre de 12 ‰ (sans la contribution de l'erreur sur la calibration). Pour les acquisitions relevant du cas 1 ou 2 cette erreur est deux fois plus faible, de l'ordre de 5 ‰.

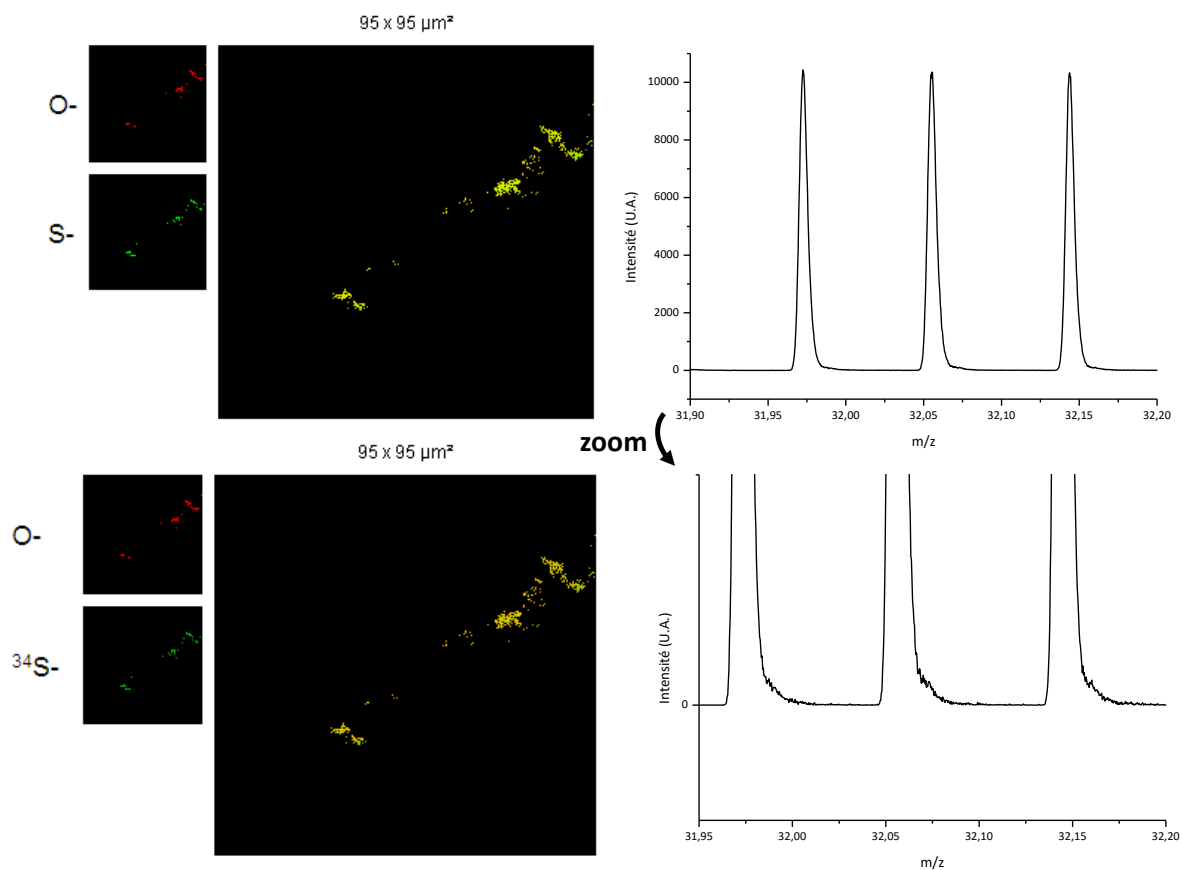


Figure IV-45 : section transverse du clou GL12-140, ToF-SIMS mode burst. Superposition des images ioniques du  $^{32}\text{S}^-$  et du  $^{16}\text{O}^-$  sur la ROI 2 et spectre de masse associé

Afin d'obtenir une valeur de fractionnement isotopique fiable et de limiter l'erreur réalisée sur la mesure, une décomposition des pics de masse correspondant aux contributions du  $^{16}\text{O}_2$  et du  $^{32}\text{S}$  est réalisée.

Pour cela nous employons le logiciel « Peakfit ». Plusieurs fonctions de la base « Peakfit » ont été testées sur un spectre obtenu sur le standard de pyrite (PLV). Sur cet échantillon, la pyrite n'est pas mélangée à des phases contenant de l'oxygène. Il n'y a donc pas de contribution du  $^{16}\text{O}_2$  dans le signal du  $^{32}\text{S}$ . Par conséquent, il est possible d'accéder à la forme réelle d'un pic et ainsi de déterminer la fonction la plus adaptée pour le modéliser.

Parmi les fonctions disponibles, c'est la fonction « EMG+GMG » (Exponentially Modified Gaussian + half-Gaussian Modified Gaussian) qui a été sélectionnée car elle permet de simuler chaque pulse de façon satisfaisante ( $r^2 > 0,999$ ) (Figure IV-46 (a)). Ainsi chacun des pics ( $^{32}\text{S}^-$ ,  $^{34}\text{S}^-$  et  $^{16}\text{O}_2^-$ ) a été décomposé par deux fonctions « EMG+GMG » distinctes (Figure IV-46 (b)). La modélisation mathématique de chaque pic par une fonction

« EMG+GMG » permet d'obtenir de façon bien distincte l'intensité cumulée  ${}^yI_{\text{exp,modélisation}}$  ( $y = {}^{32}\text{S}$ ,  ${}^{34}\text{S}$  ou  ${}^{16}\text{O}_2$ ) de chacun d'eux.

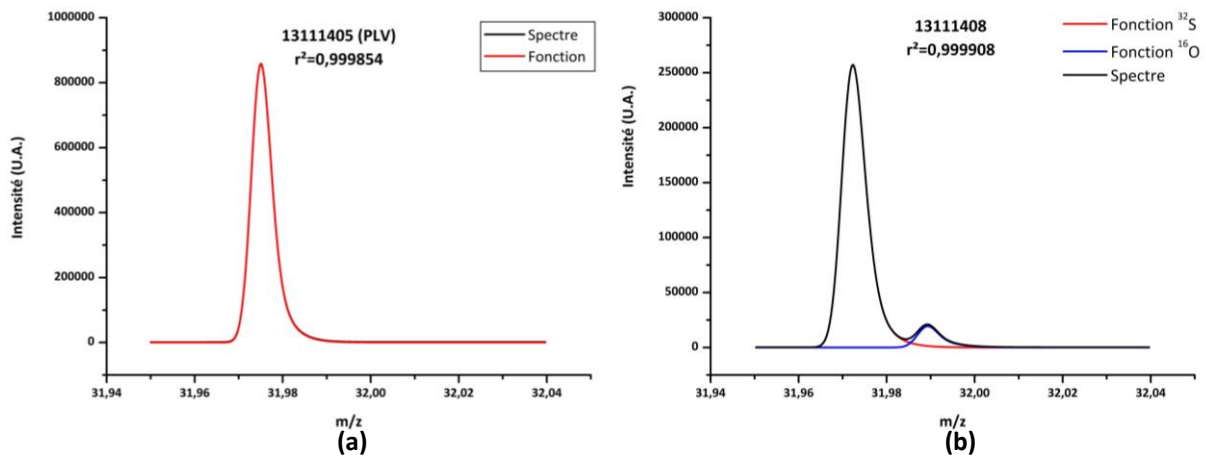


Figure IV-46 : ToF-SIMS mode burst, spectres de masse bruts, et décomposition Peakfit, fonction EMG+GMG, zone  ${}^{32}\text{S}$  et  ${}^{16}\text{O}_2$  : (a) Echantillon de pyrite (PLV) ; (b) Echantillon GL12-140

Les intensités cumulées correspondant au premier pulse du soufre 32 et au premier pulse du soufre 34, respectivement  ${}^{32}I_{\text{exp,modélisation}}$  et  ${}^{34}I_{\text{exp,modélisation}}$ , sont alors multipliées par le nombre de pulse :

$${}^yI'_{\text{exp}} = n \times {}^yI_{\text{exp,modélisation}} \quad (47)$$

avec  $y = {}^{32}\text{S}$  ou  ${}^{34}\text{S}$  et  $n =$  nombre de pulses

#### 2.1.3.4.3. Correction de l'intensité

Enfin, le détecteur utilisé est un multiplicateur d'électrons. Ce type de détecteur ne peut compter qu'un ion à la fois. L'intervalle de temps minimal qui doit séparer l'arrivée de deux ions sur ce détecteur est de l'ordre de 10 ns ce qui correspond approximativement à une différence de  $m/z$  de 0,08 entre ces deux ions. Par conséquent si plusieurs ions arrivent simultanément sur le détecteur, l'intensité mesurée est inférieure à l'intensité réelle. Une correction de type Poisson permet de corriger cette erreur (Stephan et al., 1994) :

$$I_{yS_{\text{corr}}} = -N * \ln\left(1 - \frac{{}^yI_{\text{exp}}}{N}\right) \quad (48)$$

avec  $N = \text{Nb pixel} * \text{Nb scans par cycle} * \text{Nb cycle} =$  nombre de coup total  
et  $y = {}^{32}\text{S}$  ou  ${}^{34}\text{S}$ .

Lorsque les intensités en soufre 34 et en soufre 32 sont déterminées directement par le logiciel constructeur ION-TOF®, une correction semblable à la correction de Poisson est appliquée automatiquement par le logiciel. En revanche lorsque les pics sont décomposés à l'aide de Peakfit (cas 3), après avoir déterminé les intensités  ${}^yI_{\text{exp}}$  il est nécessaire de calculer les intensités corrigées en appliquant la formule de Poisson présentée ci-avant.

#### 2.1.3.5. Effet de matrice

La littérature met en évidence **l'existence d'un effet de matrice sur les fractionnements isotopiques mesurés** (Eiler et al., 1997; Hauri et al., 2002; Ickert and Stern, 2013; Riciputi and Greenwood, 1998; Riciputi et al., 1998; Slodzian et al., 1980).

Or les échantillons étudiés ici ont une composition complexe. Les zones d'intérêt sont des liserés de sulfures de fer intrinsèquement mêlés à des carbonates de fer. Il est donc nécessaire de tester la possibilité qu'il se produise un effet de matrice lors de l'analyse de ces échantillons.

Pour cela trois zones mixtes sulfures/carbonates de fer du clou archéologique GL1299 ont été analysées. La localisation de ces zones au sein du clou est précisée Figure IV-47. Les liserés présents dans ces zones sont composés d'un mélange de mackinawite cristalline et de greigite. Ils mesurent entre quelques micromètres et une trentaine de micromètres d'épaisseur.

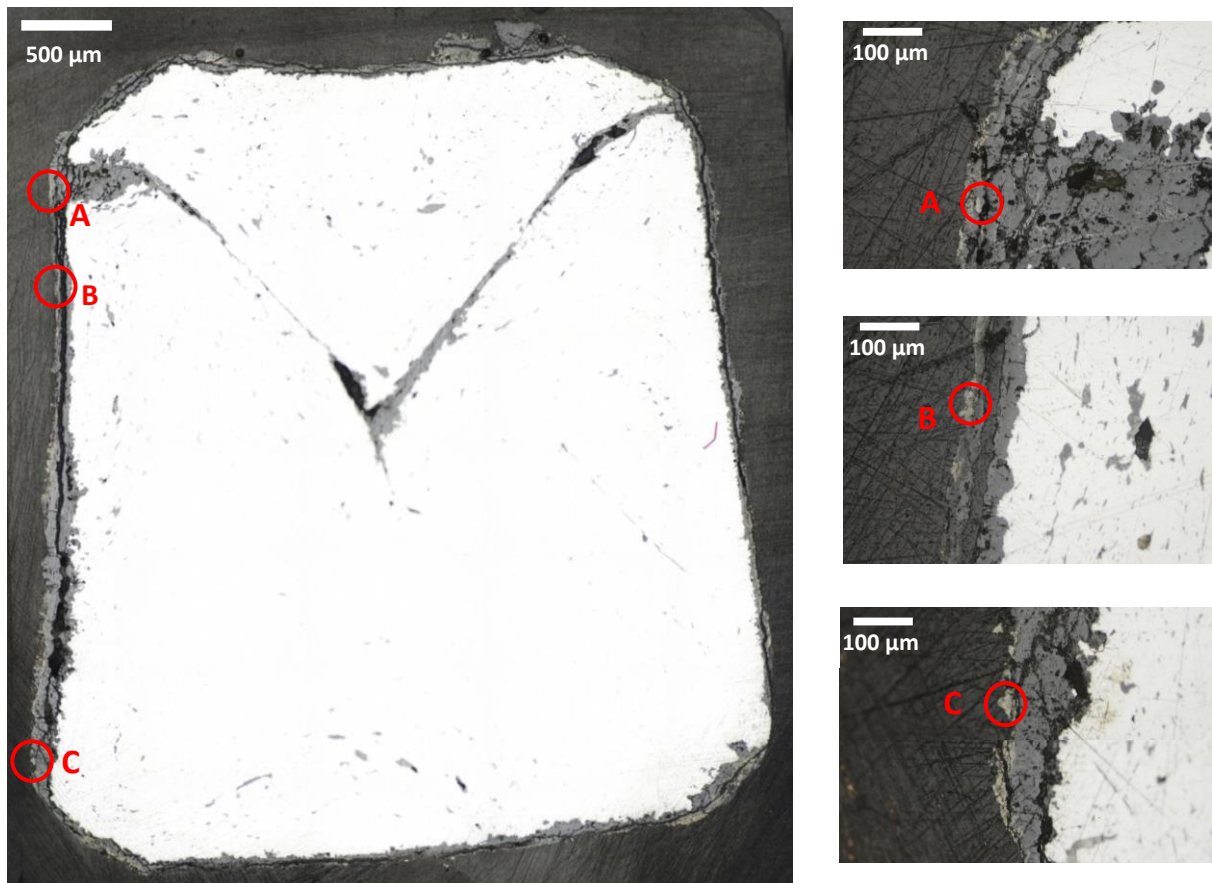


Figure IV-47 : micrographies optiques du clou archéologique GL1299. Localisation des zones mixtes sulfures de fer/carbonates A, B et C investiguées dans le cadre de l'étude sur l'effet de matrice.

La composition isotopique de ces zones a été préalablement déterminée par nanoSIMS. Comme en ToF-SIMS, il existe un effet de matrice en nanoSIMS. Néanmoins, Riciputi et al. (Riciputi et al., 1998) ont montré une variation de l'effet de matrice en fonction du type de faisceau d'ions primaires utilisé. Notamment l'effet de matrice constaté lors de l'utilisation d'un faisceau d'ions primaires  $Cs^+$  pour les analyses de fractionnements isotopique du soufre ne serait que de quelques pour mille. Or, contrairement aux analyses réalisées en ToF-SIMS pour lesquelles nous avons utilisé un faisceau d'ions primaires  $Bi^+$  pour lequel les effets de matrice peuvent être plus important, c'est un faisceau d'ions primaires  $Cs^+$  qui a été utilisé lors des analyses effectuées en nanoSIMS. **Par conséquent, nous pouvons supposer que plus les valeurs obtenues en ToF-SIMS seront proches de celles trouvées en nanoSIMS, plus elles seront exactes.**

Les résultats des analyses réalisées en ToF-SIMS et en nanoSIMS sont présentés dans le Tableau IV-7 et la Figure IV-48.



Tableau IV-7 : fractionnements isotopiques obtenus sur les zones A, B et C en ToF-SIMS avec une calibration sur la PLV et en nanoSIMS

	ToF-SIMS Calibration sur la PLV	nanoSIMS
A	$27,0 \pm 5,4$	$3,9 \pm 10,6$
B	$31,9 \pm 6,2$	$-3,9 \pm 10,8$
C	$-0,9 \pm 2,8$	$-21,4 \pm 7,8$

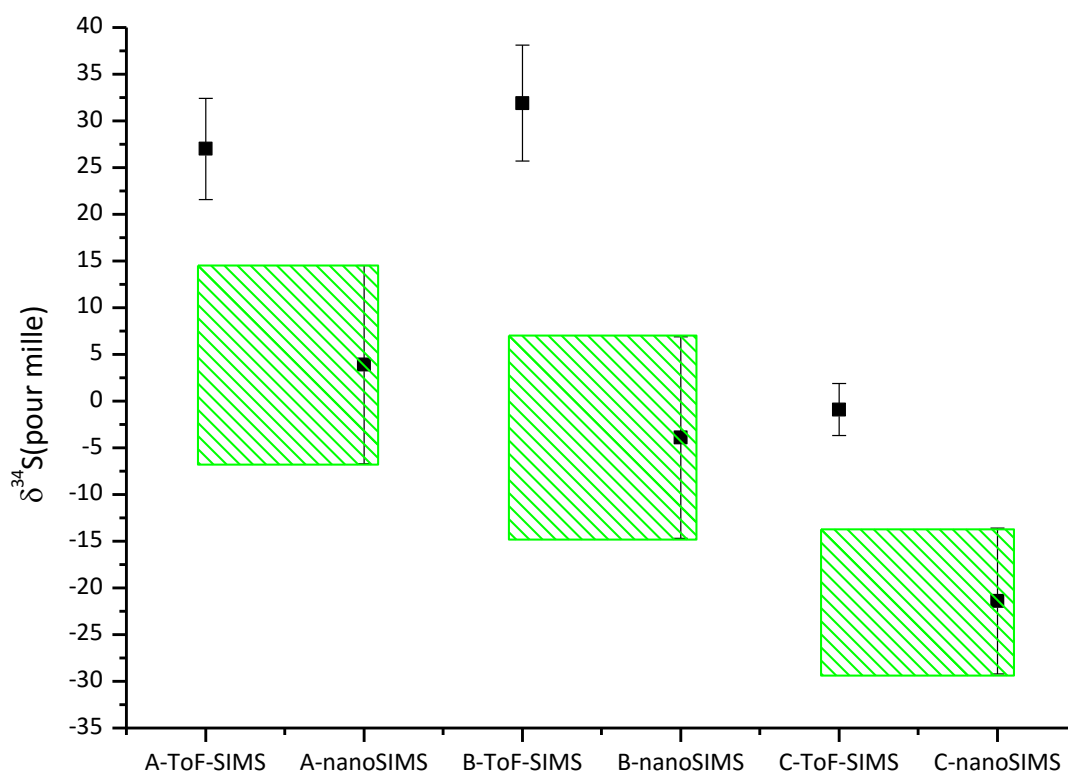


Figure IV-48 : fractionnements isotopiques obtenus sur les zones A, B et C en ToF-SIMS avec une calibration sur la PLV et en nanoSIMS. Pour chaque zone, le rectangle vert correspond à la gamme de fractionnement isotopique obtenue en nanoSIMS.

Nous remarquons tout d'abord que l'erreur réalisée en ToF-SIMS est plus faible que l'erreur réalisée en nanoSIMS. Par conséquent, les résultats des analyses en ToF-SIMS sont plus précis qu'en nanoSIMS.

En revanche, nous observons que pour aucune des zones considérées il n'y a de recouvrement entre la gamme de fractionnement résultant des analyses ToF-SIMS et la

gamme de fractionnement des analyses nanoSIMS. Par conséquent, les valeurs de fractionnement isotopique obtenues en ToF-SIMS en effectuant une calibration sur la PLV ne convergent pas avec celles obtenues en nanoSIMS.

Ainsi les analyses réalisées en ToF-SIMS aboutissent à des **valeurs précises mais non exactes** (Figure IV-52) ce qui correspond à une erreur de type systématique. **L'existence d'un effet de matrice est donc fortement suspectée.**

L'échantillon standard utilisé jusqu'à présent pour la calibration est une phase pure de pyrite (PLV). Afin de prendre en compte cet effet de matrice il faudrait utiliser, à la place de la PLV, un échantillon standard de matrice semblable à celle des échantillons analysés. Dans cette étude, il faudrait donc utiliser un échantillon standard composé d'un mélange de carbonates et de sulfures de fer. En outre la composition isotopique du soufre devrait être homogène. Cet échantillon pourrait être synthétisé en conditions abiotiques. Il suffirait alors de tester l'homogénéité de la composition isotopique du soufre sur l'ensemble de l'échantillon en nanoSIMS puis de prélever une partie de l'échantillon pour déterminer sa composition isotopique absolue en CF-IRMS. Le reste de l'échantillon pourrait alors être utilisé comme standard de calibration pour les analyses en ToF-SIMS. Néanmoins, l'instabilité des phases de sulfures de fer de synthèse vis-à-vis de l'oxygène compromet à l'heure actuelle l'utilisation d'un échantillon de synthèse comme standard de calibration.

Afin de pallier ce problème d'effet de matrice, l'approche que nous proposons est l'utilisation d'une « zone standard » au sein même d'un échantillon du corpus expérimental. En effet, les échantillons analysés dans cette étude fournissent de nombreux liserés de sulfures de fer compris dans une matrice de carbonate. L'analyse préalable de cette « zone standard » par nanoSIMS permettrait d'obtenir le fractionnement isotopique théorique de cette zone et ainsi de rendre possible l'utilisation de cette zone comme « standard de calibration ».

Afin de tester la validité de cette approche, pour chacune des zones d'intérêt du clou GL1299 (zones A, B et C) les valeurs obtenues en nanoSIMS ont été comparées aux résultats obtenus par ToF-SIMS en réalisant trois calibrations différentes : une calibration sur chacune des deux autres zones du clou GL1299, ou une calibration sur la moyenne pondérée des deux valeurs obtenues en calibrant sur les deux autres zones mixtes du clou GL1299.

L'ensemble des résultats de ces analyses est présenté dans le Tableau IV-8 ainsi que sur les Figure IV-49, Figure IV-50 et Figure IV-51.

Tableau IV-8 : fractionnements isotopiques obtenus sur les zones A, B et C : en ToF-SIMS avec une calibration sur la zone A, B ou C ; en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur 2 des 3 zones étudiées ; et en nanoSIMS.

	Calibré sur la zone A	Calibré sur la zone B	Calibré sur la zone C	Moyenne pondérée	nanoSIMS
A		$-8,6 \pm 12,2$	$5,9 \pm 9,4$	$0,5 \pm 7,4$	$3,9 \pm 10,6$
B	$8,7 \pm 12,2$		$10,7 \pm 9,8$	$9,9 \pm 7,6$	$-3,9 \pm 10,8$
C	$-23,4 \pm 10,8$	$-35,6 \pm 11,2$		$-29,3 \pm 7,8$	$-21,4 \pm 7,8$

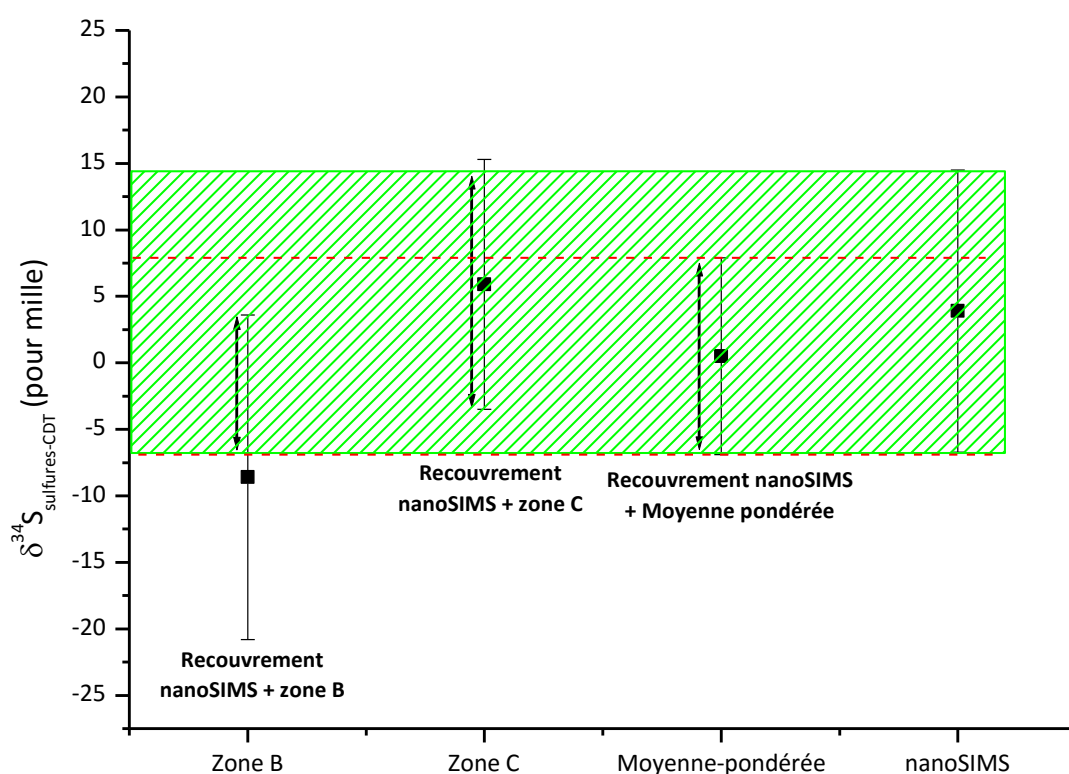


Figure IV-49 : fractionnements isotopiques obtenus sur la zone A : en ToF-SIMS avec une calibration sur la zone B ou C ; en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones B et C ; et en nanoSIMS. Le rectangle vert correspond à la gamme de fractionnement isotopique obtenue en nanoSIMS sur la zone A. Les pointillés rouges délimitent la gamme de fractionnement isotopique obtenue en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones B et C. Pour chacune des gammes de fractionnements isotopiques obtenues en ToF-SIMS, les doubles flèches symbolisent le recouvrement avec la gamme de fractionnements isotopiques obtenues en nanoSIMS.

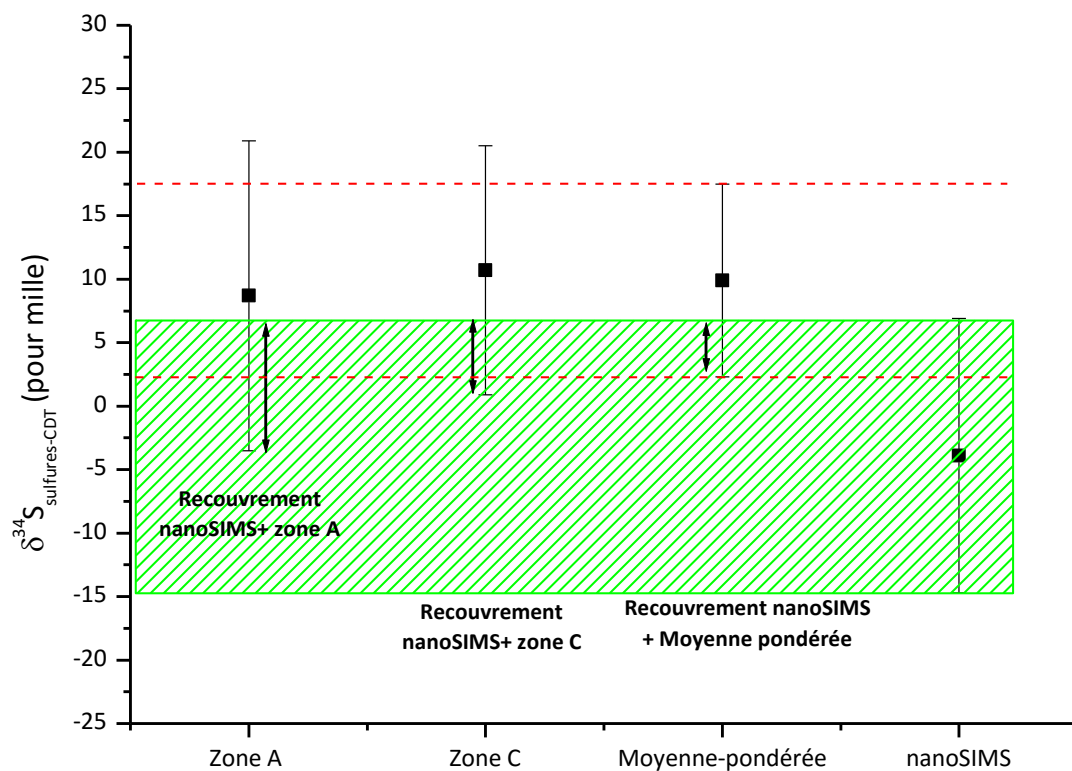


Figure IV-50 : fractionnements isotopiques obtenus sur les zones B : en ToF-SIMS avec une calibration sur la zone A ou C ; en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones A et C ; et en nanoSIMS. Le rectangle vert correspond à la gamme de fractionnement isotopique obtenue en nanoSIMS sur la zone B. Les pointillés rouges délimitent la gamme de fractionnement isotopique obtenue en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones A et C. Pour chacune des gammes de fractionnements isotopiques obtenues en ToF-SIMS, les doubles flèches symbolisent le recouvrement avec la gamme de fractionnements isotopiques obtenues en nanoSIMS.

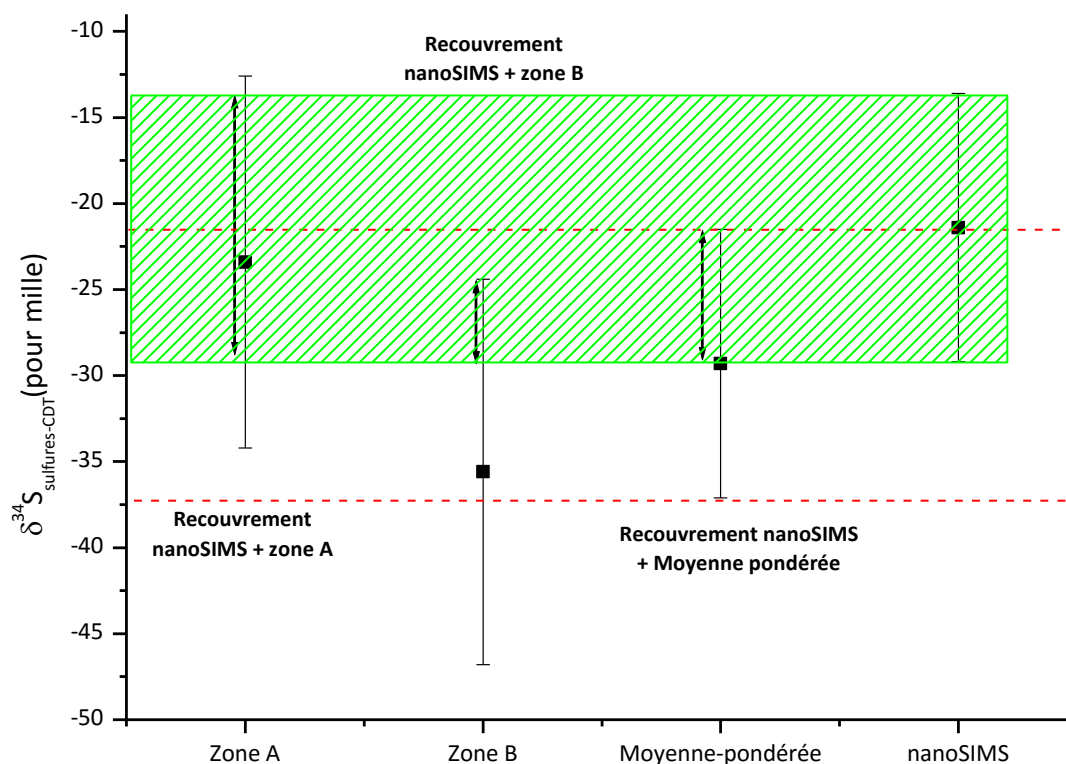


Figure IV-51 : fractionnements isotopiques obtenus sur la zone C : en ToF-SIMS avec une calibration sur la zone A ou B ; en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones A et B ; et en nanoSIMS. Le rectangle vert correspond à la gamme de fractionnement isotopique obtenue en nanoSIMS sur la zone C. Les pointillés rouges délimitent la gamme de fractionnement isotopique obtenue en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones A et B. Pour chacune des gammes de fractionnements isotopiques obtenues en ToF-SIMS, les doubles flèches symbolisent le recouvrement avec la gamme de fractionnements isotopiques obtenues en nanoSIMS.

Quelle que soit la zone étudiée (A,B ou C), nous obtenons toujours un recouvrement des gammes de fractionnement résultant des calibrations sur les deux autres zones mixtes du clou GL1299 et les gammes de fractionnement obtenues en nanoSIMS (Figure IV-49, Figure IV-50 et Figure IV-51). De même, nous obtenons toujours un recouvrement des gammes de fractionnement obtenues en nanoSIMS et des gammes de fractionnement déterminées en calculant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les deux autres zones mixtes (Figure IV-49, Figure IV-50 et Figure IV-51). Par conséquent, lorsque la calibration est effectuée **sur des zones mixtes sulfures/carbonates** préalablement analysées en nanoSIMS, les valeurs de fractionnements isotopiques obtenues **convergent**.

Par ailleurs, il est notable que les valeurs de fractionnement isotopique obtenues en effectuant la calibration sur des zones mixtes sulfures/carbonates sont déterminées avec une

erreur plus importante ( $9,4 \text{ ‰} < \text{erreur} < 12,2 \text{ ‰}$ ) (Tableau IV-8) que dans le cas des valeurs de fractionnement isotopique obtenues en effectuant la calibration sur la PLV ( $2,8 \text{ ‰} < \text{erreur} < 6,2 \text{ ‰}$ )(Tableau IV-8). En effet, les valeurs de fractionnement isotopique des zones A, B et C utilisées pour la calibration ne sont pas des valeurs théoriques, comme ceci est le cas pour la PLV, mais des valeurs expérimentales déjà entachées d'une erreur. L'erreur finale prend donc en compte à la fois l'erreur effectuée en ToF-SIMS sur la zone mixte étudiée mais également l'erreur effectuée en nanoSIMS sur la zone mixte servant à la calibration. Les valeurs obtenues en calibrant **sur une zone mixte** sont donc **exactes mais non précises** (Figure IV-52).

L'utilisation de la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones mixtes permet de diminuer l'incertitude sur la valeur du fractionnement ( $7,4 \text{ ‰} < \text{erreur} < 7,8 \text{ ‰}$ ) (Tableau IV-8). Malgré la diminution des gammes de fractionnement couvertes, nous obtenons toujours un recoupement avec les gammes de fractionnement obtenues en nanoSIMS. Par conséquent, l'utilisation de la **moyenne pondérée** des valeurs obtenues en calibrant sur les zones mixtes permet d'obtenir des valeurs de fractionnement isotopique **exactes et plus précises** qu'avec la calibration sur une seule zone mixte.

**Ainsi en l'absence d'autres solutions il est préférable de considérer les valeurs de fractionnement obtenues en réalisant la moyenne pondérée des valeurs déterminées en calibrant sur des zones mixtes sulfures/carbonates.** En outre, plus le nombre de calibration sur des zones mixtes différentes sera élevé plus les valeurs obtenues en utilisant la moyenne pondérée seront précises.

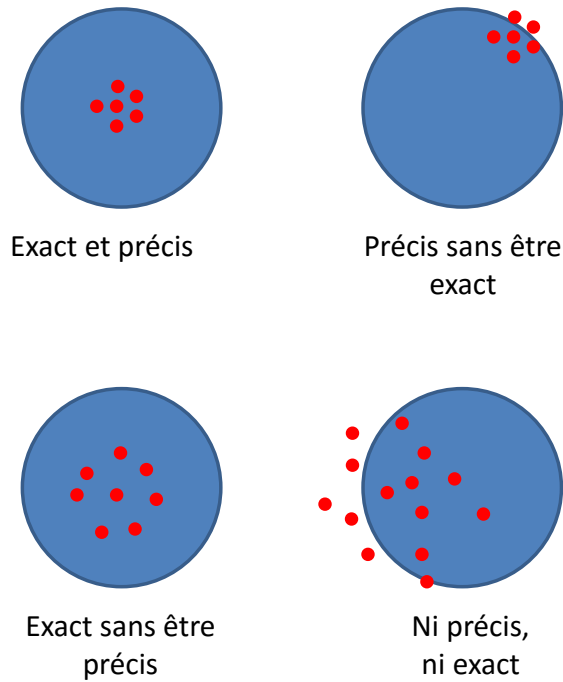


Figure IV-52 : schéma représentant les différents couples {précision et exactitude des mesures} possibles.

## 2.2. Résultats des analyses isotopiques

La partie précédente a permis de mettre en place un protocole d'analyse isotopique en nanoSIMS et en ToF-SIMS mode burst conduisant à des valeurs de fractionnements isotopiques fiables. La partie ci-après est consacrée aux résultats des analyses isotopiques réalisées sur les systèmes modèles et réels étudiés au cours de ces travaux de thèse.

### 2.2.1. Systèmes modèles

Les systèmes modèles sont des coupons exposés à des conditions corrosives en milieu carbonaté anoxique en absence (expériences abiotiques) ou en présence (expérience biotique) de la souche bactérienne *Desulfotomaculum aquiferis* S105.

#### 2.2.1.1. Expériences abiotiques

Trois types d'expériences de corrosion en conditions abiotiques carbonatée ont été menés :

- Des expériences abiotiques dans une solution carbonatée anoxique simple, c'est-à-dire composée uniquement de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puis

également de Na<sub>2</sub>S après le premier mois de corrosion : ALDS1 – 1 mois ; ALDS2 - 2 mois ; ALDS3 – 4 mois ; ALDS4 – 7 mois ; ALDS5 - 9 mois ; ALDS6 – 11 mois. Ces coupons sont appelés « coupons abiotiques simplifiés ».

- Des expériences de corrosion abiotiques dans le milieu de culture Bs105 sur de courtes durées : BCDS1T – 3 jours ; BCDS2T – 7 jours ; BCDS3T 3 semaines ; BCDS4T – 6 semaines ; BCDS5T – 14 semaines. Ces coupons sont appelés « coupons témoins court terme ».

- Des expériences de corrosion abiotique dans le milieu de culture Bs105 sur de longues durées : BLDS1T – 1 mois ; BLDS2T – 2 mois ; BLDS3T – 4 mois ; BLDS4T – 6 mois ; BLDS5T – 8 mois ; BLDS6T – 10 mois. Ces coupons sont appelés « coupons témoins long terme ».

Pour chacune de ces expériences, un prélèvement de solution a été effectué à chaque échéance de corrosion définie. Les sulfates dissous ont alors été extrait sous forme de sulfates de baryum selon le protocole détaillé en partie III.2.1.4. A chaque échéance est donc associé un échantillon de poudre de sulfates de baryum qui est ensuite analysé par CF-IRMS pour en déterminer sa composition isotopique.

Nous remarquons que, toutes expériences abiotiques confondues, les fractionnements isotopiques des sulfates par rapport à la V-CDT s'étendent sur une gamme étroite d'environ 6 ‰ (Figure IV-53). En effet les valeurs obtenues sont comprises entre :  $-5,44 \pm 0,33$  ‰ et  $0,25 \pm 0,33$  ‰ (Tableau IV-9). Comme attendu dans le cas abiotique, **aucune tendance de déplétion ou d'enrichissement des sulfates en soufre 34 au cours du processus de corrosion ne se dégage des valeurs obtenues.**

Dans le cas des coupons « témoins court et long termes » (BCDSiT avec  $i = 2, 3, 4$  ou  $5$  ; BLDSiT avec  $i = 1, 2, 3, 4, 5$  ou  $6$ ), à l'exception du coupon BCDS1T pour lequel a été observé une contamination bactérienne, la formation de sulfures de fer n'a pas été observée. En revanche la formation de sulfures de fer a été constatée sur les coupons « abiotiques simplifiés ». Parallèlement aux analyses des sulfates en solution, des analyses en nanoSIMS ont donc été effectuées sur les coupons « abiotiques simplifiés » (ALDSi avec  $i = 1, 2, 3, 4, 5$  ou  $6$ ) pour déterminer la composition isotopique à l'échelle locale des sulfures de fer formés. Les fractionnements isotopiques du soufre dans les sulfures par rapport aux sulfates de la solution sont compris entre  $5,1 \pm 6,2$  ‰ et  $14,4 \pm 5,7$  ‰ (Tableau IV-10). **La variation de fractionnements isotopiques observée dans le cas abiotique est donc inférieure à 10 ‰.**



**En outre, il n'y a pas de corrélation entre les valeurs de fractionnements isotopiques obtenues et la durée de corrosion subie par les coupons (Figure IV-54).**

#### **2.2.1.2. Expériences biotiques**

Deux types d'expériences biotiques ont été menés dans le milieu de culture Bs105 en présence de la souche bactérienne *Desulfotomaculum aquiferis* S105 :

- Des expériences courtes durées : BCDS1I – 3 jours ; BCDS2I – 7 jours ; BCDS3I – 3 semaines ; BCDS4I – 6 semaines ; BCDS5I – 14 semaines. Ces coupons sont appelés « coupons biotiques court terme ».
- Des expériences longues durées : BLDS1I – 1 mois ; BLDS2I – 2 mois ; BLDS3I – 4 mois ; BLDS4I – 6 mois ; BLDS5I – 8 mois ; BLDS6I – 10 mois. Ces coupons sont appelés « coupons biotiques long terme ».

Comme pour les expériences abiotiques, un prélèvement de solution a été effectué en fin de chaque échéance de corrosion. Les sulfates dissous ont alors été extraits sous forme de sulfates de baryum selon le protocole détaillé partie III.2.1.4. puis analysés par CF-IRMS. Ainsi à chaque échéance est attribuée une valeur de fractionnement.

La gamme de fractionnement isotopique des sulfates par rapport à la V-CDT s'étend sur environ 5 ‰ (Figure IV-53). En effet les valeurs obtenues sont comprises entre :  $-2,35 \pm 0,33$  ‰ et  $2,40 \pm 0,33$  ‰ (Tableau IV-9). **Les variations de fractionnements isotopiques du soufre observées au sein des sulfates dissous dans le cas des coupons biotiques courtes et longues durées sont donc du même ordre de grandeur que les variations observées dans le cas des expériences abiotiques.** En outre, aucune tendance de déplétion ou d'enrichissement en soufre  $^{34}$  au cours du processus de corrosion ne se dégage des valeurs obtenues. Un enrichissement en soufre  $^{34}$  des sulfates dissous était attendu dans le cas d'une utilisation privilégiée des  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  par rapport aux  $^{34}\text{SO}_4^{2-}$  par les bactéries. Néanmoins, les sulfates sont présents en excès dans le milieu d'immersion des coupons :  $[\text{SO}_4^{2-}] = 3$  g/l. Par conséquent, nous pouvons supposer qu'une variation de la concentration en  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  est possible mais resterait négligeable par rapport à la concentration totale en sulfates. **L'excès de sulfates dans le milieu de culture pourrait donc expliquer l'obtention de compositions isotopiques du soufre semblables au sein des sulfates des expériences biotiques et abiotiques.**

Parallèlement aux analyses isotopiques réalisées sur les sulfates dissous, des analyses en nanoSIMS ont été effectuées sur les coupons « biotiques court terme » (BCDSi avec  $i = 1, 2, 3, 4, 5$  ou  $6$ ) et « biotiques long terme » (BLDSi avec  $i = 1, 2, 3, 4, 5$  ou  $6$ ) pour déterminer la composition isotopique à l'échelle locale des sulfures de fer formés. Comme pour les coupons abiotiques, **il n'y a pas de corrélation entre les valeurs de fractionnements isotopiques obtenues et la durée de corrosion subie par les coupons** (Figure IV-54). Néanmoins **les sulfures de fer formés dans les expériences biotiques sont tous déplétés en soufre 34 par rapport aux sulfures de fer formés dans les expériences abiotiques**. La variation de fractionnement isotopique observée entre les coupons abiotiques et les coupons biotiques est comprise entre 12 ‰ et 44 ‰ (Figure IV-54). **Les sulfures de fer formés lors des expériences biotiques sont également déplétés en soufre 34 par rapport aux sulfates dissous**. En effet, les fractionnements isotopiques du soufre au sein des sulfures biotiques par rapport aux sulfates sont compris entre  $-29,3 \pm 6,5$  ‰ et  $-7,2 \pm 6,4$  ‰ (Tableau IV-10).

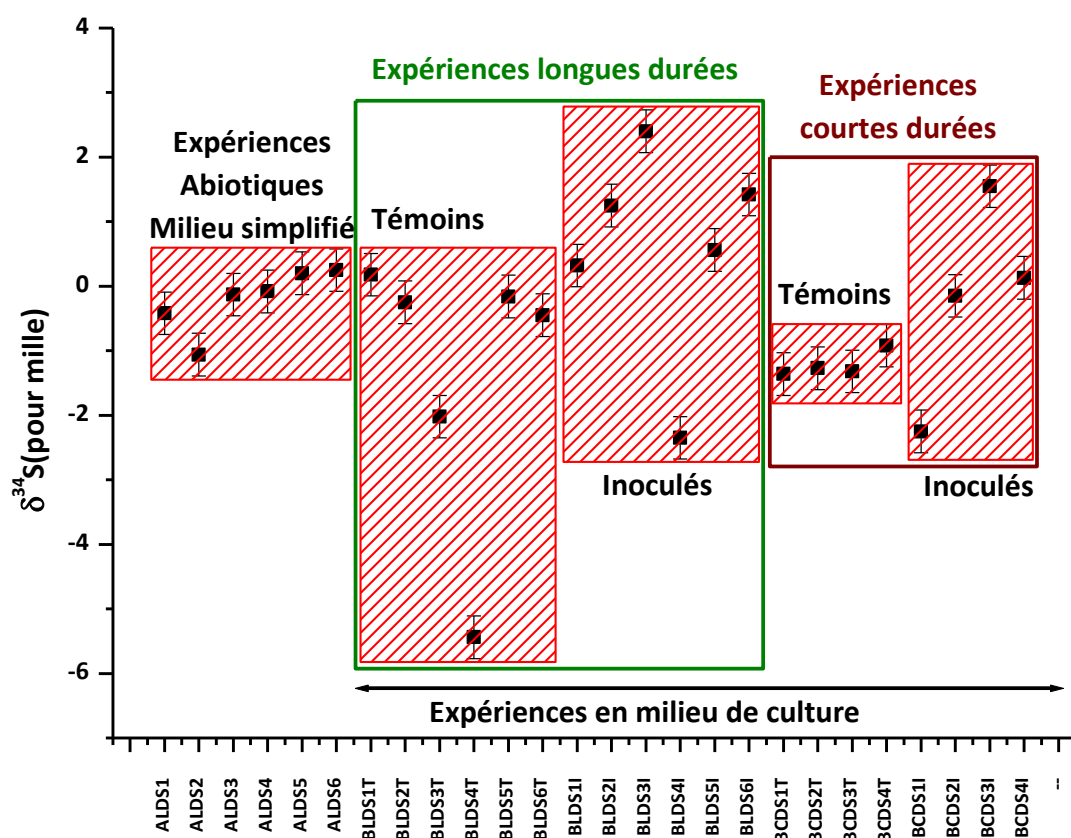


Figure IV-53 : fractionnements isotopiques du soufre au sein des sulfates par rapport à la V-CDT. ALDS1 - 1 mois ; ALDS2 - 2 mois ; ALDS3 - 4 mois ; ALDS4 - 7 mois ; ALDS5 - 9 mois ; ALDS6 - 11 mois ; BLDS1(T ou I) - 1 mois ; BLDS2(T ou I) - 2 mois ; BLDS3(T ou I) - 4 mois ; BLDS4(T ou I) - 6 mois ; BLDS5(T ou I) - 8 mois ; BLDS6(T ou I) - 10 mois ; BCDS1(T ou I) - 3 jours ; BCDS2(T ou I) - 7 jours ; BCDS3(T ou I) 3 semaines ; BCDS4(T ou I) - 6 semaines ; BCDS5(T ou I) - 14 semaines

Tableau IV-9 : fractionnements isotopique du soufre au sein des sulfates par rapport à la V-CDT. ALDS1 - 1 mois ; ALDS2 - 2 mois ; ALDS3 - 4 mois ; ALDS4 - 7 mois ; ALDS5 - 9 mois ; ALDS6 - 11 mois ; BLDS1(T ou I) - 1 mois ; BLDS2(T ou I) - 2 mois ; BLDS3(T ou I) - 4 mois ; BLDS4(T ou I) - 6 mois ; BLDS5(T ou I) - 8 mois ; BLDS6(T ou I) - 10 mois ; BCDS1(T ou I) - 3 jours ; BCDS2(T ou I) - 7 jours ; BCDS3(T ou I) 3 semaines ; BCDS4(T ou I) - 6 semaines ; BCDS5(T ou I) - 14 semaines

Coupons	ALDS1	ALDS2	ALDS3	ALDS4	ALDS5	ALDS6
$\delta^{34}\text{S}$ sulfates- VCDT(‰)	-0,42±0,33	-1,06±0,33	-0,13±0,33	-0,08±0,33	0,2±0,33	0,25±0,33
Coupons	BLDS1T	BLDS2T	BLDS3T	BLDS4T	BLDS5T	BLDS6T
$\delta^{34}\text{S}$ sulfates- VCDT(‰)	0,18±0,33	-0,25±0,33	-2,02±0,33	-5,44±0,33	-0,16±0,33	-0,45±0,33
Coupons	BLDS1I	BLDS2I	BLDS3I	BLDS4I	BLDS5I	BLDS6I
$\delta^{34}\text{S}$ sulfates- VCDT(‰)	0,32±0,33	1,25±0,33	2,4±0,33	-2,35±0,33	0,56±0,33	1,42±0,33
Coupons	BCDS1T	BCDS2T	BCDS3T	BCDS4T		
$\delta^{34}\text{S}$ sulfates- VCDT(‰)	-1,36±0,33	-1,27±0,33	-1,32±0,33	-0,92±0,33		
Coupons	BCDS1I	BCDS2I	BCDS3I	BCDS4I		
$\delta^{34}\text{S}$ sulfates- VCDT(‰)	-2,25±0,33	-0,15±0,33	1,55±0,33	0,13±0,33		

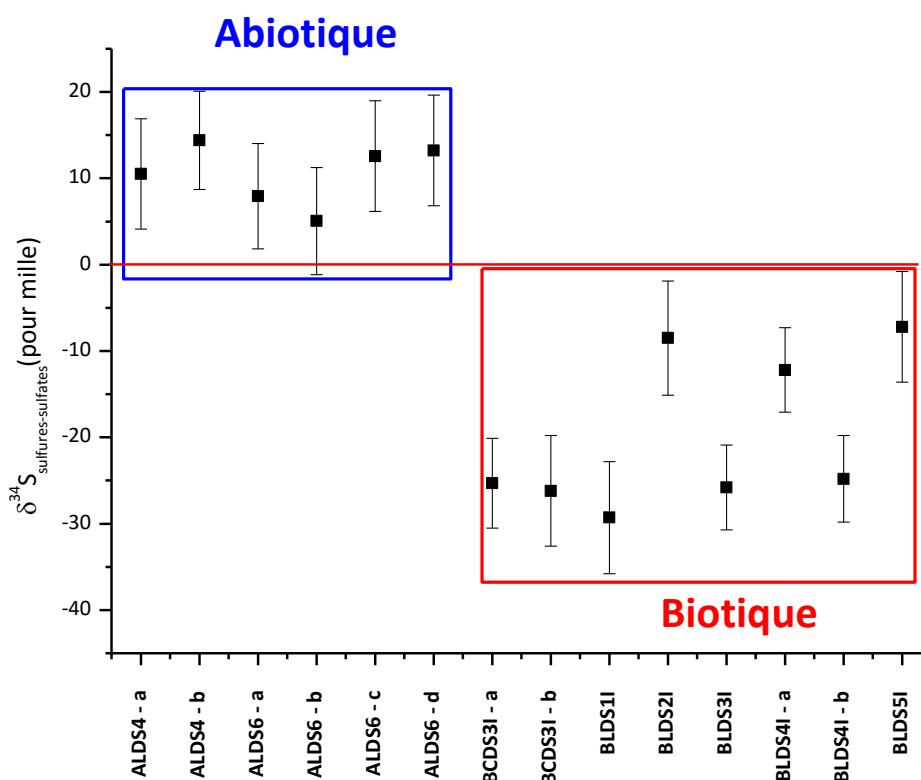


Figure IV-54: fractionnements isotopique du soufre au sein des sulfures de fer par rapport aux sulfates de la solution d'immersion : ALDS4 - 7 mois ; ALDS6 - 11 mois ; BCDS3I - 3 semaines ; BLDS1I - 1 mois ; BLDS2I - 2 mois ; BLDS3I - 4 mois ; BLDS4I - 6 mois ; BLDS5I - 8 mois.

Tableau IV-10 : fractionnements isotopique du soufre au sein des sulfures de fer par rapport aux sulfates de la solution d’immersion : ALDS4 – 7 mois ; ALDS6 – 11 mois ; BCDS3I - 3 semaines ; BLDS1I – 1 mois ; BLDS2I – 2 mois ; BLDS3I – 4 mois ; BLDS4I – 6 mois ; BLDS5I – 8 mois.

<b>Coupon</b>	<b>ALDS4-a</b>	<b>ALDS4-b</b>	<b>ALDS6-a</b>	<b>ALDS6-b</b>	<b>ALDS6-c</b>	<b>ALDS6-d</b>	<b>BCDS3I-a</b>
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}}$ (‰)	10,5 ± 6,4	14,4 ± 5,7	7,9 ± 6,1	5,1 ± 6,2	12,6 ± 6,4	13,2 ± 6,4	-25,3 ± 5,2
<b>Coupon</b>	<b>BCDS3I-b</b>	<b>BLDS1I</b>	<b>BLDS2I</b>	<b>BLDS3I</b>	<b>BLDS4I-a</b>	<b>BLDS4I-b</b>	<b>BLDS5I</b>
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}}$ (‰)	-26,2 ± 6,4	-29,3 ± 6,5	-8,5 ± 6,6	-25,8 ± 4,9	-12,2 ± 4,9	-24,8 ± 5,0	-7,2 ± 6,4

Finally, the presence of sodium sulfates in a significant concentration in the culture medium Bs105 compromises the study of the variation of the sulfur isotopic composition in iron sulfides as a function of the duration of sulfate consumption by bacterial metabolism. In addition, the isotopic analyses performed by nanoSIMS on the iron sulfides of biogenic and abiogenic origin did not show any correlation between the isotopic fractionation values and the corrosion durations applied. **Nevertheless, a depletion in sulfur 34 of biogenic sulfides compared to abiogenic sulfides ranging from -12 ‰ to -44 ‰ was observed. In addition, biogenic iron sulfides are also depleted in sulfur 34 up to about -30 ‰ compared to dissolved sulfates. Moreover, these analyses showed that the variations of sulfur isotopic fractionation reach a maximum of ten per mille in the case of abiogenic iron sulfides while they can reach up to thirty per mille in the case of biogenic iron sulfides.**

### 2.2.2. Systèmes réels

Model systems constitute simple and well-known systems. They allow testing the relevance and feasibility of the use of mass spectrometry techniques (nanoSIMS and ToF-SIMS) to distinguish between biogenic and abiogenic iron sulfides. Model systems have been studied, in themselves, to test the relevance and feasibility of the determination of the biogenic or abiogenic origin of iron sulfides by local isotopic analyses performed by nanoSIMS or ToF-SIMS in the case of more and more complex systems: the CBBC sample for which the bacterial population is controlled and the composition

isotopique des sulfates accessible ; l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter pour lequel la population bactérienne est non contrôlée mais les compositions isotopiques de la source de sulfates et des sulfures minéraux du milieu sont accessibles ; les échantillons archéologiques pour lesquels la population bactérienne est non contrôlée et la composition isotopique de la source initiale de sulfates inaccessible.

#### 2.2.2.1. CBCC

La composition isotopique de la solution synthétique injectée dans le système de corrosion de l'échantillon CBCC elle-même n'a pas pu être déterminée car aucun échantillon de cette solution n'était disponible. Néanmoins, puisque la solution injectée en continu dans le système a été réalisée à partir de produits chimiques commerciaux, il a été décidé d'analyser deux échantillons de sulfates de sodium commerciaux par CF-IRMS afin d'estimer la composition isotopique du soufre au sein des sulfates de la solution synthétique. Les fractionnements isotopiques obtenus s'élevaient à  $-0,78 \pm 0,30 \text{ ‰}$  et  $-0,60 \pm 0,30 \text{ ‰}$  par rapport à l'échantillon standard international V-CDT.

Par ailleurs, la composition isotopique des sulfures de fer présents au sein du liseré doré observé à l'interface métal/résine de l'échantillon CBCC a été mesurée en nanoSIMS sur trois zones distantes de plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ . La Figure IV-55 (a) présente la localisation des trois acquisitions réalisées en nanoSIMS sur ces sulfures de fer. Le graphe de la Figure IV-55 (b) présente les résultats des fractionnements isotopiques des sulfures par rapport aux sulfates de la solution synthétique. Les fractionnements isotopiques obtenus dans ces trois zones sont homogènes bien que ces zones soient séparées de plusieurs centaines de micromètres. Les fractionnements isotopiques obtenus sont de l'ordre de  $-4,5 \pm 5 \text{ ‰}$  (Tableau IV-11). **Les liserés de sulfures de fer de l'échantillon CBCC sont donc déplétés en soufre 34 par rapport aux sulfates de la solution interstitielle de l'argilite englobant le barreau de fer métal. En outre, le fractionnement isotopique du soufre dans les sulfures de fer par rapport aux sulfates s'élève à environ  $-4,5 \pm 5 \text{ ‰}$  quelle que soit la zone du liseré analysée.**

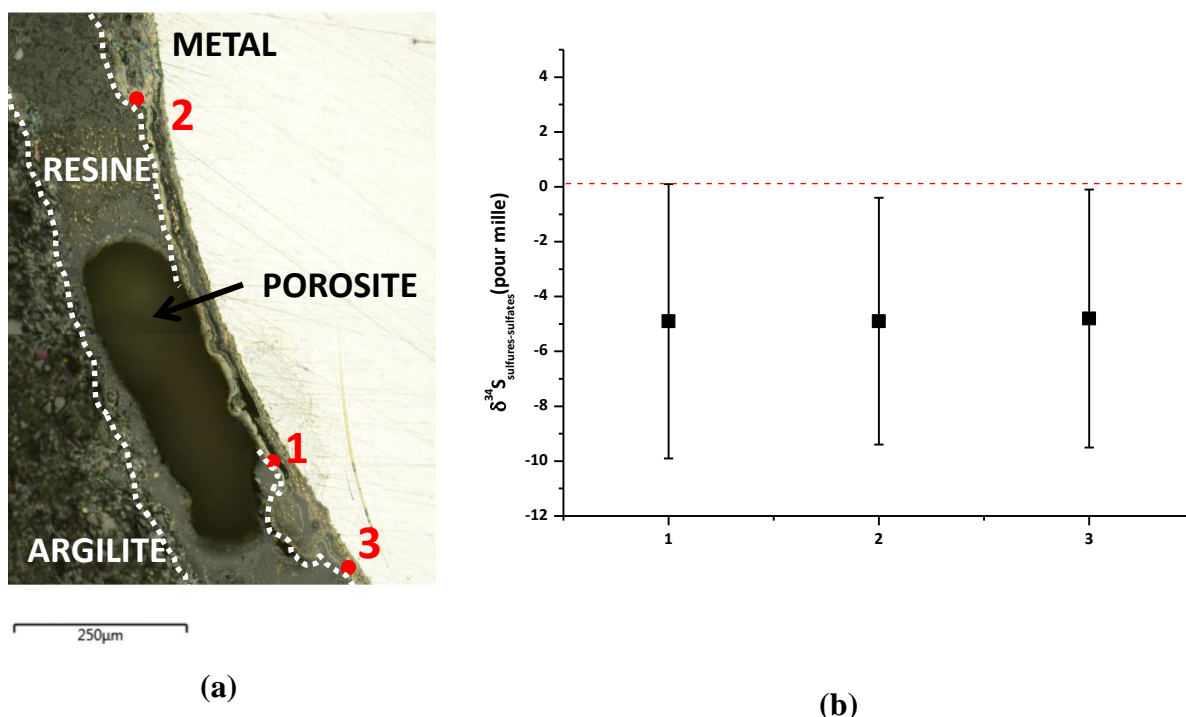


Figure IV-55 : échantillon CBCC : localisation sur une micrographie optique des zones analysées en nanoSIMS (a) et mesures de fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés par rapport aux sulfates de la solution synthétique (b).

Tableau IV-11 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés aux zones 1, 2 et 3 repérées sur l’image optique de la Figure IV-55 (a), par rapport aux sulfates de la solution synthétique

Zone	1	2	3
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$-4,9 \pm 4,9$	$-4,4 \pm 4,4$	$-4,1 \pm 4,6$

#### 2.2.2.2. MCO 1202 Canne 3 ter

Nous allons désormais nous intéresser au cas de l’échantillon MCO 1202 Canne 3 ter pour lequel la population bactérienne en présence au moment du prélèvement de la canne 3ter n’est pas connue avec précision. En revanche, l’étude microbiologique de la solution de la chambre de test a montré la présence d’une concentration en BSR de 2,5 cellules/mL (Necib et al., 2016).

La composition isotopique des sulfures de fer présents au sein de la couche de produits de corrosion a été déterminée par nanoSIMS. La Figure IV-56 présente une micrographie optique d’ensemble de l’échantillon. La localisation des pointés réalisés en nanoSIMS est présentée sur les Figure IV-57.

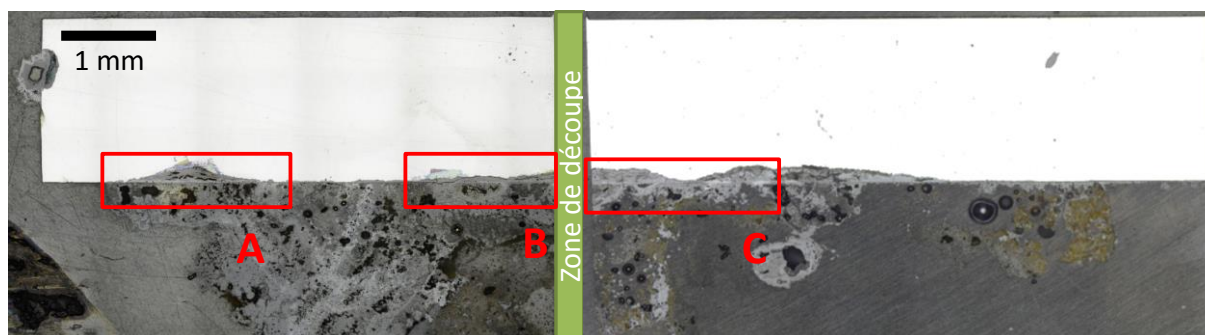


Figure IV-56 : micrographie optique de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter

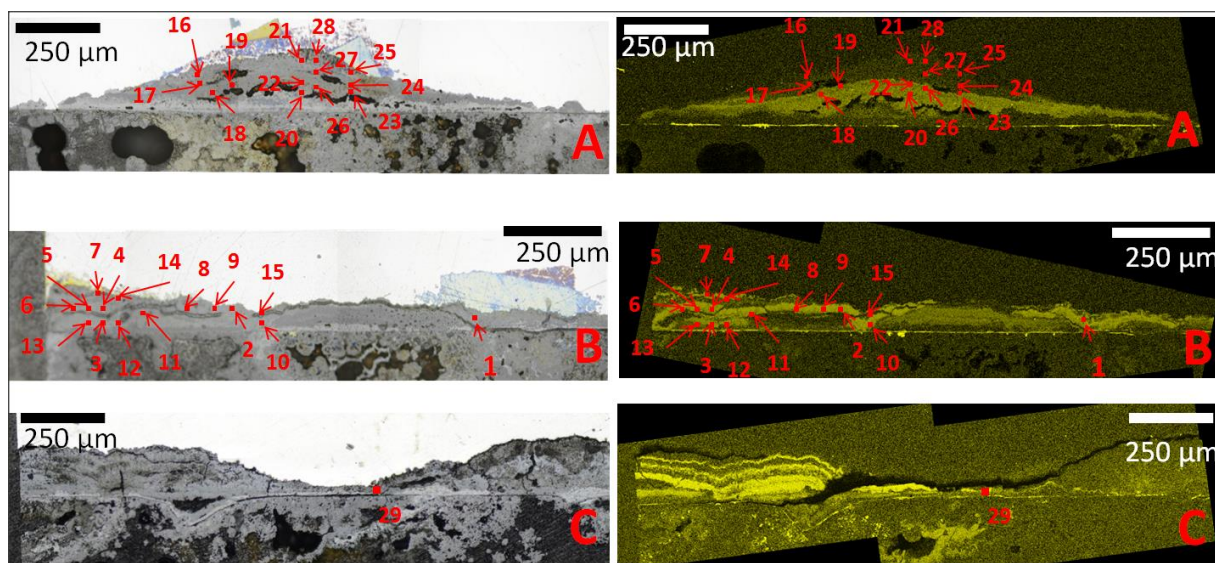


Figure IV-57 : localisation des pointés réalisés en nanoSIMS dans les festons A, B et C repérés sur la micrographie optique de la figure Figure IV-56.

Les fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport à la CDT sont reportés dans le Tableau IV-12. Les valeurs sont comprises entre  $3,2 \pm 9,7$  ‰ et  $44,5 \pm 3,5$  ‰.

Tableau IV-12 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés aux pointés repérés en Figure IV-57 par rapport à la CDT

Position	1	2	3	4	5
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$11,6 \pm 6,1$	$14,6 \pm 3,6$	$23,8 \pm 7,6$	$34,1 \pm 7,0$	$27,3 \pm 6,1$
Position	6	7	8	9	10
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$25,8 \pm 6,6$	$22,4 \pm 8,8$	$36,4 \pm 6,6$	$35,7 \pm 5,8$	$36 \pm 5,9$
Position	11	12	13	14	15
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$22,2 \pm 6,8$	$9,2 \pm 7,9$	$14 \pm 7,4$	$24 \pm 6,3$	$33,2 \pm 3,5$
Position	16	17	18	19	20
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$3,2 \pm 9,7$	$17,5 \pm 7,2$	$17,3 \pm 7,2$	$15,2 \pm 7,5$	$15 \pm 7,4$
Position	21	22	23	24	25
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$4 \pm 10,6$	$24,1 \pm 7,2$	$44,5 \pm 3,5$	$40,6 \pm 3,5$	$18,8 \pm 5,4$
Position	26	27	28	29	
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$39,9 \pm 3,5$	$25,4 \pm 3,6$	$24,7 \pm 3,6$	$43,4 \pm 3,3$	



Par ailleurs, un prélèvement de la solution d'immersion du coupon MCO 1202 Canne 3ter a été réalisé à l'issue de l'expérience. Les sulfates dissous, dont la concentration s'élevait à 985 mg/L dans la solution de la chambre de test au moment du retrait de la canne 3ter, ont ainsi pu être extraits selon le protocole décrit III.2.1.4. Deux aliquotes ont été réalisées à partir de la poudre de sulfate de baryum obtenue. Les deux fractionnements isotopiques déterminés par CF-IRMS à partir de ces poudres s'élèvent à  $26,93 \pm 1,32 \text{ ‰}$  et  $28,83 \pm 1,32 \text{ ‰}$  par rapport à l'échantillon standard international V-CDT. Ces valeurs de fractionnements isotopiques correspondent à la valeur moyenne des sulfates résiduels et des sulfates non modifiés par les processus biotiques (si l'existence de tels processus est finalement vérifiée). Cependant, étant donné la forte concentration en sulfates dans le milieu (985 mg/L), nous pouvons supposer que la concentration en sulfates résiduels est négligeable par rapport à la concentration totale en sulfates. Par conséquent, les fractionnements isotopiques obtenus peuvent être associés à la source de sulfate en elle-même.

Le graphe de la Figure IV-58 présente les résultats des fractionnements isotopiques des sulfures par rapport aux sulfates de la solution dans laquelle étaient immergés les coupons.

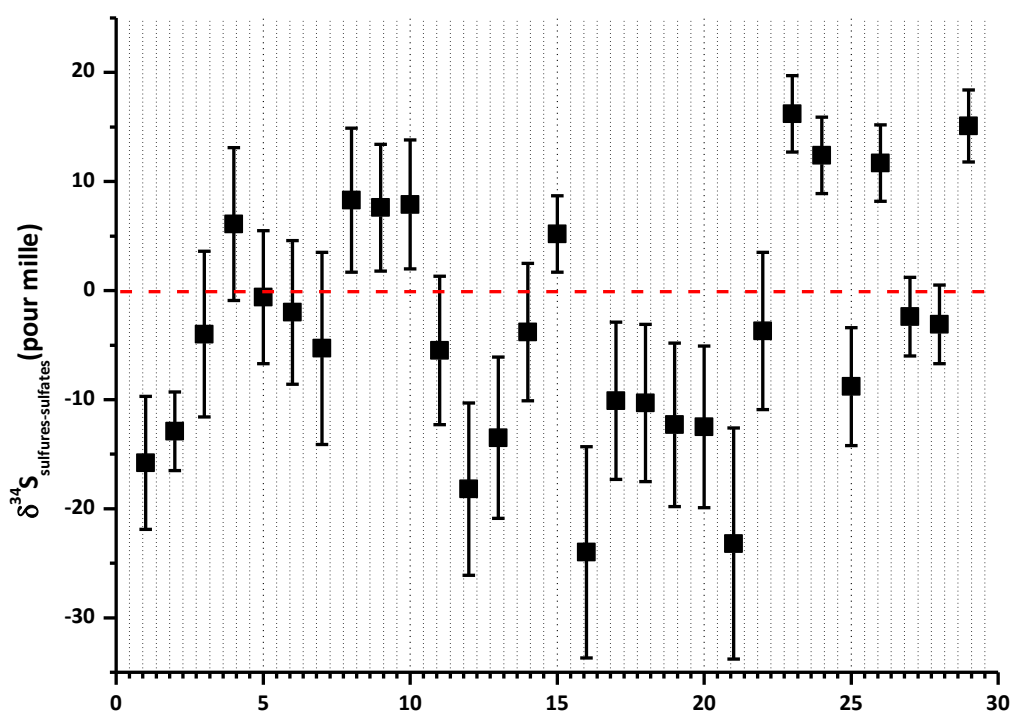


Figure IV-58 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés aux points repérés en Figure IV-57 par rapport aux sulfates de l'eau porale de Bures



Les fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport à la source de sulfates sont compris entre  $-24,0 \pm 9,7 \text{ ‰}$  et  $16,2 \pm 3,5 \text{ ‰}$  (Tableau IV-13). **Les liserés de sulfures de fer formés sur l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter sont donc très hétérogènes ( $\Delta > 10 \text{ ‰}$ ).**

Des acquisitions ont été réalisées en nanoSIMS sur trois festons distincts : zone A (points 1 à 15), zone B (points 16 à 28) et zone C (point 29). La zone A est distante de plusieurs centaines de micromètres de la zone B. Quant à la zone C, elle était accolée à la zone B avant la découpe de l'échantillon en deux parties. La gamme de fractionnement isotopique associée au feston B (de  $-18,2 \pm 7,9 \text{ ‰}$  à  $8,3 \pm 6,6 \text{ ‰}$ ) recoupe celles du feston A (de  $-24,0 \pm 9,7 \text{ ‰}$  à  $16,2 \pm 3,5 \text{ ‰}$ ) et C ( $15,1 \pm 3,3 \text{ ‰}$ ). **De fortes hétérogénéités de fractionnement isotopique sont observées au sein des festons A et B avec des variations pouvant atteindre 30 ‰. En revanche les valeurs de fractionnements isotopiques couvertes d'un feston à un autre sont du même ordre de grandeur.**

Tableau IV-13 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés aux pointés repérés en Figure IV-57 par rapport aux sulfates de l'eau porale de Bures

Point	1	2	3	4	5
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$-15,8 \pm 6,1$	$-12,9 \pm 3,6$	$-3,9 \pm 7,6$	$-6,1 \pm 7,0$	$-0,6 \pm 6,1$
Point	6	7	8	9	10
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$-2,0 \pm 6,6$	$-5,3 \pm 8,8$	$8,3 \pm 6,6$	$7,6 \pm 5,8$	$7,9 \pm 5,9$
Point	11	12	13	14	15
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$-5,5 \pm 6,8$	$-18,2 \pm 7,9$	$-13,5 \pm 7,4$	$-3,8 \pm 6,3$	$5,2 \pm 3,5$
Point	16	17	18	19	20
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$-24,0 \pm 9,7$	$-10,1 \pm 7,2$	$-10,3 \pm 7,2$	$-12,3 \pm 7,5$	$-12,5 \pm 7,4$
Point	21	22	23	24	25
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$-23,2 \pm 10,6$	$-3,7 \pm 7,2$	$16,2 \pm 3,5$	$12,4 \pm 3,5$	$-8,8 \pm 5,4$
Point	26	27	28	29	
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	$11,7 \pm 3,5$	$-2,4 \pm 3,6$	$-3,1 \pm 3,6$	$15,1 \pm 3,3$	

Par ailleurs, nous avons vu en partie IV.1.2.2. qu'au sein de cet échantillon les sulfures de fer se présentent sous forme de strates. Nous avons donc réalisé plusieurs acquisitions dans chacune des strates détectées dans les festons A et B. Ainsi dans le feston A, les points {16, 17, 21, 24, 25, 27 et 28} correspondent à la strate la plus interne et les points {18, 19, 20, 22, 23 et 26} à une strate intermédiaire entre la surface du métal et la surface d'origine du coupon. De même dans le feston B, les points {7 et 14} correspondent à la strate la plus interne, les points {2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 et 15} à une strate intermédiaire et les points {3, 12 et 13} à la strate externe, la plus éloignée du métal.

La Figure IV-59 présente les gammes de fractionnements isotopiques couvertes au sein de chacune de ces strates. Ces gammes s'étendent : de  $-24,0 \pm 9,7 \text{ ‰}$  à  $12,4 \pm 3,5 \text{ ‰}$  pour la strate interne du feston A ; de  $-12,5 \pm 7,4 \text{ ‰}$  à  $16,2 \pm 3,5 \text{ ‰}$  pour la strate intermédiaire du feston A ; de  $-5,3 \pm 8,8 \text{ ‰}$  à  $-3,8 \pm 6,3 \text{ ‰}$  pour la strate interne du feston B ; de  $-12,9 \pm 3,6 \text{ ‰}$  à  $8,3 \pm 6,6 \text{ ‰}$  pour la strate intermédiaire du feston B ; de  $-18,2 \pm 7,9 \text{ ‰}$  à  $-3,9 \pm 7,6 \text{ ‰}$  pour la strate externe du feston B. Nous constatons qu'elles se recoupent toutes. **Les variations de fractionnement isotopique ne sont donc pas corrélées avec les strates de sulfures de fer observées dans les couches de produits de corrosion.**

Par ailleurs, aucune gradation n'est observée en fonction de la distance de la strate étudiée par rapport au métal (Figure IV-59). Par exemple pour le feston A, la strate la plus interne présente des fractionnements isotopiques compris entre  $-24,0 \pm 9,7 \text{ ‰}$  et  $12,4 \pm 3,5 \text{ ‰}$  et la strate intermédiaire présente des fractionnement isotopique semblables compris entre  $-12,5 \pm 7,4 \text{ ‰}$  à  $16,2 \pm 3,5 \text{ ‰}$  malgré une plus grande distance au métal. **Les variations de fractionnement isotopique ne sont donc pas corrélées à la localisation des strates de sulfures de fer par rapport à l'interface métallique.**

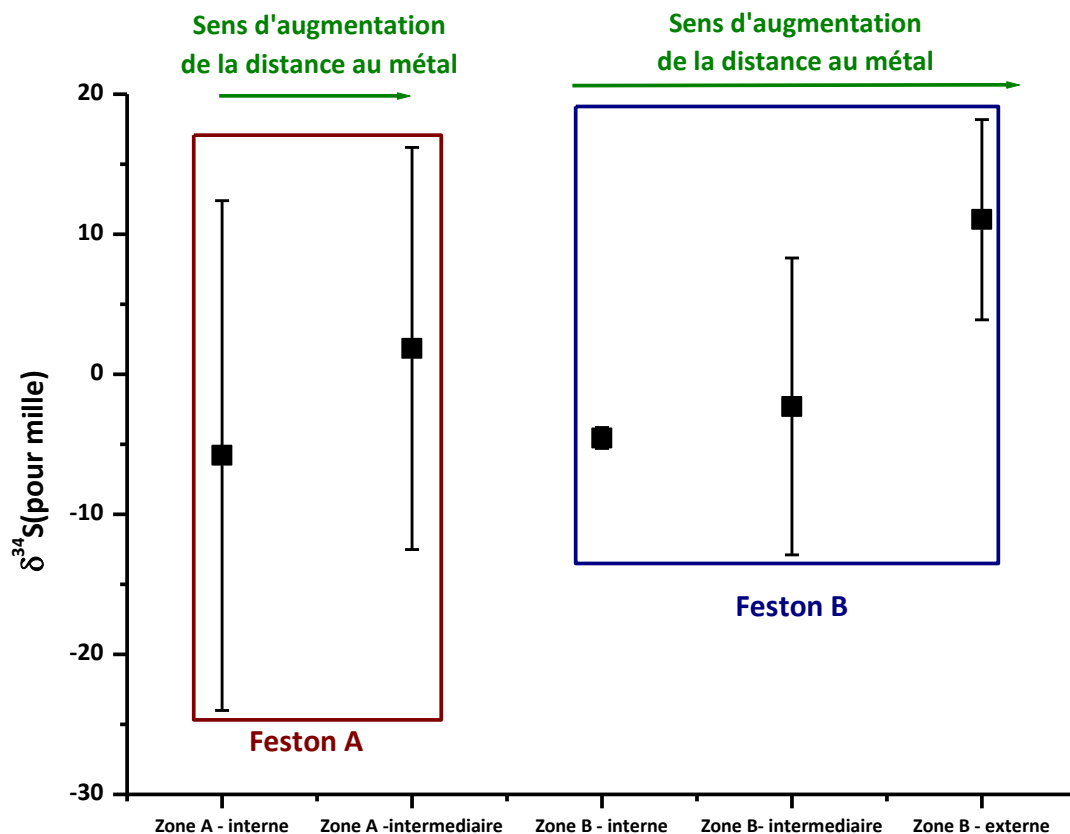


Figure IV-59 : gammes des fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés aux différentes strates (interne, intermédiaire et externe) des festons A et B par rapport aux sulfates de l'eau porale de Bures

En outre, **les variations de fractionnement isotopique du soufre ne semblent pas non plus corrélées aux porosités de la couche.** Ainsi les points 19 et 23 sont tous les deux situés proches d'une porosité du feston B. Or ces deux points présentent des fractionnements isotopiques différents de 28 ‰. La présence de porosités ne semble donc pas favoriser la déplétion ou l'enrichissement en soufre <sup>34</sup> des sulfures de fer formés à proximité.

**Ainsi, les fortes variations de fractionnement isotopique observées sur cet échantillon ne sont pas corrélées à la localisation des acquisitions au sein de la couche de produits de corrosion.**

### **2.2.2.3. Echantillons archéologiques**

Enfin, nous nous intéressons à la composition isotopique du soufre au sein des sulfures de fer observés dans les échantillons archéologiques. Ces échantillons constituent le cas le plus complexe vis-à-vis de la détermination de l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer formés car ni la population bactérienne, ni la composition isotopique de la source initiale de sulfates n'est parfaitement connue.

Dans ce chapitre, nous ne traitons pas du cas des échantillons du site de Raadhushpladsen. Ces échantillons n'ont été étudiés en nanoSIMS que dans le cadre de l'étude de l'effet QSA associé à la greigite. En revanche des investigations plus poussées ont été réalisées sur les échantillons du site subaquatique d'Arles-Rhône 3 et du site terrestre de Glinet.

Le premier cas décrit dans cette partie est celui des échantillons du site archéologique d'Arles-Rhône 3 pour lequel aucun échantillon de la solution environnant les clous n'a été prélevé.

Le second cas traité est celui du site de Glinet pour lequel la solution interstitielle actuelle du site a pu être prélevée. Par conséquent pour ce site nous avons accès à la composition isotopique des sulfates environnant à l'état final du système.

#### **2.2.2.3.1. Arles-Rhône 3**

Des analyses isotopiques ont ainsi été réalisées en nanoSIMS sur l'échantillon T6F12Cl3 provenant du site archéologique d'Arles-Rhône 3. Des acquisitions ont été réalisées à la fois sur les zones greigite et/ou mackinawite de la couche de produits de corrosion (acquisitions GM10 et GM20) et sur les zones pyrite (points P5 et P6) localisées dans le

milieu transformé (Figure IV-60). La source initiale de sulfate ne pouvant pas être étudiée, la composition isotopique des sulfures de fer a été comparée à celle du standard international, la V-CDT, pour lequel  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,044164$ .

Les fractionnements isotopiques obtenus sont compris entre  $-0,8 \pm 10 \text{ ‰}$  et  $15,5 \pm 10 \text{ ‰}$  (Figure IV-61 et Tableau IV-14). L'ensemble des pointés montre plutôt un enrichissement en  $^{34}\text{S}$  par rapport au standard V-CDT.

En outre, les fractionnements isotopiques semblent plus hétérogènes dans les zones composées d'un mélange greigite/mackinawite situées en interne de l'interface produits de corrosion/milieu transformé, que dans les zones pyrite situées dans le milieu transformé. Ainsi la gamme de fractionnement s'étend sur environ 15 ‰ dans les zones greigite/mackinawite tandis qu'elle ne s'étend que sur environ 2 ‰ dans les zones pyrite.

Néanmoins, pour chacune de ces deux zones, seulement deux acquisitions ont été réalisées. Ces observations doivent donc être confortées par d'autres mesures.

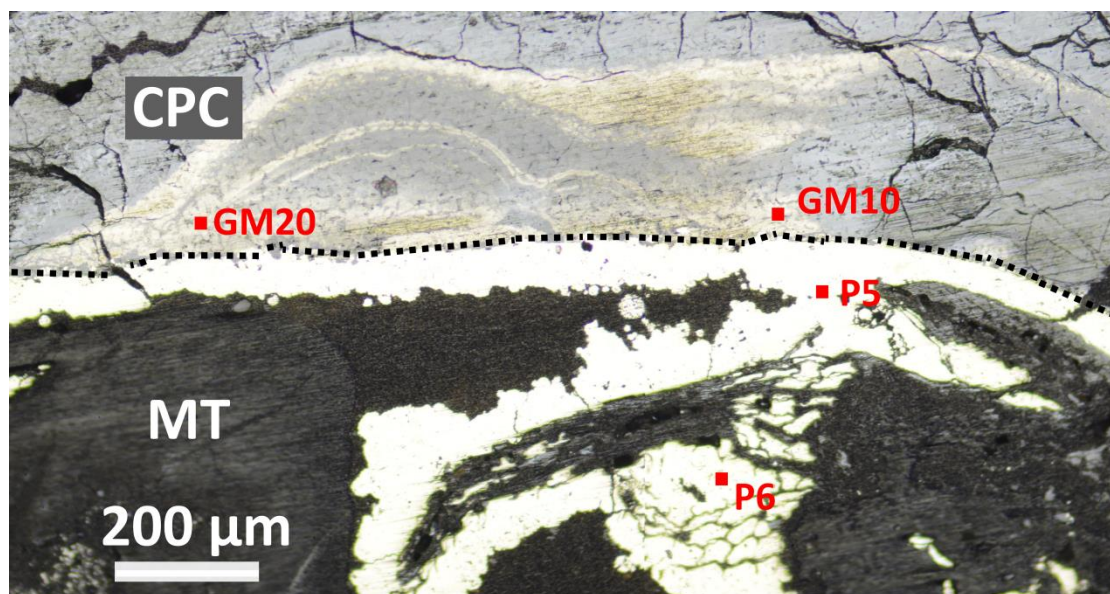


Figure IV-60 : micrographie optique d'une section transverse du clou T6F12C13. Localisation des zones analysées en nanoSIMS.

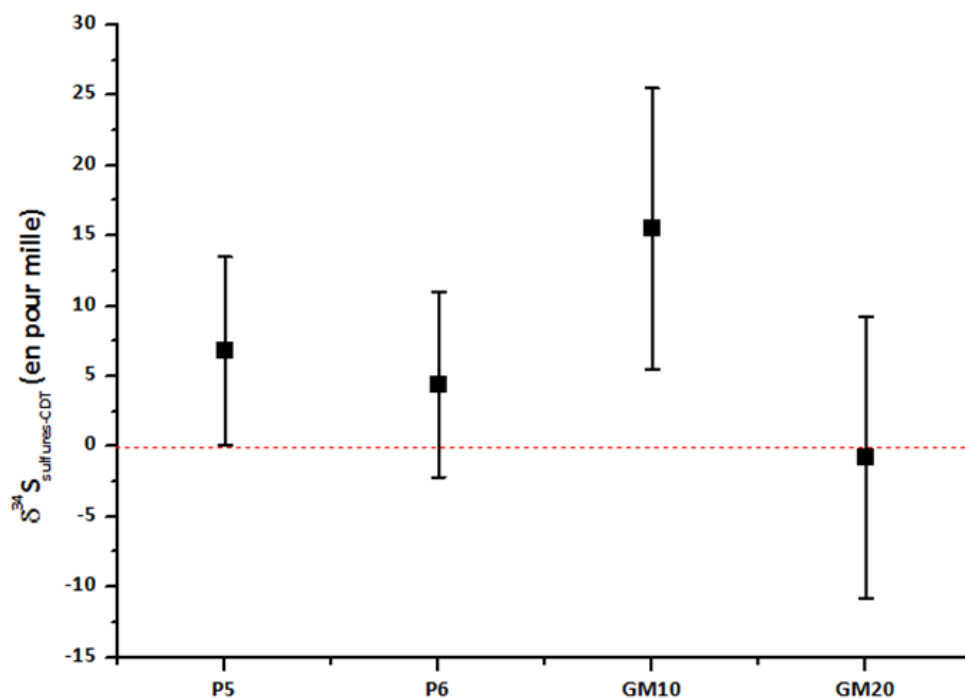


Figure IV-61 : échantillon T6F12C13, fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport à la référence CDT. P5 et P6 : points localisés dans la zone pyrite (Figure IV-60) ; GM10 et GM20 : points localisés dans la zone de mélange Greigite/Mackinawite (Figure IV-60)

Tableau IV-14 : échantillon T6F12C13, fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport à la référence CDT. P5 et P6 : points localisés dans la zone pyrite (Figure IV-60) ; GM10 et GM20 : points localisés dans la zone de mélange Greigite/Mackinawite (Figure IV-60)

Position	P5	P6	GM10	GM20
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-CDT}}$ (‰)	6,8 ± 6,7	4,4 ± 6,6	15,5 ± 10,0	-0,8 ± 10,0

### 2.2.2.3.2. Glinet

Enfin les compositions isotopiques des sulfures de fer formés sur trois clous archéologiques provenant du site de Glinet (GL0743 ; GL1299 ; GL12140) ont été étudiées par ToF-SIMS et nanoSIMS. Les localisations des acquisitions réalisées sur ces trois clous sont présentées sur les Figure IV-62, Figure IV-63 et Figure IV-64.

En parallèle, la composition isotopique des sulfates de la solution interstitielle actuelle du sol du site archéologique de Glinet a été déterminée par CF-IRMS. Deux échantillons de solution interstitielle ont été traités pour en extraire les sulfates sous forme de sulfate de baryum selon le protocole détaillé en partie III.2.1.4. Les fractionnements isotopiques obtenus valent  $-15,0 \pm 1,3 \text{ ‰}$  et  $-15,4 \pm 1,3 \text{ ‰}$  par rapport à la CDT.

Ainsi, la Figure IV-65 et le Tableau IV-15 présentent les fractionnements isotopiques du soufre au sein des sulfures de fer par rapport au soufre au sein des sulfates de la solution interstitielle. **Les liserés de sulfures de fer formés dans la couche de produits de corrosion des clous archéologiques du site de Glinet sont globalement enrichis en soufre  $^{34}$  par rapport aux sulfates de la solution interstitielle actuelle du sol.** Les fractionnements isotopiques obtenus sont compris entre  $-9,8 \pm 7,8 \text{ ‰}$  et  $31,3 \pm 8,4 \text{ ‰}$ .

**Les variations observées d'une zone à une autre d'un même clou archéologique peuvent atteindre 40 ‰ (>10 ‰) entre les acquisitions E et H du clou GL1299 par exemple.** Une variation de l'ordre de 11 ‰ est également observée entre les zones E et F du clou GL1299 séparées seulement d'une cinquantaine de micromètres. Les fractionnements isotopiques obtenus sur les clous provenant du site de Glinet sont donc très hétérogènes. Cependant **aucune corrélation n'a pu être établie entre les variations de fractionnements isotopiques obtenus et la localisation des zones d'acquisition (proximité de porosités, face du clou etc...).**

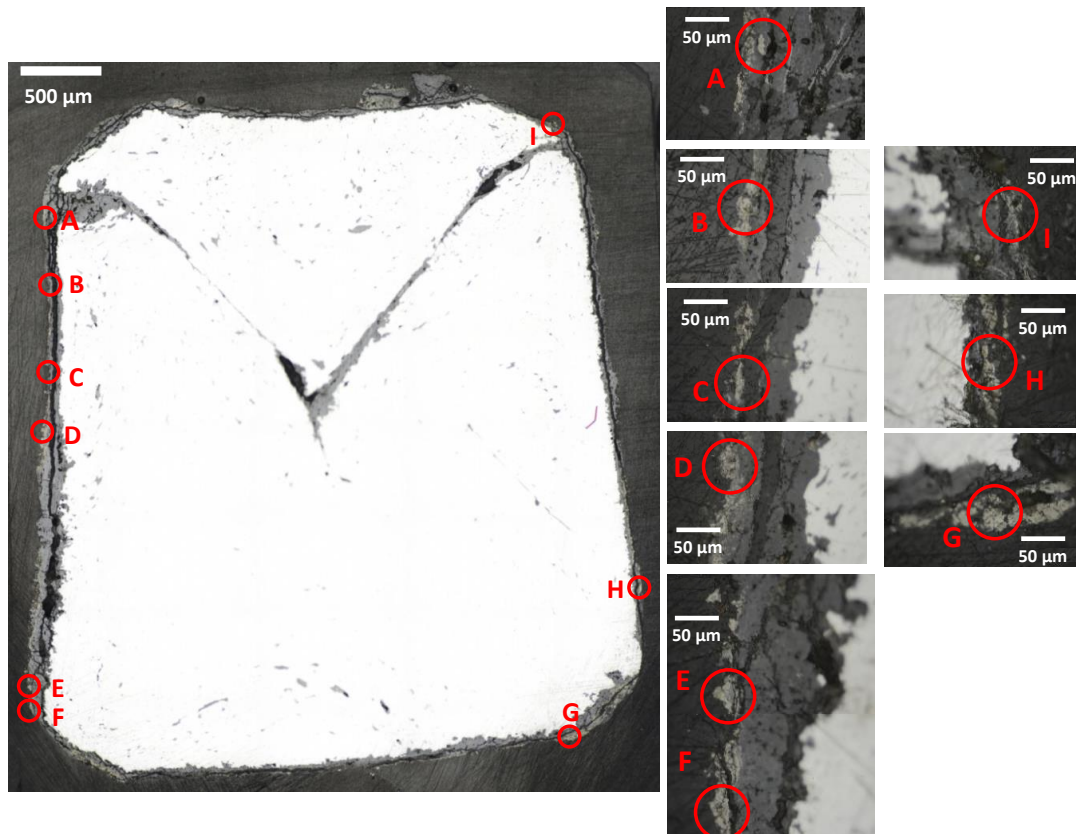


Figure IV-62 : micrographies optiques de l'échantillon GL1299. Localisation des zones analysées en nanoSIMS ou en ToF-SIMS.



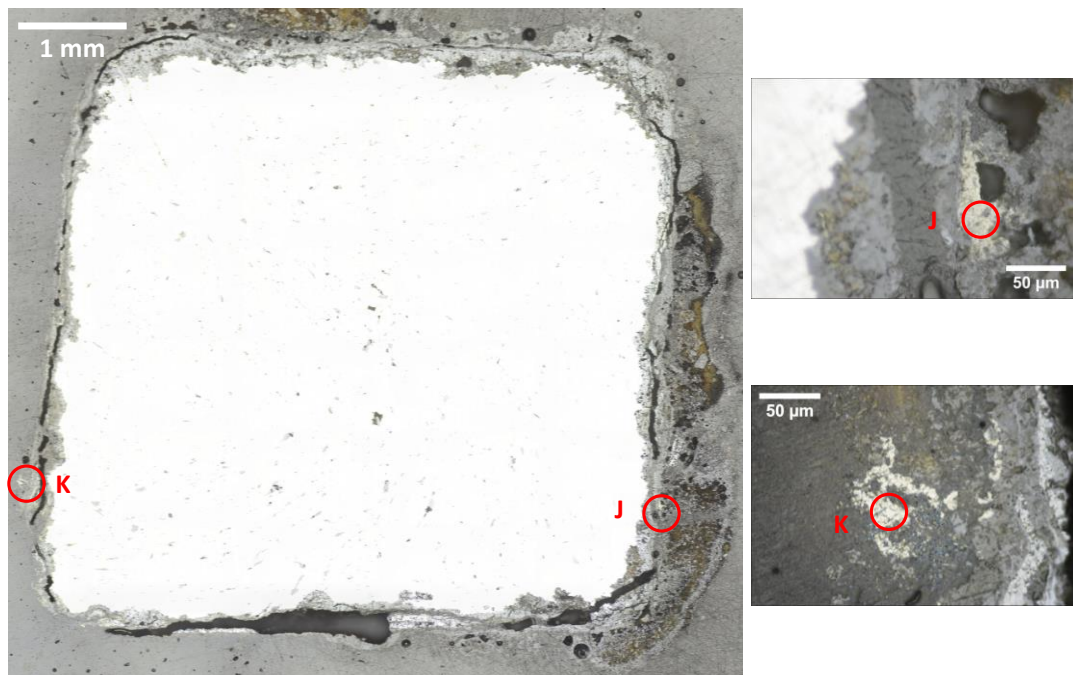


Figure IV-63 : micrographies optiques de l'échantillon GL0743. Localisation des zones analysées en nanoSIMS.

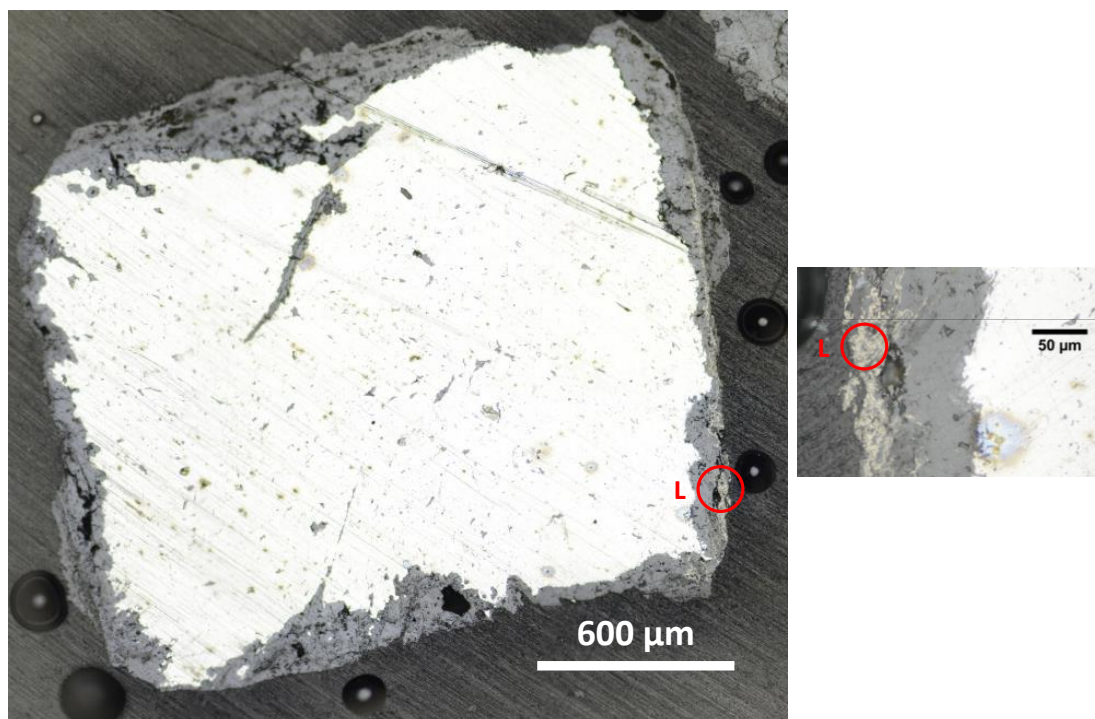


Figure IV-64 : micrographies optiques de l'échantillon GL12140. Localisation de la zone analysée en nanoSIMS.

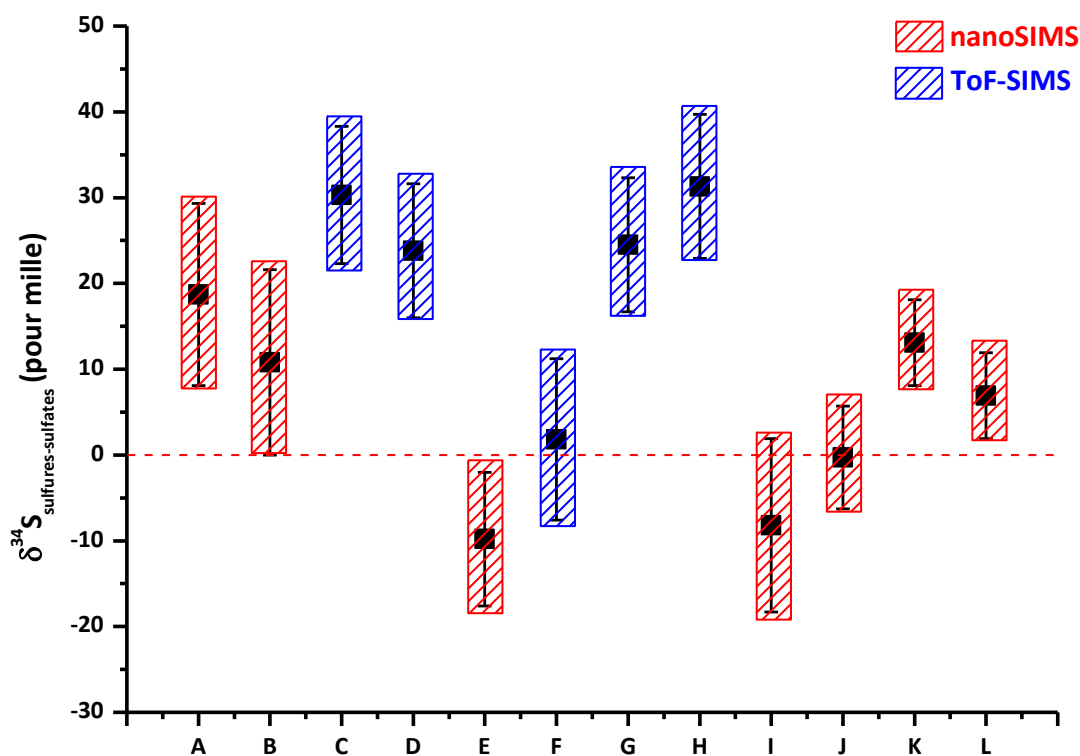


Figure IV-65 : fractionnements isotopiques des sulfures de fers associées aux zones repérées sur les Figure IV-62, Figure IV-63 et Figure IV-64 par rapport aux sulfates de la solution interstitielle actuelle.

Tableau IV-15 : fractionnements isotopiques des sulfures de fers associées aux zones repérées sur les Figure IV-62, Figure IV-63 et Figure IV-64 par rapport aux sulfates de la solution interstitielle actuelle.

Position	A	B	C	D	E	F
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	18,7 ± 10,6	10,8 ± 10,8	30,3 ± 8,0	23,8 ± 7,8	-9,8 ± 7,8	1,8 ± 9,4
Technique employée	nanoSIMS	nanoSIMS	ToF-SIMS	ToF-SIMS	nanoSIMS	ToF-SIMS
Position	G	H	I	J	K	L
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	24,5 ± 7,8	31,3 ± 8,4	-8,2 ± 10,1	-0,3 ± 6,0	13,1 ± 5,0	6,9 ± 5,0
Technique employée	ToF-SIMS	ToF-SIMS	nanoSIMS	nanoSIMS	nanoSIMS	nanoSIMS



## V. Discussion

Dans cette partie, la composition des liserés de sulfures de fer rencontrés dans les systèmes réels sera tout d'abord discutée en fonction des paramètres du système de corrosion (pH, potentiel, concentration en espèces dissoutes etc...). Ensuite, il s'agira de déterminer, à partir des analyses isotopiques effectuées, l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer observés. Enfin, les mécanismes de corrosion pouvant être associés aux différents faciès de corrosion rencontrés seront détaillés.

### 1. Les sulfures de fer dans les systèmes réels de corrosion

#### 1.1. Localisation

Afin de mieux comprendre les processus de formation de sulfures de fer dans les différents échantillons étudiés il est tout d'abord nécessaire de rappeler les résultats des caractérisations effectuées sur les différents systèmes réels de corrosion. Quatre profils de corrosion ont été distingués (Figure V-1 et Tableau V-1).

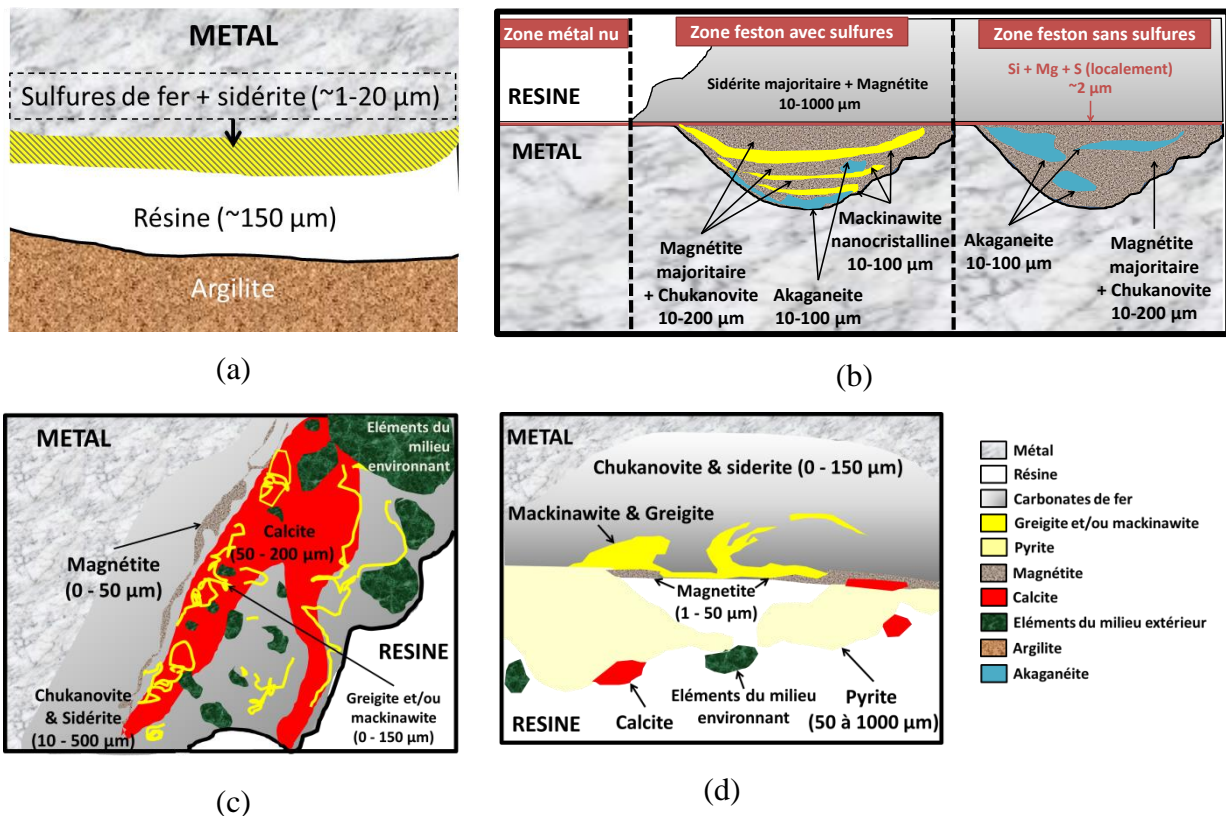


Figure V-1: schémas des profils observés sur systèmes réels. (a) CBCC ; (b) MCO 1202 Canne 3ter ; (c) clous archéologiques des sites de Glinet et Raadhushpladsen ; (d) clous archéologiques du site d'Arles-Rhône 3

Tableau V-1 : bilan des caractérisations de sulfures de fer au sein des systèmes réels étudiés : échantillons archéologiques, CBCC et MCO 1202 Canne 3ter.

	Systèmes long-terme : échantillons archéologiques		Expérimentations court-terme	
	Profil 1 : Glinet et Raadhuspladsen	Profil 2 : Arles-Rhône 3	Profil 3 : CBCC	Profil 4 : MCO 1202 Canne 3ter
En interne de la couche de produits de corrosion, à l'interface avec le métal	Sidérite  Chukanovite minoritaire	Sidérite  Chukanovite minoritaire	Mélange à l'échelle micrométrique de  Sidérite	Magnétite  Chukanovite minoritaire
En externe de la couche de produits de corrosion, à l'interface avec le milieu transformé	Sidérite  Liserés de magnétite  Liserés de <b>greigite et/ou mackinawite</b> (cristalline et/ou partiellement oxydée) mêlées à l'échelle submicrométrique	Sidérite  Liserés de magnétite  Liserés de <b>greigite et mackinawite</b> cristalline mêlées à l'échelle submicrométrique		
Milieu transformé	Calcite  Sidérite  Quartz  Liserés de <b>greigite et/ou mackinawite</b> (cristalline et/ou partiellement oxydée) mêlées à l'échelle submicrométrique	<b>Pyrite</b>  Calcite  Quartz	-	Sidérite  Magnétite

Si nous nous intéressons plus particulièrement à la localisation des sulfures de fer par rapport à la couche de produits de corrosion et au milieu transformé, nous constatons deux faciès distincts.

### 1.1.1. Faciès 1

Le premier faciès (Figure V-1 (a), (c) et (d)) présente des liserés de sulfures de fer de quelques micromètres à environ 150 micromètres d'épaisseur, plutôt en partie externe de la couche de produits de corrosion, proche de l'interface d'origine de l'objet, voir même jusque dans le milieu transformé. Le reste de la couche de produits de corrosion est majoritairement composé de sidérite avec localement de la chukanovite, proche du métal, ou de la magnétite, proche de la surface d'origine. **Il s'agit du profil de corrosion rencontré dans les échantillons archéologiques, qu'ils proviennent des sites terrestres ou du site subaquatique.**

Ceci concorde avec d'autres études de la littérature effectuées sur des échantillons archéologiques corrodés en conditions anoxiques. Ainsi, Fell et al. (Fell and Ward, 1998a) montrent à partir de sections transverses d'objets ferreux provenant du sol saturé en eau du site de Fiskerton (Lincolnshire, Royaume-Uni, Age du Fer), que les sulfures de fer sont situés dans la partie externe de la couche de corrosion. En outre, une étude récente menée sur des lingots romains immergés pendant près de deux mille ans à une profondeur de 11 m aux Saintes Maries de la Mer (Provence, France), montre également la présence de sulfures de fer dans la partie externe de la couche de produits de corrosion (Rémazeilles et al., 2010b).

Dans le cas de l'échantillon CBCC, la localisation précise des sulfures de fer par rapport au métal et à la surface d'origine du barreau de fer n'a pas pu être déterminée avec précision en raison de la faible épaisseur de la couche de produits de corrosion. Néanmoins, celle-ci est composée majoritairement de sidérite. L'échantillon CBCC pourrait donc être associé au faciès 1 et ainsi constituer un analogue des premiers stades de corrosion des échantillons archéologiques.

### 1.1.2. Faciès 2

Le second faciès (Figure V-1 (b)) présente des liserés de sulfures de fer sous forme de strates ( $e \in [10 ; 100] \mu\text{m}$ ) dans toute la zone comprise entre le métal et l'interface avec la surface d'origine du coupon. Entre les strates de sulfures de fer est détecté un mélange de magnétite, majoritaire, et de chukanovite. Il s'agit du faciès rencontré localement dans l'échantillon MCO 1202 Canne 3 ter corrodé sur une durée de 24 mois.

Malgré une étude peu axée sur les sulfures de fer, les précédentes caractérisations réalisées par Schlegel (Schlegel and Blanc, 2014) sur d'autres coupons issus des expérimentations MCO réalisées à Bure semblent présenter le même type de faciès. En effet

dans ces échantillons, la zone comprise entre le métal et la surface d'origine est essentiellement constituée d'un mélange de magnétite et de chukanovite avec localement des zones de sidérite. En outre, des zones plus riches en soufre ( $1 \% < \%_{\text{atomique}}(\text{S}) < 2 \%$ ) sont observées proche de l'interface avec le métal sur les deux échantillons étudiés (AA260 et A213). Cela pourrait indiquer la présence de sulfures de fer proche du métal.

## **1.2. Formation et évolution**

Les sulfures de fer, quelle que soit leur localisation par rapport à la couche de produits de corrosion, résultent de la précipitation d'ions ferreux avec des ions sulfures. La première phase de sulfure de fer résultant de la mise en contact de ces deux types d'ions est la mackinawite nanocristalline (Bourdoiseau, 2011). Or la mackinawite nanocristalline n'est pas l'unique sulfure de fer rencontré dans nos échantillons. Nous allons désormais nous intéresser aux facteurs susceptibles d'avoir impacté le(s) type(s) de sulfures de fer formé(s) à partir de la mackinawite nanocristalline selon l'échantillon considéré.

### **1.2.1. MCO 1202**

L'échantillon MCO 1202 Canne 3 ter se caractérise par l'homogénéité de ses phases de sulfures de fer. En effet, quel que soit le liseré analysé, le seul sulfure de fer détecté est la mackinawite nanocristalline, c'est-à-dire la première phase de sulfures de fer qui précipite dès la mise en présence d'ions sulfures et d'ions ferreux (Bourdoiseau, 2011). Le plus souvent cette phase évolue spontanément en mackinawite cristalline. Selon les études menées par Bourdoiseau au cours de sa thèse (Bourdoiseau, 2011), la permanence de la forme nanocristalline de la mackinawite pourrait s'expliquer par une valeur élevée de pH ( $\text{pH} > 10$ ). En effet, la cristallisation de la mackinawite pourrait se réaliser par le biais de processus de dissolution-reprécipitation. Or, il est probable qu'une élévation de pH entraîne une stabilisation des nanocristallites de mackinawite par adsorption d'anions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{S}^{2-}$  à leur surface. Ainsi la dissolution de la mackinawite nanocristalline, donc sa cristallisation, serait ralentie.

### 1.2.2. CBCC

L'échantillon CBCC présente également de la mackinawite nanocristalline après une durée de corrosion aussi longue que 13 mois de corrosion. Nous pouvons donc émettre la même hypothèse que dans le cas de l'échantillon MCO selon laquelle une élévation de pH permettrait de stabiliser ce précipité initial.

Néanmoins d'autres sulfures de fer sont également détectés, mélangés à l'échelle submicrométrique. Tout d'abord nous observons de la mackinawite cristalline ce qui met en évidence un début de cristallisation de la mackinawite nanocristalline. Par ailleurs nous observons également de la mackinawite contenant du fer (III), de la greigite et de la pyrite. Ces phases résultent de l'oxydation de la mackinawite (nanocristalline ou cristalline) (Bourdoiseau et al., 2011; Butler and Rickard, 2000; Hunger and Benning, 2007; Rickard and Luther III, 1997; Wilkin and Barnes, 1997; Yamaguchi and Wada, 1972). Ces phases oxydées n'ont pas été détectées lors des caractérisations réalisées par Chautard au cours de sa thèse (Chautard, 2013). Par conséquent, l'oxydation a dû avoir lieu au cours du stockage de l'échantillon entre la fin de son étude et le début de nos analyses.

### 1.2.3. Echantillons archéologiques

Enfin les échantillons archéologiques présentent une grande hétérogénéité de phase de sulfures de fer au sein des liserés. Par ailleurs, les sites terrestres de Glinet et Raadhuspladsen se distinguent du site subaquatique d'Arles-Rhône 3 par le type de sulfures de fer observés (Tableau V-1).

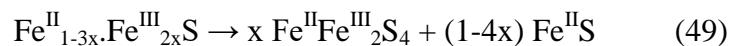
#### 1.2.3.1. Profil 1 : Glinet & Raadhuspladsen

Dans le profil du type présenté sur la Figure V-1 (c), les sulfures de fer sont localisés dans la partie externe de la couche de produits de corrosion et jusqu'à plusieurs centaines de micromètres au sein du milieu transformé. Généralement, la greigite ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) est le seul sulfure de fer identifié dans les échantillons provenant du site de Raadhuspladsen. Au contraire, nous observons dans les échantillons provenant du site de Glinet, un mélange à l'échelle submicrométrique de mackinawite cristalline ( $\text{FeS}_{1-x}$ ), de greigite ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) et plus rarement de mackinawite contenant du Fe(III) en proportions variables.

L'étude de Bourdoiseau et al. (Bourdoiseau et al., 2011) apporte des informations sur la formation de la greigite en conditions anoxiques. En effet dans cette étude ont été réalisées des synthèses de greigite à partir des sels  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{S}$  en solution aqueuse anoxique. Les auteurs ont alors étudié l'influence de deux paramètres :  $R = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]$  et le pH.

Il a été montré que la formation de la greigite est favorisée par un rapport  $R = \frac{3}{4}$  (Bourdoiseau et al., 2011).

Les expériences ont également montré que la vitesse d'oxydation de la mackinawite cristalline en greigite augmente lorsque le pH est inférieur à 6,6. En effet, un pH acide apporte des agents oxydants (les protons) au milieu. Ces protons permettent donc d'oxyder la mackinawite cristalline en mackinawite contenant du Fe(III) puis en greigite. D'autres études confirment que des conditions acides facilitent la formation de greigite en milieu anoxique (Benning et al., 2000b; Rickard et al., 2007; Yamaguchi and Wada, 1972). Lorsque les conditions acides, donc légèrement oxydantes, ne sont pas maintenues assez longtemps (moins de 2h), la mackinawite contenant du Fe(III) est seulement partiellement oxydée en greigite et il en résulte un mélange de greigite et de mackinawite cristalline. Nous pourrions nous attendre à obtenir plutôt un mélange de greigite et de mackinawite contenant du fer(III). Cependant, ce dernier composé est instable et se dismute en un mélange de greigite et de mackinawite cristalline selon la réaction (Bourdoiseau et al., 2008, 2011) :



Ainsi les conditions oxydantes doivent être assez stables pour permettre la transformation complète de la mackinawite cristalline en greigite.

Nous avons observé la présence de greigite dans tous les échantillons étudiés. Le rapport  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{S}^{2-}]$  a donc dû être proche de  $\frac{3}{4}$ , au moins temporairement, dans ces deux sites d'enfouissement.

La présence de liserés de greigite pure dans les clous de Raadhuspladsen, nous permet d'émettre l'hypothèse selon laquelle les conditions d'enfouissement ont été légèrement oxydantes pendant un laps de temps assez long pour permettre la transformation complète de la mackinawite cristalline en greigite.

Au contraire, le processus d'oxydation aurait été incomplet dans le site de Glinet menant à la présence persistante de mackinawite cristalline au sein des liserés.

Afin de vérifier la vraisemblance de ces hypothèses, la topographie et les données environnementales des différents sites archéologiques est étudiée. En effet, elle peut nous renseigner sur les conditions d'enfouissement, et notamment sur le caractère oxydant ou réducteur du milieu.

Dans le cas du site de Glinet, nous pouvons supposer que, suite à l'enfouissement des clous, des conditions anoxiques se sont établies dans le système et se sont maintenues jusqu'à l'excavation du site, époque durant laquelle le potentiel du milieu était compris entre 100 et 270 mV/ESH (partie II.2.2.3) (Saheb, 2010a). En effet, la présence d'un barrage associé à une retenue d'eau surplombant le site de l'ancienne forge (Figure III-10 (b)), à une cinquantaine de mètres de celui-ci, assure la saturation en eau du sol (Arribet-Deroin, 2001). De courtes périodes durant lesquelles le sol n'était pas saturé en eau ont pu avoir lieu, expliquant l'oxydation partielle de la mackinawite cristalline en greigite. Néanmoins, les conditions d'enfouissement ont du être majoritairement anoxiques sur le site de Glinet, d'où l'occurrence d'un phénomène d'oxydation seulement partiel.

Au contraire, les clous provenant du site de Raadhuspladsen ont été découverts à 1,8 m au-dessus du niveau de la mer et à environ un kilomètre du bord de mer. Des variations de la saturation en eau du sol ont donc pu avoir lieu depuis l'enfouissement des clous sur ce site. Par ailleurs, ce site est situé en plein cœur de la ville de Copenhague (Figure III-10 (c)). Par conséquent, l'urbanisation des quatre derniers siècles a pu conduire à des modifications des conditions d'enfouissement dû aux nombreux travaux de terrassement et de construction réalisés à proximité. Ainsi il est probable que des phases transitoires oxydantes se soient produites, permettant l'oxydation complète de la mackinawite cristalline en greigite.

### **1.2.3.2. Profil 2 : Arles-Rhône 3**

Le second type de profil (Figure V-1(d)) n'est observé que dans les échantillons provenant du site d'Arles-Rhône 3. Ce profil est caractérisé par la présence de deux zones de sulfures de fer distinctes.

Comme présenté précédemment, la composition de la première zone, située en partie externe de la couche de produits de corrosion, est similaire à la composition des liserés observés sur les clous de Glinet. Il s'agit d'un mélange de greigite et de mackinawite cristalline (Tableau V-1). Le processus d'oxydation a été incomplet dans le cas du site

d'Arles-Rhône 3 puisque dans la partie externe de la couche de produits de corrosion, des liserés de greigite mélangée à de la mackinawite cristalline sont observés.

Les clous provenant de ce site étaient situés dans le tiers avant ou les trois-quarts tribord du chaland. Or, ces parties de l'épave ont été enfouies rapidement et de manière pérenne dans les sédiments. De plus, l'épave a ensuite été recouverte de milliers d'amphores et de poteries, enfouissant d'autant plus l'épave au sein des sédiments (Marlier, 2014) (Figure III-10 (a)). Nous pouvons donc formuler la même hypothèse que dans le cas du site de Glinet : depuis le naufrage et jusqu'aux fouilles archéologiques, les clous d'Arles-Rhône 3 ont toujours été situés dans un environnement anoxique empêchant l'oxydation complète de la mackinawite cristalline en greigite.

La seconde zone de sulfures de fer, en revanche, est spécifique au site d'Arles-Rhône 3. Elle est située au sein du milieu transformé et composée de pyrite (Figure V-1 (d)). Plusieurs hypothèses sont proposées dans la littérature pour expliquer la formation de pyrite. Certaines considèrent des mécanismes totalement inorganiques tandis que d'autres impliquent la présence de matière organique et/ou de bactéries.

La pyrite est une espèce formée en conditions légèrement oxydantes (Bourdoiseau et al., 2008; Butler and Rickard, 2000; Luther III, 1991; Rickard, 1975; Rickard et al., 2007) et en excès de sulfures (Benning et al., 2000b; Hunger and Benning, 2007; Schoonen and Barnes, 1991c, 1991b; Sweeney and Kaplan, 1973).

Un rapport Fe/S de  $\frac{1}{2}$  favorise la formation de pyrite par rapport à la mackinawite ou à la greigite (Bourdoiseau et al., 2008). Ainsi, une plus grande quantité de sulfures et/ou une plus faible quantité d'ions ferreux dans le milieu transformé par rapport à la couche de produits de corrosion mène à la formation de pyrite plutôt que de la greigite. Cependant, un rapport Fe/S de  $\frac{1}{2}$  ne peut expliquer à lui seul la formation de pyrite dans le milieu transformé des clous du site d'Arles-Rhône 3.

Dans ces échantillons, toutes les étapes de la nucléation de la pyrite sont observées (Figure IV-34) : framboïdes isolées, agglomération poreuse de framboïdes, agglomération non-poreuse de pyrite framboïdale et d'une phase interstitielle de pyrite ; agglomération non-poreuse présentant des vestiges de framboïdes. Les observations en microscopie optique concordent avec celles décrivant le processus de nucléation de la pyrite et réalisées par Kohn et al 1998 (Kohn et al., 1998b). Or, des études ont montré que la barrière de nucléation de la pyrite est élevée (Harmandas et al., 1998; Schoonen and Barnes, 1991c). Sans conditions



particulières, cette barrière d'énergie est difficilement surpassée et la nucléation de la pyrite n'a pas lieu.

La présence de surfaces actives de sulfures de fer, telles que la greigite ou la mackinawite contenant du Fe(III) peut permettre l'initiation du processus de nucléation de la pyrite (Schoonen and Barnes, 1991c). Puis, lorsqu'un premier noyau de pyrite est formé, le processus de nucléation s'auto-entretient. Ceci est en accord avec l'hypothèse généralement admise selon laquelle un précurseur greigite et/ou la mackinawite est nécessaire pour initier la nucléation de la pyrite (Benning et al., 2000b; Hunger et al., 2006; Rickard et al., 2007; Schoonen and Barnes, 1991b; Sweeney and Kaplan, 1973; Wilkin and Barnes, 1996, 1997; Yoko Furukawa and H. L. Barnes, 1995). La présence de greigite et de mackinawite dans la partie externe de la couche de produits de corrosion des échantillons du site d'Arles-Rhône 3 pourrait donc avoir rendu possible la formation d'un premier noyau de pyrite. Suite à l'initiation de la nucléation, le processus de formation de framboïdes de pyrite pourrait s'être auto-entretenu.

Nous n'avons observé ni mackinawite ni greigite dans le milieu transformé des clous d'Arles-Rhône 3. L'absence de ces sulfures de fer au sein du milieu transformé pourrait résulter de la consommation totale de ces phases au cours des réactions de formation de la pyrite. Cependant, nous pouvons également supposer que les phases de greigite et de mackinawite présentes dans la partie externe de la couche de produits de corrosion ne sont pas à l'origine de la nucléation de la pyrite.

En effet, plusieurs études ont mis en évidence la formation d'une quantité importante de pyrite en l'absence de précurseurs de sulfures de fer mais en présence de matière organique (Chen et al., 2014; Rickard et al., 2007). D. Rickard et al. (Rickard et al., 2007) ont étudié les processus de précipitation de la pyrite, à température ambiante, au sein de cellules de plantes supérieures et d'algues. Ils montrent que ces cellules ont une plus grande réactivité de surface que les grains de pyrite. La formation de la pyrite peut donc se produire dans des conditions de sursaturation plus faibles lorsque des cellules de plantes sont présentes dans le système. En effet, les micro-organismes sont d'excellents précurseurs à la nucléation de la pyrite (Degens and Ittekkot, 1982b; Ferris et al., 1987b; Kohn et al., 1998b; Xiao et al., 2010). En effet, les cellules organiques, qu'elles proviennent des plantes ou de bactéries, sont composées de fonctions oxygénées pouvant former des polyèdres métal-oxygène (Degens and Ittekkot, 1982b; Ferris et al., 1987b). Au sein de ce type de structure, les ions ferreux sont plus réactifs, ce qui facilite les processus de nucléation. Ainsi, en l'absence de greigite et de mackinawite à

proximité de framboïdes de pyrite observés sur les clous du site d'Arles-Rhône 3, la présence des cellules organiques a pu permettre l'initiation du processus de nucléation de la pyrite.

Cela pourrait expliquer pourquoi la pyrite est observée dans les clous de l'épave d'Arles-Rhône 3, et dans du bois archéologique issu de l'épave Vasa (1628) étudiée par Y. Fors (2008). Dans les deux cas, une grande quantité de matière organique, le bois, était présente dans l'environnement proche.

Par ailleurs, la présence simultanée de phosphore et de soufre au sein de certaines cellules de bois du clou T7Ta3Cl3 (Figure IV-35) peut être associée à la présence de bactéries (AlAbbas et al., 2013; Chongdar et al., 2005; Cote Coy, 2013). Cela suggère que non seulement les cellules du bois, mais également la présence de bactéries dans l'environnement proche auraient pu permettre la formation des framboïdes de pyrite dans le milieu transformé des clous du site d'Arles-Rhône 3.

Dans la littérature, et notamment dans le cas d'échantillons archéologiques, la formation de sulfures de fer au sein des produits de corrosion est très souvent associée à l'intervention de métabolismes bactériens au cours des processus de corrosion (Fors, 2008; Rémazeilles et al., 2010b).

Ainsi, dans le cas d'environnements pauvres en sulfures, l'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer la formation de sulfures de fer est effectivement l'intervention de bactéries dans les processus de corrosion. En revanche dans le cas d'environnements riches en sulfures minéraux, comme celui du stockage en milieu géologique profond, la formation de sulfures de fer ne fait pas nécessairement intervenir le métabolisme bactérien. En effet, la présence d'ions sulfures dans le milieu peut résulter de phénomènes totalement abiotiques tels que les processus de dissolution des sulfures minéraux (Rickard and Luther, 2007b). Dans ce type d'environnement il est alors nécessaire de déterminer si les sulfures de fer observés sont d'origine biotique ou abiotique.

## 2. Détermination de l'origine des sulfures de fer dans les différents systèmes d'étude

L'objectif de cette partie est ainsi d'établir un protocole analytique permettant de déterminer l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer en fonction du contexte de prélèvement. Pour cela, le Tableau V-2 et la Figure V-2 rappellent les fractionnements isotopiques de sulfures de fer par rapport aux sulfates de la solution selon le système étudié.

Tableau V-2 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport aux sulfates en fonction des échantillons

Systèmes modèles							
Point	ALDS4-a	ALDS4-b	ALDS6-a	ALDS6-b	ALDS6-c	ALDS6-d	BCDS3I-a
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	10,5 ± 6,4	14,4 ± 5,7	7,9 ± 6,1	5,1 ± 6,2	12,6 ± 6,4	13,2 ± 6,4	-25,3 ± 5,2
Point	BCDS3I-b	BLDS1I	BLDS2I	BLDS3I	BLDS4I-a	BLDS4I-b	BLDS5I
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	-26,2 ± 6,4	-29,3 ± 6,5	-8,5 ± 6,6	-25,8 ± 4,9	-12,2 ± 4,9	-24,8 ± 5,0	-7,2 ± 6,4
Echantillon CBCC							
Point	1	2	3				
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	-4,9 ± 4,9	-4,4 ± 4,4	-4,1 ± 4,6				
Echantillon MCO							
Point	1	2	3	4	5	6	7
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	-15,8 ± 6,1	-12,9 ± 3,6	-3,9 ± 7,6	-6,1 ± 7,0	-0,6 ± 6,1	-2,0 ± 6,6	-5,3 ± 8,8
Point	8	9	10	11	12	13	14
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	8,3 ± 6,6	7,6 ± 5,8	7,9 ± 5,9	-5,5 ± 6,8	-18,2 ± 7,9	-13,5 ± 7,4	-3,8 ± 6,3
Point	15	16	17	18	19	20	21
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	5,2 ± 3,5	-24,0 ± 9,7	-10,1 ± 7,2	-10,3 ± 7,2	-12,3 ± 7,5	-12,5 ± 7,4	-23,2 ± 10,6
Point	22	23	24	25	26	27	28
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	-3,7 ± 7,2	16,2 ± 3,5	12,4 ± 3,5	-8,8 ± 5,4	11,7 ± 3,5	-2,4 ± 3,6	-3,1 ± 3,6
Point	29						
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	15,1 ± 3,3						
Echantillons d'Arles Rhône 3							
Point	P5	P6	GM10	GM20			
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	6,8 ± 6,7	4,4 ± 6,6	15,5 ± 10,0	-0,8 ± 10,0			
Echantillons de Glinet							
Point	A	B	C	D	E	F	G
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	18,7 ± 10,6	10,8 ± 10,8	30,3 ± 8,0	23,8 ± 7,8	-9,8 ± 7,8	1,8 ± 9,4	24,5 ± 7,8
Point	H	I	J	K	L		
$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfures-sulfates}} (\text{‰})$	31,3 ± 8,4	-8,2 ± 10,1	-0,3 ± 6,0	13,1 ± 5,0	6,9 ± 5,0		

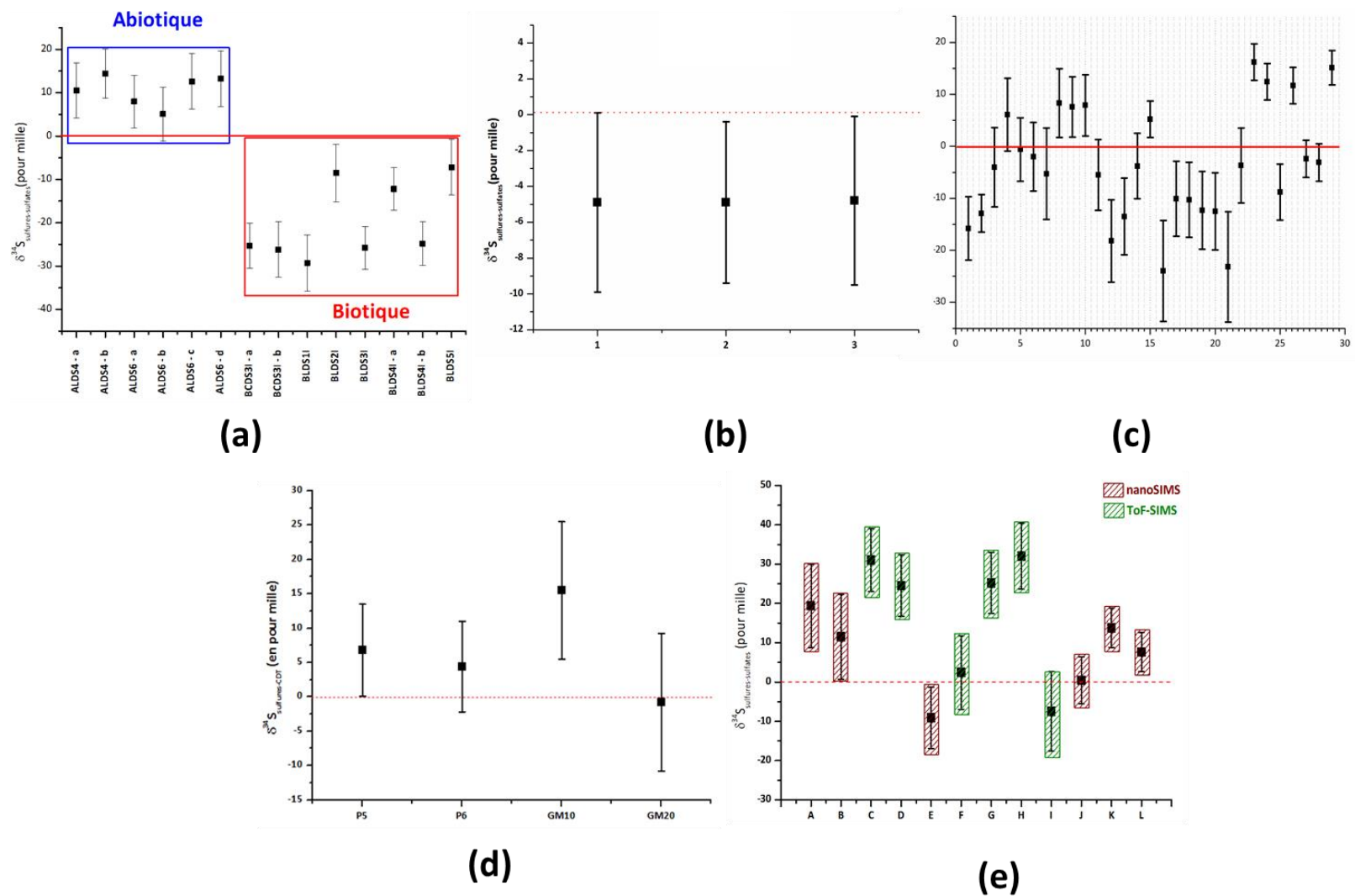


Figure V-2 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport aux sulfates en fonction des échantillons : (a) systèmes modèles ; (b) CBCC ; (c) MCO 1202 Canne 3ter ; (d) Arles Rhône 3 ; (e) Glinet

## 2.1. Systèmes modèles

Nous avons vu précédemment (partie IV.2.2.1.) que des analyses isotopiques ont été réalisées en nanoSIMS sur les sulfures de fer formés en surface de coupons de fer **en présence ou non de la souche bactérienne *Desulfotomaculum aquiferis* S105**, souche faisant partie de la famille des bactéries sulfato-réductrices. Les coupons de fer étudiés ont été corrodés en solution carbonatée anoxique et en présence d'un **excès de sulfates** pendant des durées allant jusqu'à dix mois.

Nous avons constaté sur ces coupons une légère oxydation des sulfures de fer au cours de leurs caractérisations. En effet les sulfures de fer « frais », c'est-à-dire formés depuis peu de temps, sont très sensibles à l'oxygène (cf : annexe « Synthèses » et (Bourdoiseau, 2011)). Or malgré l'utilisation d'une cellule anoxie lors de l'analyse  $\mu$ Raman de ces coupons, la présence de traces d'oxygène n'a pas pu être évitée. En outre, lors du transfert des coupons dans la chambre d'analyse du MEB, les coupons subissent un bref passage à l'air suffisant pour entraîner l'oxydation des sulfures de fer. Ainsi la mackinawite nanocristalline et/ou cristalline initialement formées en surface de ces coupons et identifiées par  $\mu$ Raman ont conduit à la formation de mackinawite partiellement oxydée et/ou de greigite. Néanmoins, cette oxydation des sulfures de fer étant une réaction totalement inorganique, les fractionnements isotopiques obtenus ne devraient pas avoir été impactés de manière significative par cette transformation. En effet, dans la littérature, les fractionnements isotopiques résultant de réactions inorganiques restent faibles, de l'ordre de quelques pour mille à une dizaine de pour mille (Brunner and Bernasconi, 2005; Thode, 1991). Les mesures effectuées sont donc représentatives des fractionnements obtenus par la corrosion en milieu abiotique ou biotique.

Les expériences menées en conditions abiotiques ont abouti à des fractionnements isotopiques du soufre dans les sulfures par rapport aux sulfates compris entre  $5,1 \pm 6,2$  ‰ et  $14,4 \pm 5,7$  ‰ pour l'ensemble des coupons étudiés : ALDS4 c'est-à-dire après 7 mois d'immersion en conditions de corrosion ; et ALDS6 c'est-à-dire après 11 mois d'immersion en conditions de corrosion. Ainsi **les processus de formation abiotique des sulfures de fer peuvent entraîner des variations locales du fractionnement isotopique du soufre de l'ordre de 10 ‰**. Cela est cohérent avec l'ordre de grandeur des fractionnements isotopiques relevés dans la littérature dans le cas de composés soufrés d'origine inorganique n'ayant pas

été impliqués dans le cycle sédimentaire (météorites, intrusion granitique, roches ignées d'origine primaire) (Thode, 1991).

Les fractionnements isotopiques du soufre au sein des sulfures biotiques par rapport aux sulfates de la solution sont compris quant à eux entre  $-29,3 \pm 6,5 \text{ ‰}$  et  $-7,2 \pm 6,4 \text{ ‰}$ . Nous validons ainsi que les bactéries utilisent préférentiellement les sulfates composés de soufre 32 par rapport aux sulfates composés de soufre 34 pour leur activité métabolique. Les fractionnements isotopiques obtenus vont de quelques pour mille à une trentaine de pour mille.

Enfin et surtout, les analyses isotopiques réalisées par nanoSIMS sur les coupons de fer ont mis en évidence une déplétion systématique en soufre 34 des sulfures de fer formés en conditions biotiques par rapport aux sulfures de fer formés en conditions abiotiques. **Cela valide l'hypothèse selon laquelle la détermination de la composition isotopique locale du soufre au sein des sulfures de fer par des techniques de spectrométrie de masse à ions secondaires permet effectivement de distinguer les sulfures de fer d'origine bactérienne de ceux d'origine inorganique.**

## 2.2. Systèmes réels

Dans cette étude plusieurs systèmes réels sont étudiés : échantillon MCO 1202 Canne 3ter, échantillon CBCC, échantillons du site de Glinet, échantillons du site d'Arles-Rhône 3 et échantillons du site de Raadhuspladsen. Dans le cas de ces systèmes, des ions  $S^{2-}$  dissous peuvent être présents dans le système initial de corrosion. En effet les sols environnant les échantillons contiennent des sulfures minéraux tels que la pyrite ou la marcassite par exemple. Ces minéraux peuvent faire l'objet de réactions de dissolution entraînant la production d'ions  $S^{2-}$  dissous en solution. Dans ce type de milieu il existe donc deux sources d'ions  $S^{2-}$  possibles : les ions  $S^{2-}$  produits par réduction microbienne des sulfates ; et les ions  $S^{2-}$  résultant de la dissolution des sulfures minéraux.

Or les ions  $S^{2-}$  résultant de la dissolution des sulfures minéraux peuvent avoir une composition isotopique différente de celle des sulfates en solution (Thode, 1991). Par conséquent, la précipitation en sulfures de fer d'ions  $S^{2-}$  issus de la dissolution des sulfures

minéraux avec des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est un processus de formation abiotique qui peut néanmoins aboutir à des fractionnements isotopiques du soufre dans les sulfures de fer par rapport aux sulfates de la solution supérieurs en valeur absolue à 10 ‰.

Afin d'illustrer ce propos, prenons le cas d'un milieu dans lequel le fractionnement isotopique des ions  $\text{S}^{2-}$  issus de la dissolution des sulfures minéraux par rapport aux sulfates de la solution environnante est de l'ordre de -20 ‰. Les sulfures de fer issus de la précipitation de ces ions  $\text{S}^{2-}$  avec des ions  $\text{Fe}^{2+}$  auront un fractionnement isotopique d'environ -20 ‰. En se basant uniquement sur le signe du fractionnement isotopique des sulfures de fer par rapport aux sulfates de la solution environnante, la conclusion serait que les sulfures de fer sont d'origine bactérienne alors qu'en réalité ils ont précipité à partir d'ions  $\text{S}^{2-}$  issus de la dissolution des sulfures minéraux, donc d'origine inorganique.

Il est donc nécessaire de comparer la composition isotopique des sulfures de fer formés non seulement à la composition isotopique des sulfates en solution mais également à la composition isotopique des ions  $\text{S}^{2-}$  issus de la dissolution des sulfures minéraux.

Néanmoins, l'étude de la composition isotopique des ions  $\text{S}^{2-}$  dissous dans le système initial de corrosion n'est pas porteur d'information. En effet, si la population bactérienne susceptible de produire des ions  $\text{S}^{2-}$  à partir d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  est déjà présente initialement dans le milieu, tout ou une partie des ions  $\text{S}^{2-}$  dissous peuvent déjà provenir de la réduction microbienne des sulfates. Par conséquent la composition isotopique des ions  $\text{S}^{2-}$  dissous est une moyenne de la composition isotopique des ions  $\text{S}^{2-}$  issus de la dissolution de sulfures minéraux et des ions  $\text{S}^{2-}$  issus de la réduction microbienne des sulfates.

En revanche l'étude de la composition isotopique du soufre au sein des sulfures (minéraux) présents dans le système de corrosion renseigne sur la composition isotopique des ions  $\text{S}^{2-}$  dissous résultant de la dissolution de ces minéraux. Lorsque cela est possible, il est donc intéressant d'étudier la composition isotopique du soufre au sein des sulfures minéraux présents dans le système de corrosion.

Selon le système réel étudié, le type et le nombre d'analyses isotopiques réalisées varient. La discussion qui suit vise à déterminer l'origine la plus probable (biotique ou abiotique) des sulfures de fer formés lors de la corrosion anoxique du fer dans ces différents systèmes en adaptant notre raisonnement en fonction des informations disponibles pour

chaque système. Les différents cas possibles et le lien avec les systèmes réels étudiés dans notre projet est précisé.

### 2.2.1. MCO 1202 Canne 3ter

Dans le cas de l'échantillon MCO, la **population bactérienne** présente dans le système de corrosion est **bien connue mais non contrôlée**. Néanmoins, la présence de bactéries sulfato-réductrices dans le milieu est attestée (Mayeux, 2012; Necib et al., 2016; Poulain, 2006b).

Des études ont été préalablement réalisées par Lerouge et al. (Lerouge et al., 2011, 2014) sur la composition isotopique des pyrites présentes dans l'argilite du Callovo-Oxfordien à différentes profondeurs. Les fractionnements isotopiques obtenus sur l'ensemble des pyrites étudiées sont compris entre  $-38 \pm 0,3 \text{ ‰}$  et  $+34,5 \pm 0,3 \text{ ‰}$  par rapport à la CDT (Lerouge et al., 2011). Au niveau de la galerie où sont effectuées les expérimentations, les fractionnements isotopiques sont moins hétérogènes : entre  $-36,5 \pm 0,3 \text{ ‰}$  et  $-18,3 \pm 0,3 \text{ ‰}$  par rapport à la V-CDT (Lerouge et al., 2014). Par conséquent, la gamme de fractionnement isotopique des sulfures minéraux par rapport à la V-CDT est la suivante :  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) = [\text{X1} ; \text{X2}] = [-36,5 ; -18,3] \text{ ‰}$ .

Les analyses isotopiques réalisées au cours de cette thèse sur les sulfures de fer formés dans la couche de produits de corrosion de l'échantillon MCO1202 Canne 3 ter, ont abouti à des fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport à la CDT compris entre  $3,2 \pm 9,7 \text{ ‰}$  et  $44,5 \pm 3,5 \text{ ‰}$ . Par conséquent, la gamme de fractionnement isotopique des sulfures de fer de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter par rapport à la CDT est la suivante :  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}}) = [\text{Y1} ; \text{Y2}] = [3,2 ; 44,5] \text{ ‰}$ .

Les systèmes modèles de corrosion en condition abiotique (partie V.B.1.) ainsi que la littérature (Thode, 1991), ont mis en évidence qu'un fractionnement isotopique de l'ordre de la dizaine de pour mille maximum était susceptible de se produire lors de réactions abiotiques, telle que la réaction de précipitation des sulfures de fer à partir d'ions  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Par conséquent, la gamme maximale de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés à partir des ions  $\text{S}^{2-}$  issus de la dissolution de la pyrite est  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{ ‰}$  (Figure V-3). Or **la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures de fer présents dans la couche de produits de corrosion de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter,  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}}) =$**



[Y1 ; Y2] = [3,2 ; 44,5] ‰, n'est pas comprise dans la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures minéraux  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{ ‰} = [\text{X1-10} ; \text{X2+10}] = [-46,5 ; -8,3] \text{ ‰}$  (Figure V-3). L'hypothèse la plus probable serait donc que les  $\text{S}^{2-}$  ayant précipité avec les  $\text{Fe}^{2+}$  pour former les sulfures de fer soient issus de la réduction microbienne des sulfates plutôt que de la dissolution de la pyrite contenue dans l'argilite du COx.

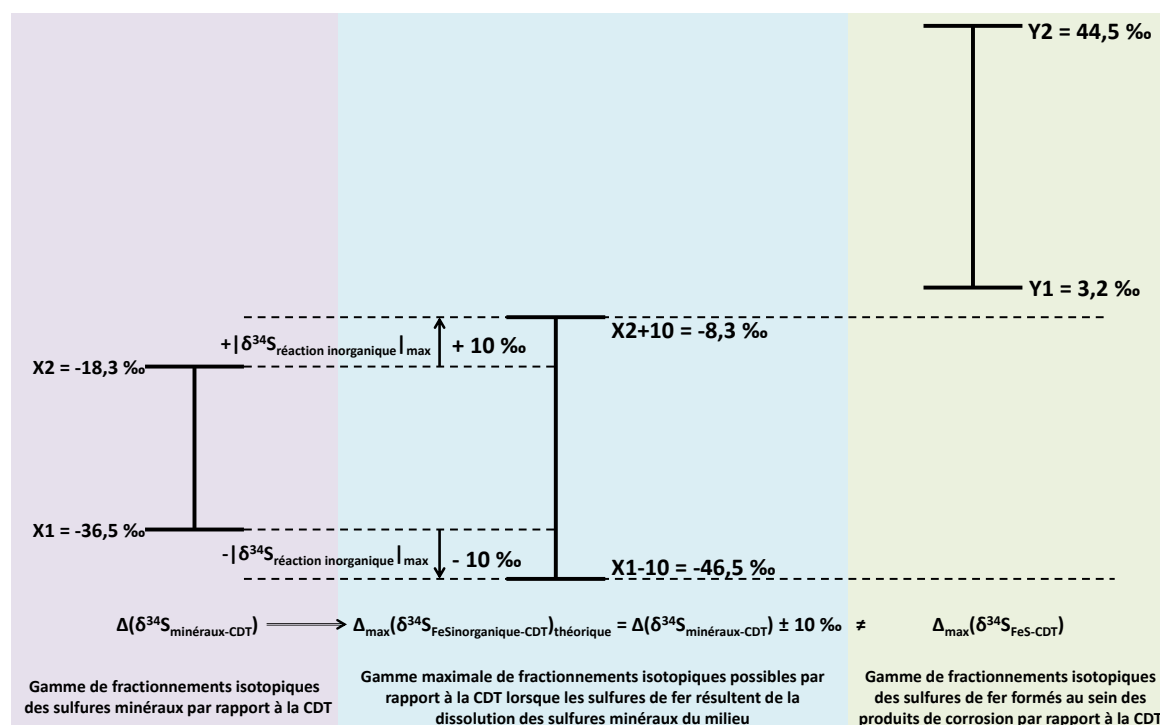


Figure V-3 : schéma de détermination de la gamme maximale de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés à partir des ions  $\text{S}^{2-}$  issus de la dissolution de la pyrite par rapport à la CDT ( $\Delta_{\text{max}}(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeSinorganique-CDT}})$ ) et comparaison avec la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés au sein des produits de corrosion par rapport à la CDT

Par ailleurs, les fractionnements isotopiques obtenus sont très hétérogènes ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}}) > 10 \text{ ‰}$ ) même dans des zones proches. Ainsi nous observons des variations de l'ordre d'une vingtaine de pour mille entre des points séparés seulement d'une dizaine de micromètres environ les uns des autres. C'est le cas par exemple des points 21,  $-23,2 \pm 10,6 \text{ ‰}$ , et 28,  $-3,1 \pm 3,6 \text{ ‰}$  (Figure IV-57, Figure IV-58 et Tableau IV-13). Trois hypothèses pourraient expliquer cette hétérogénéité locale des fractionnements isotopiques.

D'une part cela pourrait être la conséquence d'un **système ouvert dont la solution d'immersion serait en cours d'homogénéisation**. Cette hypothèse nous semble néanmoins

peu probable car la canne dont est issue l'échantillon MCO étudié a été introduite après l'homogénéisation de la solution de la chambre test.

Par ailleurs, **cette hétérogénéité des fractionnements isotopiques locaux pourraient résulter de l'activité combinée de bactéries sulfato-réductrices et de bactéries sulfato-oxydantes.** En effet, les sulfates réduits en sulfures de fer par les bactéries sulfato-réductrices pourraient ensuite être de nouveau oxydés par les bactéries sulfato-oxydantes de sorte qu'ils pourraient subir un nouveau processus de réduction et ainsi de suite. Puisque à chaque étape de réduction est associée un fractionnement isotopique, plus un composé subit de cycle réduction/oxydation, plus il est susceptible de présenter un fractionnement isotopique élevé.

**Enfin, cette hétérogénéité locale des fractionnements isotopiques pourraient également être une conséquence d'un système de corrosion fermé ou quasi-fermé, c'est-à-dire sans renouvellement (ou faible) de la source de sulfates.** En effet nous avons vu dans la partie II que les bactéries utilisent préférentiellement les  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  pour leur métabolisme. Néanmoins lorsque cette source de sulfates « légers » se tarit, comme cela peut être le cas dans un système fermé ou quasi-fermé, les bactéries utilisent progressivement de plus en plus de sulfates « lourds ». Le rapport de consommation des  $^{34}\text{SO}_4^{2-}$  et  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  évolue donc tout au long de l'activité métabolique si la source de sulfate n'est pas renouvelée. En début d'activité métabolique les sulfures produits seront déplétés en soufre 34 pour peu à peu s'enrichir en soufre 34. Le fractionnement isotopique du soufre au sein des sulfures de fer augmente donc peu à peu lorsque la concentration en sulfates « légers » diminue. De fortes hétérogénéités de fractionnements isotopiques locaux sont donc attendues dans le cas d'un système de corrosion fermé ou quasi-fermé.

Pour illustrer cette hypothèse, la Figure V-4 déjà présentée en II et rappelée ci-dessous, décrit l'évolution du fractionnement isotopique global en fonction de l'avancement de la réaction dans un système fermé pour lequel les  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  sont réduits 1,024 fois plus vite que les  $^{34}\text{SO}_4^{2-}$ . Dans le cas d'analyses isotopiques globales (par CF-IRMS par exemple), le fractionnement isotopique des sulfures de fer par rapport à la source initiale de sulfates en système fermé est très négatif en début de réaction puis augmente peu à peu jusqu'à devenir nul lorsque la source de sulfates est totalement consommée.

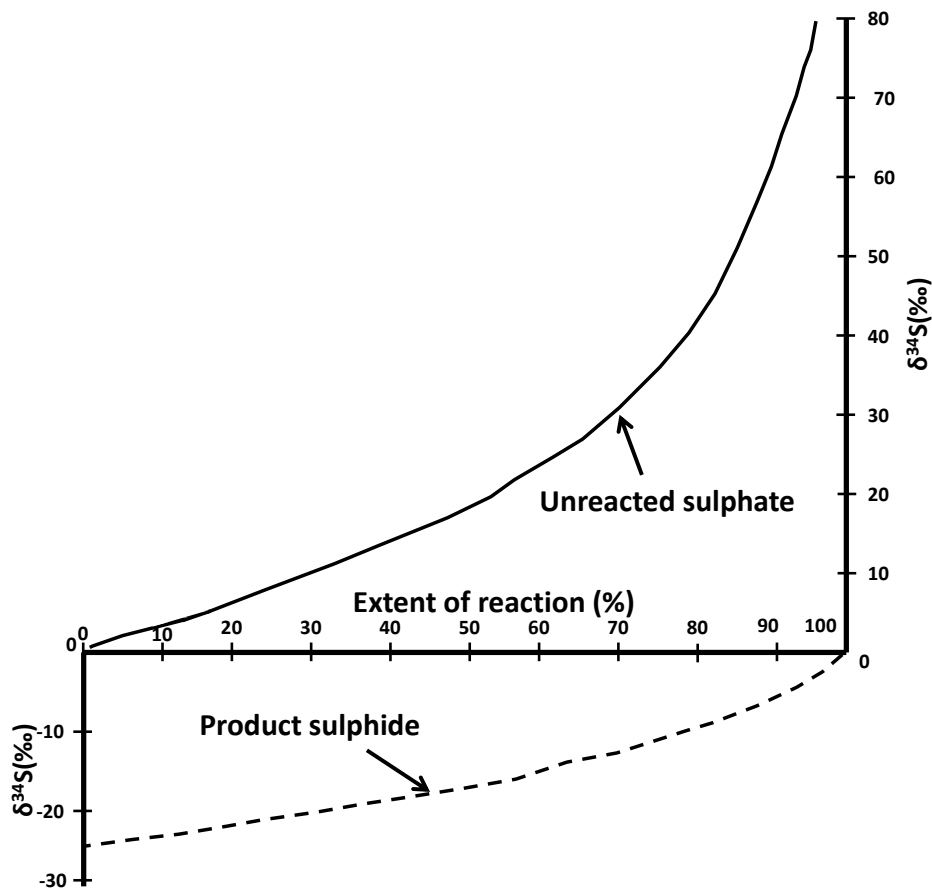


Figure V-4 : évolution du fractionnement isotopique moyen du soufre au sein des sulfures produits et des sulfates restants en système fermé lorsque  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  est réduit 1,024 fois plus vite que  $^{34}\text{SO}_4^{2-}$  (Thode, 1991b)

Dans notre étude, nous effectuons des analyses isotopiques locales. Or en début de réaction les sulfures de fer formés sont déplétés en soufre 34, puis ils se composent de plus en plus de soufre 34 jusqu'à être enrichis en soufre 34. Par conséquent, nous pouvons émettre l'hypothèse que les sulfures de fer issus du début de la réaction aboutiront à des fractionnements isotopiques locaux négatifs tandis que les sulfures de fer formés en fin de réaction, dans un système totalement fermé, conduiront à des fractionnements isotopiques locaux positifs (Figure V-5). **Un système fermé pourrait ainsi expliquer les fractionnements isotopiques positifs des sulfures de fer par rapport à la source de sulfates obtenus localement** dans la couche de produit de corrosion de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter.

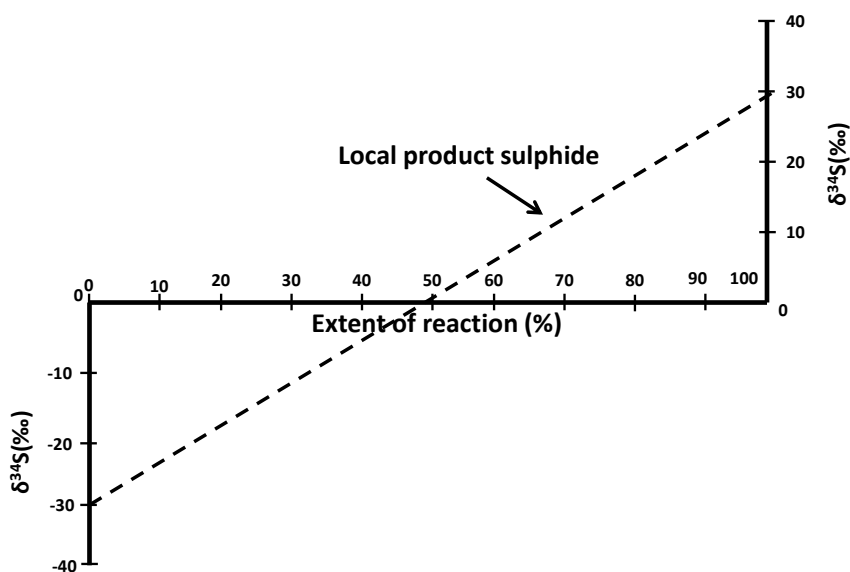


Figure V-5 : hypothèse d'évolution du fractionnement isotopique local du soufre au sein des sulfures de fer formés en système fermé.

En outre, sur cet échantillon des strates de sulfures de fer sont observées entre l'interface métallique et la surface d'origine du coupon. *A priori* les sulfures de fer les plus proches de la surface d'origine sont plus anciens que les sulfures de fer les plus proches de l'interface métallique. Par conséquent, en système fermé, les sulfures de fer proches de l'interface métallique devraient être moins déplétés en soufre 34 que les sulfures de fer proches de la surface d'origine. Or il a été montré précédemment (partie IV.2.2.2.2.) que les variations de fractionnement isotopique observées sur cet échantillon ne sont pas corrélées à la distance des strates de sulfures de fer par rapport à l'interface métallique. L'appauvrissement du milieu en  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  n'est donc pas continu dans le temps. Cette observation permet d'envisager l'hypothèse **d'un système de corrosion quasi-fermé** plutôt que d'un système de corrosion totalement fermé. Dans ce système il existerait un renouvellement de la source de sulfates mais la vitesse de ce renouvellement serait variable dans le temps et localement.

### 2.2.2. CBCC

Dans le cas de l'échantillon CBCC, deux souches bactériennes ont été inoculées dans le système préalablement stérilisé : la souche ferri-réductrice *Thermotoga subterranea* strain SLT 1 (Jeanthon et al., 1995), ainsi que la souche sulfato-réductrice *Thermodesulfovibrio hydrogeniphilus* (Haouari et al., 2008).

Aucune analyse isotopique n'a été réalisée sur les pyrites contenues dans l'argilite utilisée pour cette expérimentation. La composition isotopique des sulfures minéraux est donc inconnue dans le cas de l'échantillon CBCC.

Néanmoins, il a été possible d'analyser par CF-IRMS deux échantillons de sulfates commerciaux semblables à ceux utilisés pour la solution synthétique injectée dans la cellule afin de déterminer la composition isotopique de la source de sulfates. Ces analyses associées aux analyses isotopiques réalisées en nanoSIMS sur le liseré de sulfure de fer détecté à l'interface métal/argilite ont mis en évidence une déplétion en soufre 34 au sein des sulfures de fer par rapport à la source de sulfates. En effet, les fractionnements isotopiques du soufre obtenus en divers points du liseré de sulfures de fer valent environ -5 ‰ par rapport à la source de sulfates. Deux hypothèses peuvent alors être formulées.

La première possibilité est que les sulfures de fer observés au sein de l'échantillon CBCC sont d'origine abiotique et le fractionnement isotopique des sulfures minéraux contenus dans l'argilite par rapport aux sulfates de la solution vaut  $-5 \pm 10$  ‰. Néanmoins, l'argilite utilisée dans la cellule de percolation a été stérilisée en début d'expérience. Par conséquent, il est très probable que, du fait de la haute température (120°C) les ions  $S^{2-}$  initialement présents dans la solution porale de l'argilite aient précipité ou se soient évaporés sous forme de  $H_2S$ . Par conséquent en début d'expérience il ne devait pas y avoir d'ions  $S^{2-}$  dissous dans le système. Or, la pyrite est peu soluble en conditions anoxiques (Berner, 1970, 1984). Par conséquent la quantité de  $S^{2-}$  libérée dans la solution porale par la réaction de dissolution de la pyrite au cours des 13 mois d'expérience doit être négligeable. L'hypothèse d'une origine abiotique des sulfures de fer semble donc peu probable. D'autant plus que les cristaux de pyrite étant situés indifféremment dans tout l'échantillon d'argilite, si les sulfures de fer étaient d'origine abiotique ils devraient être observés sur l'ensemble du barreau de fer et non pas seulement proche de la zone d'injection de la solution synthétique.

La seconde hypothèse, est que les sulfures de fer observés au sein de cet échantillon sont d'origine bactérienne. En outre, ces fractionnements isotopiques sont du même ordre de grandeur que les fractionnements isotopiques obtenus dans le cas des sulfures de fer formés en surface des coupons biotiques par rapport à la source initiale de sulfate ce qui conforte l'hypothèse d'une origine bactérienne des sulfures de fer. **La présence d'une souche bactérienne sulfato-réductrice dans le système de corrosion aurait donc permis la formation de ces sulfures de fer.**

Par ailleurs, malgré des acquisitions réalisées dans des zones distantes de plusieurs centaines de micromètres, les fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport aux sulfates de la solution sont homogènes : compris entre  $-4,1 \pm 4,6 \text{ ‰}$  et  $-4,9 \pm 4,9 \text{ ‰}$  ( $\Delta < 10 \text{ ‰}$ ). Or dans cet échantillon les sulfures de fer sont détectés dans une zone localisée située à environ 1 cm du bas du barreau de fer, c'est-à-dire à proximité de la zone d'injection de la solution synthétique. Ainsi dans cette zone, **la source de sulfates est régulièrement renouvelée**. Les sulfates sont donc présents en excès dans l'environnement immédiat. Le système peut être qualifié d'ouvert, au moins localement et en ce qui concerne les sulfates. On peut alors poser l'hypothèse que malgré la consommation préférentielle des  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  par les bactéries, leur concentration varie peu. Les  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  étant toujours présents en quantité suffisante dans le milieu, les bactéries peuvent continuer de sélectionner préférentiellement les  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  sans augmenter leur consommation de  $^{34}\text{SO}_4^{2-}$ . Les sulfures biotiques produits en présence d'un excès de sulfates devraient donc présenter une composition isotopique homogène. Cela pourrait donc expliquer la grande homogénéité des fractionnements isotopiques du soufre déterminés au sein des sulfures de fer de l'échantillon CBCC.

**Les sulfures de fer auraient ainsi été formés en système ouvert à partir de  $\text{S}^{2-}$  résultant de la réduction microbienne des sulfates.**

### 2.2.3. Echantillons archéologiques

Lors de la détermination de l'origine des sulfures de fer au sein des échantillons archéologiques deux difficultés s'ajoutent.

D'une part la **population bactérienne** à proximité des clous archéologiques est **mal connue, ou complètement inconnue, et non contrôlée**.

D'autre part, les échantillons ayant subi des phénomènes de corrosion sur des durées pluri-séculaires, **nous n'avons pas accès à la composition isotopique de la source de sulfates** depuis l'origine de l'enfouissement jusqu'au moment de leur excavation, période tout au long de laquelle des sulfures ont a priori pu précipiter.

#### 2.2.3.1. Raadhuspladsen

Dans le cas des échantillons archéologiques provenant du site de Raadhuspladsen aucune analyse de composition isotopique n'a été réalisée. L'origine des sulfures de fer formés au

sein des produits de corrosion des échantillons provenant de ce site ne peut donc pas être discutée.

### 2.2.3.2. Glinet

Dans le cas du site archéologique de Glinet, aucune analyse isotopique n'a été réalisée sur les sulfures minéraux contenus dans le sol. **La composition isotopique des sulfures minéraux est donc inconnue.**

En revanche, nous avons pu effectuer un prélèvement de la solution interstitielle du sol. La composition isotopique actuelle des sulfates composant cette solution a été déterminée par CF-IRMS. Par ailleurs, **de nombreuses analyses isotopiques ont pu être réalisées par nanoSIMS et ToF-SIMS sur les sulfures de fer** observés au sein de ces échantillons.

Les résultats de ces analyses ont mis en évidence des sulfures de fer enrichis ou déplétés en soufre 34 par rapport à la source actuelle de sulfates en fonction de la zone analysée. Les fractionnements isotopiques obtenus s'étendent de  $-9,8 \pm 7,8 \text{ ‰}$  à  $31,3 \pm 8,4 \text{ ‰}$ .

Cependant, la composition isotopique des sulfates est déterminée à partir des sulfates de la solution interstitielle du site au moment du prélèvement. Ainsi, les fractionnements isotopiques des sulfures de fer ont été calculés par rapport aux sulfates de la solution interstitielle actuelle du site. Or, les clous archéologiques étudiés se sont corrodés sur le site pendant quatre siècles. **Il est donc fort probable que la composition isotopique des sulfates du site ait évolué tout au long de la durée de leur enfouissement.** Ainsi, la valeur 0 du ratio isotopique delta qui figure sur le diagramme Figure V-6, et qui correspond aux sulfates de la solution ayant conduit à la précipitation des sulfures de fer dans les couches de produits de corrosion, ne peut pas être déterminée avec précision. Les valeurs de fractionnements isotopiques des sulfures par rapport à la source de sulfates ne sont donc pas connues avec certitude sur l'ensemble de la durée d'enfouissement.

Ainsi, si l'on considère que les sulfures se sont formés dans les périodes initiales de l'enfouissement et si la source initiale de sulfates est plus enrichie en soufre 34 que les sulfates actuels, les fractionnements isotopiques des sulfures par rapport à ces sulfates pourraient devenir négatifs. C'est ce que représente la Figure V-6 sur laquelle est représentée en pointillés rouge la composition isotopique des sulfates actuelle, tandis que la flèche bleue représente une des évolutions possibles du fractionnement isotopique de la source initiale de sulfates par rapport à la source actuelle de sulfates au cours du temps. Par rapport à la source actuelle de sulfates, la plupart des fractionnements isotopiques des sulfures sont positifs, à

l'exception des acquisitions « E » et « I ». En revanche, dans le cas d'une source de sulfates initiale beaucoup plus enrichie en soufre 34 que dans la source actuelle, les fractionnements isotopiques des sulfures pourraient devenir négatifs. Il serait donc possible que les sulfures de fer soient déplétés en soufre 34 par rapport à la source initiale de sulfates si la composition isotopique de celle-ci a évolué au cours du temps.

**L'évolution de la composition isotopique des sulfates de la solution interstitielle tout au long de l'enfouissement des échantillons n'est donc pas connue avec précision.**

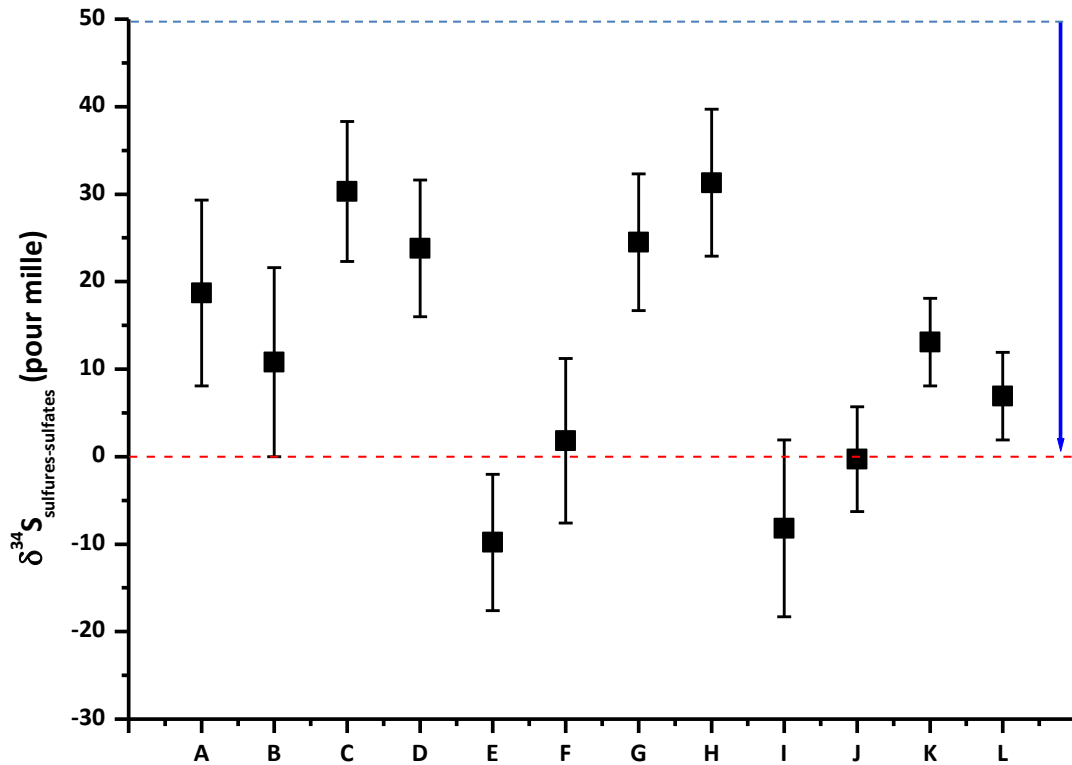


Figure V-6: échantillons du site de Glinet : fractionnements isotopiques du soufre obtenus par nanoSIMS et ToF-SIMS au sein des sulfures de fer par rapport aux sulfates de la solution interstitielle actuelle du site. La flèche bleue représente l'évolution potentielle de la composition isotopique du soufre depuis l'enfouissement des échantillons il y a 400 ans à leur excavation (pointillés rouges).

Néanmoins, l'étendue de la gamme de fractionnements isotopiques peut donner des renseignements supplémentaires sur le système de corrosion. En effet, **la gamme des fractionnements isotopiques observés au sein des différents liserés de sulfures de fer présents sur un même clou peut s'étendre jusqu'à une quarantaine de pour mille ( $\Delta > 10$  ‰).** Cela conduit à **trois hypothèses** :



- une **origine abiotique des sulfures de fer avec une composition isotopique hétérogène des sulfures minéraux contenus dans le milieu** ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) > 20$  ‰).
- la **seconde est une origine biotique des sulfures de fer, potentiellement en système ouvert, lorsque la composition isotopique des sulfates en solution varie pendant la période de précipitation de ces phases**. En effet, la période de précipitation des sulfures de fer peut s'étendre sur plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'années depuis l'enfouissement des objets. Or, la composition isotopique locale des sulfures de fer dépend de la composition isotopique des sulfates de la solution au moment de la précipitation des sulfures de fer dans la zone étudiée. Dans le cas d'une forte variation de la composition isotopique des sulfates de la solution au cours de la période de précipitation des sulfures de fer, les fractionnements isotopiques obtenus sur les sulfures de fer varieront également fortement.
- enfin, la dernière est **une origine biotique des sulfures de fer en système de corrosion de type fermé ou quasi-fermé** pourrait donc expliquer à la fois l'étendue de la gamme de fractionnements isotopiques déterminée et l'obtention de fractionnements isotopiques locaux positifs (partie V.2.2.1.).

Dans le cas des échantillons du site de Glinet, l'analyse isotopique seule ne permet pas de conclure sur une origine biotique ou abiotique des sulfures de fer. Cependant, la présence de bactéries sulfato-réductrices dans le milieu transformé et/ou la couche de produits de corrosion d'un clou archéologique provenant du site de Glinet a préalablement été mis en évidence en microscopie à fluorescence lors d'une étude réalisée par Rémazeilles et al. (Remazeilles et al., 2010). La présence de bactéries sulfato-réductrices dans le système global de corrosion de Glinet est donc attestée. Par conséquent, l'hypothèse d'une formation biotique des sulfures de fer au sein des échantillons de ce site est très probable.

### 2.2.3.3. Arles-Rhône 3

Dans le cas des échantillons archéologiques provenant du site d'Arles-Rhône 3, **nous ne connaissons pas la composition isotopique du soufre que ce soit au sein des sulfates présents tout au long de la période d'enfouissement du chaland gallo-romain (deux millénaires), au sein des sulfates présents actuellement au niveau du site d'enfouissement, ou au sein des minéraux sulfurés présents dans le milieu**. En revanche,

la composition isotopique des sulfures de fer observés dans l'échantillon T6F12C13 a pu être déterminée par nanoSIMS (Figure IV-61 et Tableau IV-14). Les fractionnements isotopiques ont ensuite été calculés par rapport à la V-CDT.

Nous constatons que les acquisitions réalisées dans les zones greigite/mackinawite correspondent à des valeurs comprises entre  $-1 \pm 10 \text{ ‰}$  et  $16 \pm 10 \text{ ‰}$ . L'intervalle maximal des fractionnements isotopiques locaux dans cette zone est de  $17 \text{ ‰}$  ( $\Delta > 10 \text{ ‰}$ ). Cependant nous n'avons réalisé que deux acquisitions sur ce type de zone. **Il serait nécessaire de collecter plus de données afin de valider le caractère hétérogène du fractionnement isotopique au sein des liserés de greigite/mackinawite. Si l'hétérogénéité de ces liserés est validée, alors les trois hypothèses déjà présentées pour les échantillons de Glinet peuvent être formulées :**

- **origine biotique des sulfures de fer en système fermé ou quasi-fermé.**
- **origine biotique des sulfures de fer lorsque la composition isotopique des sulfates en solution varie pendant la période de précipitation de ces phases.**
- **origine abiotique des sulfures de fer mais avec une composition isotopique hétérogène des sulfures minéraux contenus dans le milieu.**

Les mesures du fractionnement isotopique dans les zones pyrite sont, quant à elles, très proches :  $\Delta < 10 \text{ ‰}$  ( $7 \pm 7 \text{ ‰}$  et  $4 \pm 7 \text{ ‰}$ ). **Si l'homogénéité des fractionnements isotopiques dans les zones de pyrite est confirmée par un plus grand nombre de mesures, plusieurs hypothèses peuvent être émises :**

- **origine abiotique de la pyrite.**
- **origine biotique de la pyrite mais en système ouvert avec une composition isotopique de la source de sulfates qui n'évolue pas au cours de la période de précipitation de la pyrite.**

Nous avons vu précédemment que les phénomènes de nucléation de la pyrite, telles qu'observés dans les échantillons du site d'Arles-Rhône 3, sont favorisés par la présence de matière organique et/ou de bactéries. En outre, la présence simultanée de phosphore et de soufre au sein de certaines cellules de bois du clou T7Ta3C13 (Figure IV-35) a été constatée. Or la présence de phosphore peut être associée à la présence de bactéries (AlAbbas et al., 2013; Chongdar et al., 2005; Cote Coy, 2013). **Ainsi les hypothèses de formation biotique de la pyrite en présence d'un fort (zone pyrite) ou d'un faible (zone**

**greigite/mackinawite) renouvellement de la source de sulfates semblent les plus probables.**

### 2.3. Bilan méthode de détermination de l'origine des sulfures de fer en fonction des systèmes étudiés

L'étude isotopique précédente nous permet de mettre en évidence la nécessité d'adapter notre raisonnement lors de la détermination de l'origine des sulfures de fer par spectrométrie de masse à ions secondaires. Plusieurs cas sont possibles en fonction du système de corrosion étudié (renouvellement de la solution, relargage d'ions  $S^{2-}$  par les sulfures minéraux du milieu) et du contexte de prélèvement des échantillons (accès à la composition isotopique des sulfures minéraux du milieu et des sulfates en solution) :

- système de corrosion abiotique :
  - absence de sulfures dans le milieu : il n'y a pas formation de sulfures de fer lors de la corrosion anoxique du fer.
  - présence de sulfures dans le milieu : **les systèmes modèles abiotiques relèvent de ce cas.** Ces expériences ont mis en évidence que les processus de formation abiotique des sulfures de fer peuvent entraîner des **variations locales du fractionnement isotopique du soufre au sein des sulfures de fer de l'ordre de 10 ‰**. Cela est cohérent avec ce qui a été préalablement reporté dans la littérature (Thode, 1991b). Par conséquent, les sulfures de fer précipités à partir d'ions  $S^{2-}$  relargués par des sulfures minéraux de l'environnement auront toujours un fractionnement isotopique compris dans la gamme de fractionnements isotopique obtenue sur les sulfures minéraux du milieu par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}S_{\text{minéraux-CDT}})$ ), plus ou moins un fractionnement de 10 ‰ dû à la réaction inorganique de précipitation des ions  $S^{2-}$  en sulfures de fer :  $\Delta(\delta^{34}S_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{ ‰}$ .
  
- système de corrosion biotique :
  - absence de sulfures dans le milieu : les systèmes **modèles biotiques relèvent de ce cas**. Ces expériences ont permis de valider l'hypothèse selon laquelle la détermination de la composition isotopique locale du soufre au sein des sulfures de fer par des techniques de spectrométrie de masse à ions secondaires permet effectivement de distinguer les sulfures de fer d'origine bactérienne de ceux d'origine inorganique.
  
  - présence de sulfures dans le milieu : **les systèmes réels relèvent de ce cas** car la présence de sulfures minéraux (marcassite, pyrite, chalcopyrite par exemple) dans les milieux environnants est suspectée, voire même attestée dans le cas des échantillons CBCC et MCO 1202 Canne 3ter.

Les différentes possibilités découlant de ce cas sont présentées ci-dessous ainsi que dans la Figure V-11.

- composition isotopique des sulfures minéraux connue : la gamme de fractionnements isotopiques obtenue sur les sulfures de fer formés dans les couches de produits de corrosion par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}}) = [\text{Y1} ; \text{Y2}] \text{‰}$ ) est alors comparée à la gamme fractionnements isotopiques obtenue sur les sulfures minéraux du milieu par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) = [\text{X1} ; \text{X2}] \text{‰}$ ), étendue de +10 ‰ du côté des valeurs supérieures ( $\text{X2}+10 \text{‰}$ ) et de -10 ‰ du côté des valeurs inférieures ( $\text{X1}-10 \text{‰}$ ) car la réaction inorganique de précipitation des ions  $\text{S}^{2-}$  provenant de la dissolution de sulfures minéraux en sulfures de fer peut entraîner des variations locales de fractionnement isotopique de  $\pm 10 \text{‰}$  (cf : résultats des expériences sur les systèmes modèles abiotiques). Pour résumer, la gamme  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$  est donc comparée à la gamme  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{‰}$ .

  - si  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}}) = [\text{Y1} ; \text{Y2}] \text{‰}$  n'est pas incluse dans  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{‰} = [\text{X1}-10 ; \text{X2}+10] \text{‰}$ , c'est-à-dire si la gamme  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$  est décalée et/ou plus étendue que la gamme  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{‰}$ , alors les sulfures de fer sont d'origine biotique. La Figure V-7 présente les cinq configurations possibles pour que  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}}) = [\text{Y1} ; \text{Y2}] \text{‰}$  ne soit pas incluse dans  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{‰} = [\text{X1}-10 ; \text{X2}+10] \text{‰}$ .

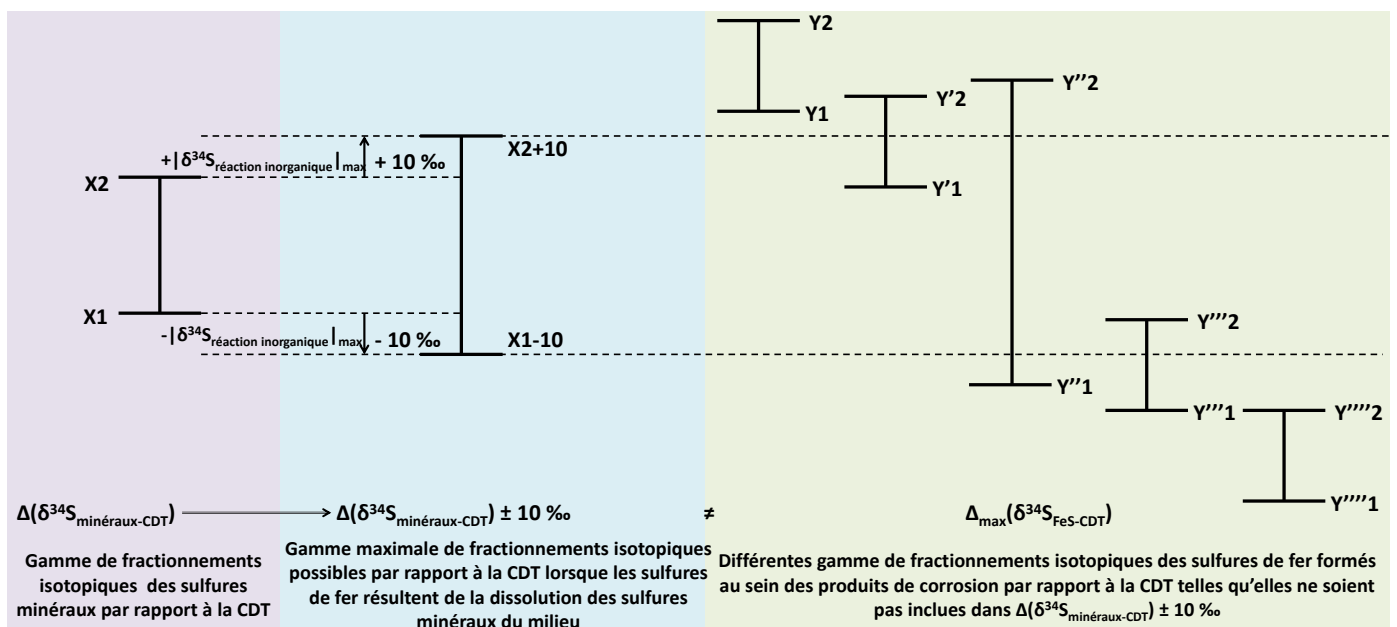


Figure V-7 : schéma des différents cas pour lesquels la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés au sein des produits de corrosion par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$ ) n'est pas incluse dans la gamme maximale de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés à partir des ions  $\text{S}^{2-}$  issus de la dissolution de la pyrite par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{‰}$ ).

- si la gamme  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$  couverte est inférieure à 10 ‰, alors le système est ouvert. En effet, nous avons vu avec l'étude des systèmes modèles abiotiques qu'une variation de fractionnement isotopique de l'ordre de 10 ‰ est susceptible de se produire lors de la réaction inorganique de précipitation des ions  $\text{S}^{2-}$  en sulfures de fer que le système de corrosion soit ouvert ou non. La Figure V-8 présente un exemple dans lequel la gamme  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$  couverte est inférieure à 10 ‰, et néanmoins n'est pas incluse dans le gamme de fractionnement  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{ ‰}$ .

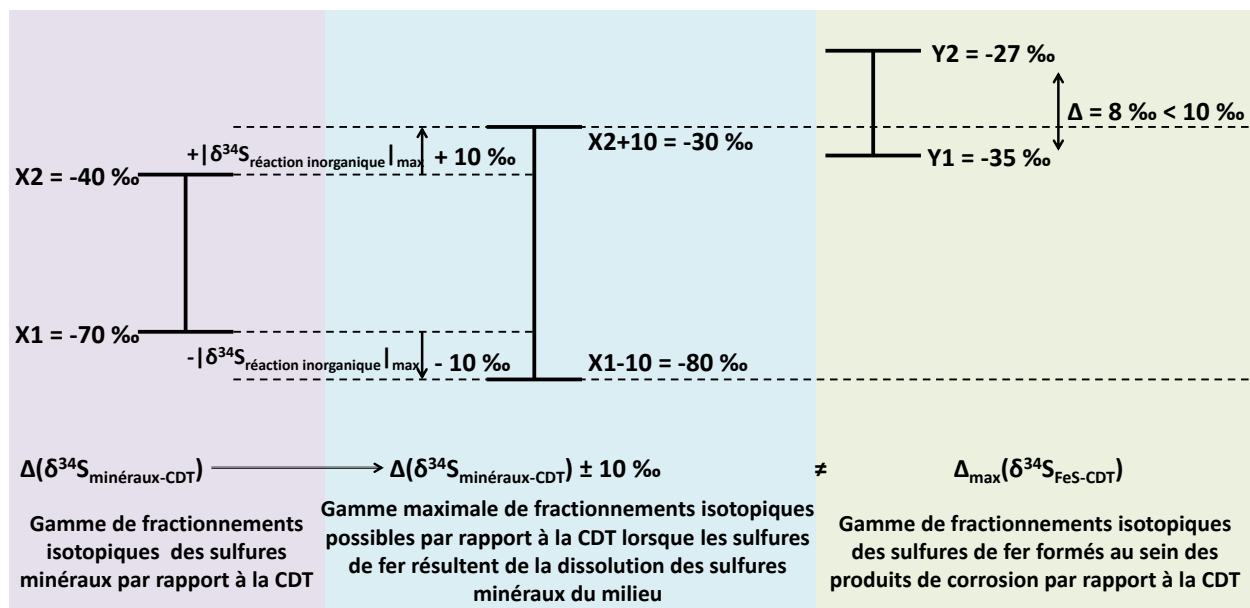


Figure V-8 : exemple d'un cas pour lequel la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés au sein des produits de corrosion par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$ ) s'étend sur moins de 10 ‰ et n'est pas incluse dans la gamme maximale de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés à partir des ions  $\text{S}^{2-}$  issus de la dissolution de la pyrite par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{ ‰}$ ).

- si la gamme  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$  couverte est supérieure à 10 ‰, alors le système est fermé ou quasi-fermé : **l'échantillon MCO 1202 canne 3ter relève de ce cas.** En effet, une telle étendue de la gamme de fractionnements isotopiques ne peut pas être uniquement expliquée par le fractionnement isotopique de l'ordre de 10 ‰ qui est susceptible de se produire lors de la réaction inorganique de précipitation des ions  $\text{S}^{2-}$  en sulfures de fer. La Figure V-9 présente un exemple dans lequel la gamme  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$  couverte est supérieur à 10 ‰, et néanmoins n'est pas incluse dans le gamme de fractionnement  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{ ‰}$ .

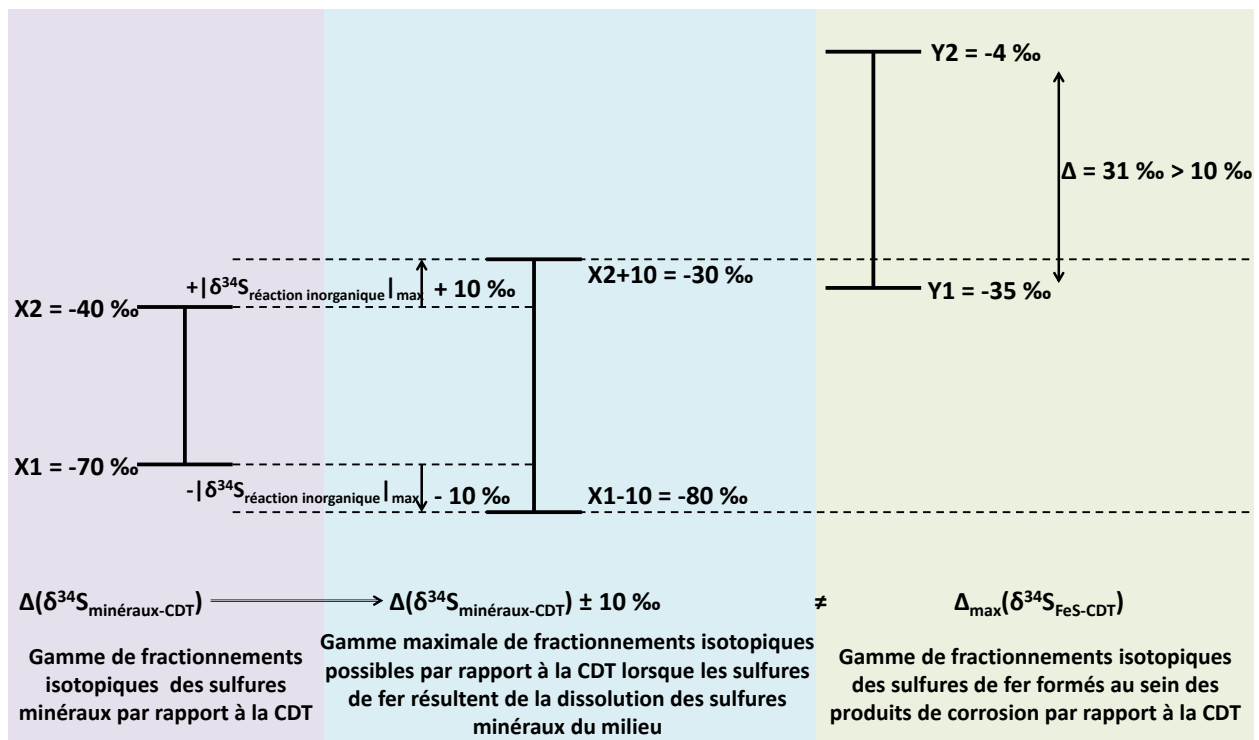


Figure V-9 : exemple d'un cas pour lequel la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés au sein des produits de corrosion par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$ ) s'étend sur plus de 10 ‰ et n'est pas incluse dans la gamme maximale de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés à partir des ions  $\text{S}^{2-}$  issus de la dissolution de la pyrite par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10\text{‰}$ ).

- si  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}}) = [Y1 ; Y2] \text{‰}$  est incluse dans  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10\text{‰} = [X1-10 ; X2+10] \text{‰}$ , l'hypothèse d'une origine abiotique des sulfures de fer ne pourra pas être écartée en se basant uniquement sur des mesures isotopiques. En effet, la gamme  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$  se situe alors dans la zone des valeurs de fractionnement isotopique pouvant être obtenues lors de la précipitation en sulfures de fer, d'ions  $\text{S}^{2-}$  provenant de la dissolution de sulfures minéraux, pour lesquels les fractionnements isotopiques sont compris dans la gamme  $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}})$ , selon des réactions inorganiques pouvant elles-mêmes entraîner des variations locales de fractionnement isotopique de  $\pm 10\text{‰}$ .

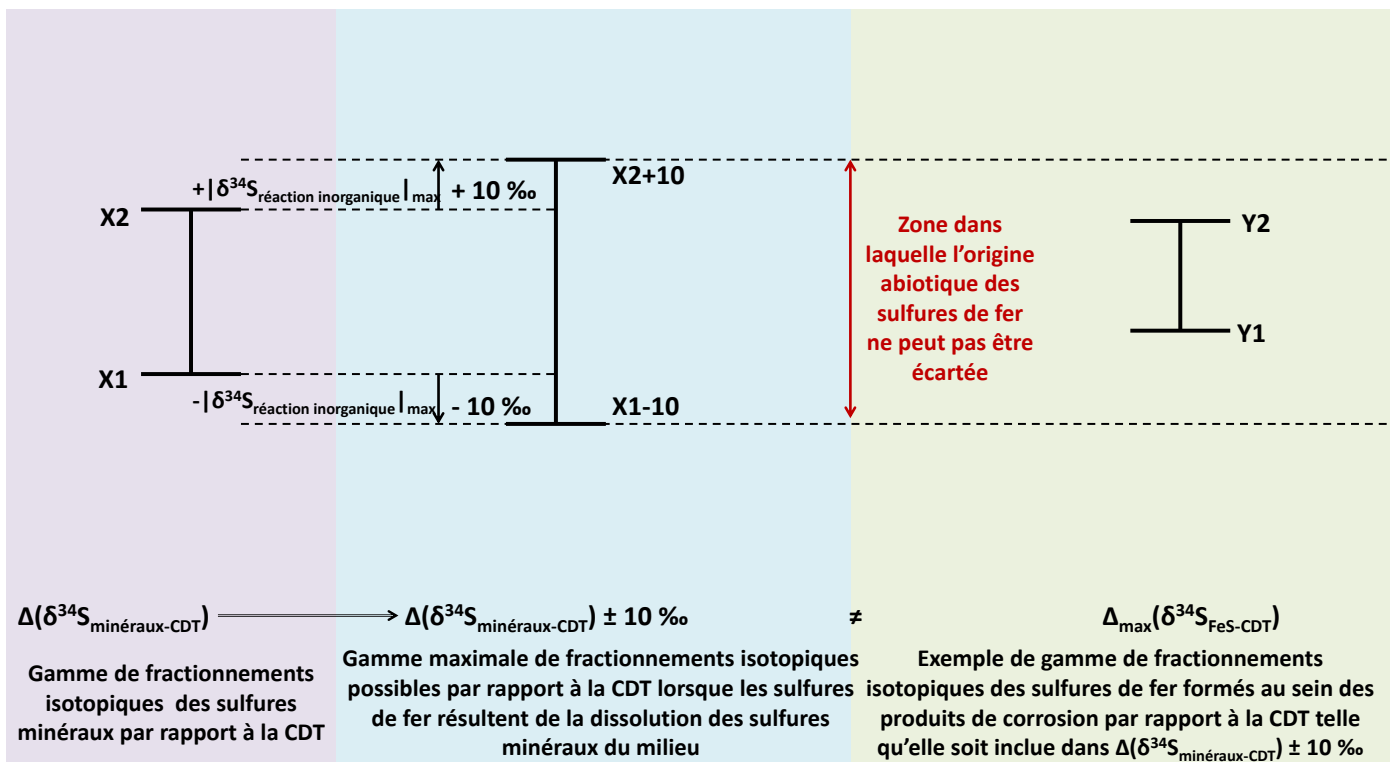


Figure V-10 : schéma du cas pour lequel la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés au sein des produits de corrosion par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$ ) est incluse dans la gamme maximale de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés à partir des ions  $\text{S}^{2-}$  issus de la dissolution de la pyrite par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{ ‰}$ ).

D'autres hypothèses peuvent également être envisagées en fonction des informations dont nous disposons. Deux cas sont tout d'abord distingués :

- composition isotopique de la source de sulfates connue :
  - si les fractionnements isotopiques du soufre dans les sulfures de fer formés dans la couche de produits de corrosion par rapport aux sulfates de la solution ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-sulfates}}$ ) sont toujours tels que  $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-sulfates}} \geq 0 \text{ ‰}$ , alors nous pouvons conclure avec certitude que les sulfures de fer des produits de corrosion sont d'origine abiotique. En effet, les bactéries utilisent préférentiellement les  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  par rapport aux  $^{34}\text{SO}_4^{2-}$ . Cela devrait conduire à des sulfures de fer des produits de corrosion au moins en début de réaction déplétés en  $^{34}\text{S}$ , au moins en début de réaction déplétés en  $^{34}\text{S}$  dans le cas d'un système fermé ou quasi-fermé. Par conséquent, si les sulfures de fer sont d'origine biotique, il devrait y avoir des zones où leur fractionnement isotopique est localement négatif.





- s'il existe des fractionnements isotopiques du soufre dans les sulfures de fer par rapport aux sulfates tels que  $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-sulfates}} < 0 \text{ ‰}$ , alors :
  - si la gamme de fractionnement ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$ ) couverte est inférieure à 10 ‰ (**cas de l'échantillon CBCC**), les sulfures de fer sont :
    - soit d'origine abiotique si les sulfures de fer proviennent de la dissolution reprécipitation des minéraux du sol qui peuvent être d'origine abiotique.
    - soit d'origine biotique en système ouvert.
  - si la gamme de fractionnement ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$ ) couverte est supérieure à 10 ‰, les sulfures de fer sont :
    - soit d'origine abiotique si les sulfures de fer proviennent de la dissolution reprécipitation des minéraux du sol qui peuvent être d'origine biotique.
    - soit d'origine biotique en système fermé ou quasi-fermé.
  
- composition isotopique de la source de sulfates inconnue :
  - si la gamme de fractionnement ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}}$ ) couverte est inférieure à 10 ‰, alors les sulfures de fer sont :
    - soit d'origine abiotique si les sulfures de fer proviennent de la dissolution reprécipitation des minéraux du sol qui peuvent être d'origine abiotique.
    - soit d'origine biotique en système ouvert avec une composition isotopique des sulfates en solution constante pendant toute la période de précipitation des sulfures de fer
  
  - si la gamme de fractionnement ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}}$ ) couverte est supérieure à 10 ‰ (**cas des échantillons de Glinet**), alors les sulfures de fer sont :
    - soit d'origine abiotique si les sulfures de fer proviennent de la dissolution reprécipitation des minéraux du sol qui peuvent être d'origine biotique.
    - soit d'origine biotique en système fermé ou quasi-fermé.

- soit d'origine biotique avec une variation de la composition isotopique des sulfates en solution pendant la période de précipitation des sulfures de fer

Ainsi dans trois des cas présentés ci-dessus, l'étude isotopique permet à elle seule de déterminer l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer formés lors des processus de corrosion anoxique. Il s'agit des cas où la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures minéraux du milieu par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}})$ ) est connue et : soit la gamme des fractionnements isotopiques des sulfures de fer produits lors des processus de corrosion par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$ ) n'est pas incluse dans la gamme précédente ; soit elle est incluse dedans mais tous les fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport à la source de sulfates sont positifs.

Dans tous les autres cas présentés, l'origine biotique ou abiotique des sulfures de fer ne peut être déterminée qu'en complétant l'étude isotopique du système (composition isotopique des sulfures minéraux et de la source de sulfates) et/ou en l'associant à la caractérisation fine des sulfures de fer formés (ex : les phénomènes de nucléation de la pyrite sont favorisés par la présence de matière organique et/ou de bactéries), à l'identification des souches bactériennes et de leur localisation par rapport aux produits de corrosion, et à la détermination des concentrations en espèces dissoutes, en particulier en ions  $\text{S}^{2-}$ , dans le milieu environnant.

En appliquant cette méthode aux systèmes réels étudiés dans ce projet, nous avons pu montrer que **les sulfures de fer formés dans l'échantillon MCO 1202 Canne 3 ter, l'échantillon CBCC et les échantillons archéologiques provenant des sites de Glinet et d'Arles Rhône 3 sont probablement d'origine bactérienne.**

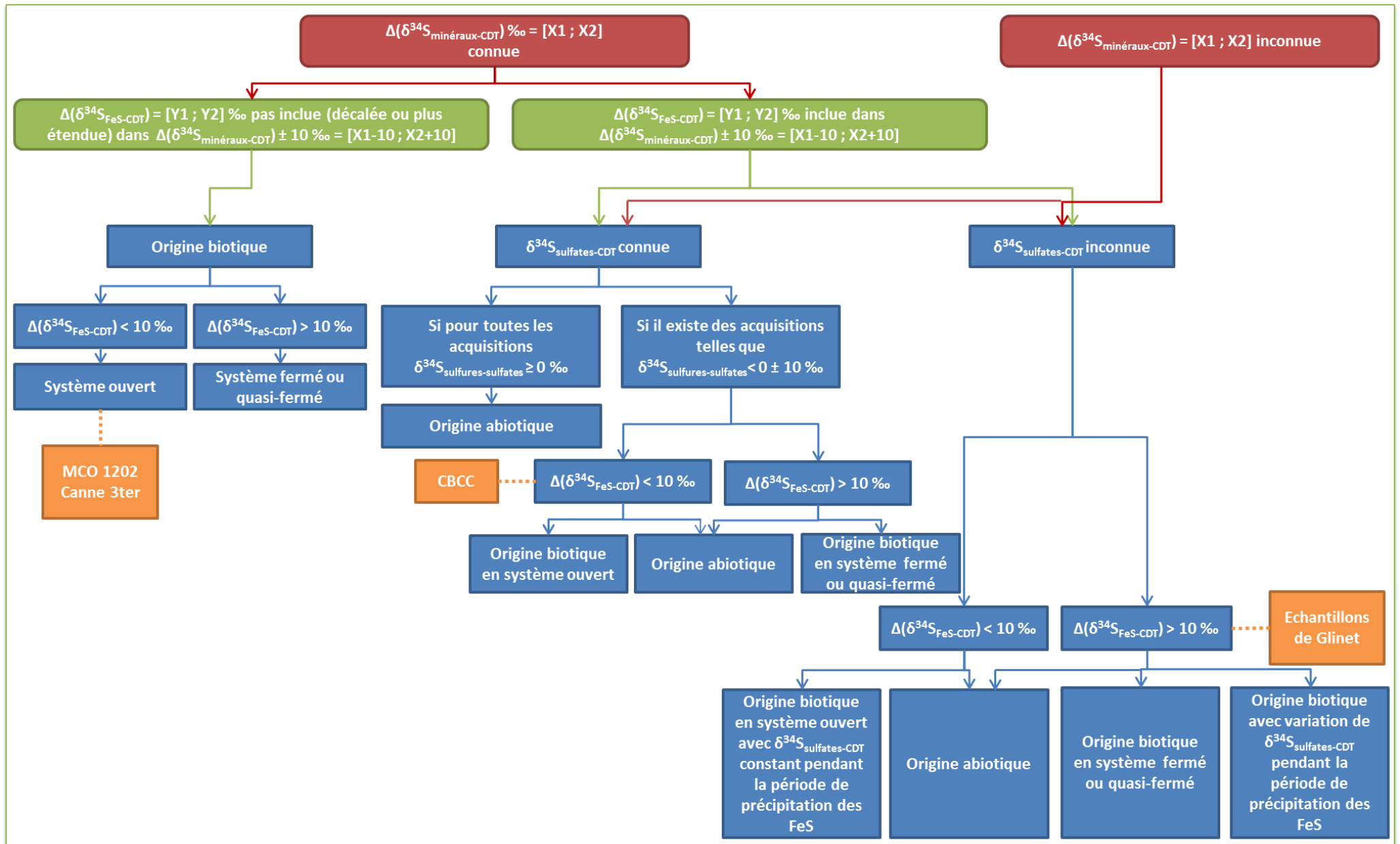


Figure V-11 : méthode de détermination de l'origine des sulfures de fer selon les informations à disposition

### 3. Mécanismes de formation des sulfures de fer

Précédemment deux faciès de corrosion ont été distingués (partie V.1.1.) : un premier faciès pour lequel les sulfures de fer sont situés proches de la surface d'origine de l'objet et/ou dans le milieu transformé ; et un second faciès pour lequel les sulfures de fer sont présents sous forme de strates dans toute la zone interne par rapport à la surface d'origine de l'objet jusqu'à proximité immédiate avec le métal.

En outre, la partie précédente a permis de montrer que les sulfures de fer formés dans les échantillons MCO 1202 Canne 3 ter, CBCC, ainsi que ceux provenant des sites archéologiques de Glinet et d'Arles Rhône 3 sont très probablement d'origine bactérienne.

Dans cette partie, les mécanismes de corrosion pouvant être associés à chacun de ces faciès sont discutés successivement en prenant en compte à la fois la localisation des sulfures de fer dans la couche de produits de corrosion et leur origine probable (biotique ou abiotique).

#### 3.1. FACIES 1

Le faciès 1 correspond au faciès de corrosion observé sur les échantillons archéologiques et l'échantillon CBCC. Il s'agit d'un faciès de corrosion classique pour lequel la couche de produits de corrosion est majoritairement constituée de sidérite, phase non conductrice (Parkhomenko, 2012), mêlée localement à de la chukanovite, proche du métal, ou à de la magnétite, proche de la surface d'origine de l'objet. Les sulfures de fer quant à eux sont observés en externe de la couche de produits de corrosion voire même jusque dans le milieu transformé.

Des propositions de mécanisme de corrosion conduisant à la formation de sulfures de fer en externe de la couche de produits de corrosion sont faites dans les paragraphes suivants.

Dans le cas des échantillons archéologiques, les processus de corrosion ont tout d'abord débuté en conditions oxydantes, avant et pendant les premiers stades de l'enfouissement de ces objets. Une première couche de produits de corrosion typique des milieux aérés, notamment composée de goethite ( $\alpha$ -FeOOH), pourrait alors s'être formée (Enrique Vega, 2004; Neff, 2003; Saheb, 2010b). Puis, des conditions anoxiques stables se sont mises en place. Selon l'étude de Saheb (Saheb, 2010b) menée sur des échantillons provenant du site archéologique de Castel Minier, présentant un faciès de corrosion aéré et

remis en conditions de corrosion anoxiques entre 4 et 12 mois, les produits de corrosion préalablement formés seraient alors susceptibles, en milieu carbonaté, de se transformer en sidérite par des processus de dissolution-reprécipitation.

Ainsi, lorsque des conditions réductrices s'établissent, une couche de produits de corrosion est déjà formée sur les échantillons. Elle est composée initialement de phases oxydées telles que les oxy-hydroxydes de fer puis, lorsque les conditions deviennent réductrices, ces composés se transforment en carbonates de fer. De manière générale les produits de corrosion ont une plus grande expansion volumique que le fer métal. Ainsi, dès la période de corrosion en conditions oxydantes, des fissures sont susceptibles de se former dans la couche de produits de corrosion. Or il existe un gradient de concentration en  $Fe^{2+}$  entre l'interface métallique et le milieu. Par conséquent, dès lors que des fissures se sont formées dans la couche de produits de corrosion, une partie des ions  $Fe^{2+}$  produits au niveau de l'interface métallique et/ou au niveau des produits de corrosion déjà formés peut alors migrer vers la surface d'origine voire même jusque dans le milieu transformé (Figure V-13, Etape 1) (Enrique Vega, 2004; Neff et al., 2005b; Saheb, 2010a).

Il a été montré précédemment que les sulfures de fer formés dans ces échantillons sont très probablement d'origine biotique. Les bactéries sulfato-réductrices ont une taille de l'ordre du micromètre. Elles sont donc trop grandes pour se déplacer au sein de zones denses. Or, l'exemple présenté sur la Figure V-12, et représentatif de ce qui est observé sur l'ensemble des clous archéologiques, met en évidence une couche de produits de corrosion assez dense, à l'exception de quelques fissures et porosités. Il est ainsi peu probable que les bactéries aient pu entrer dans la couche de produits de corrosion. En revanche, les milieux transformés semblent plus poreux (Figure V-12) et l'accès aux nutriments nécessaires à la survie bactérienne est facilité en surface de l'objet. Par conséquent, la présence de bactéries en surface de ces échantillons ou à l'interface couche de produits de corrosion/milieu transformé est très probable.

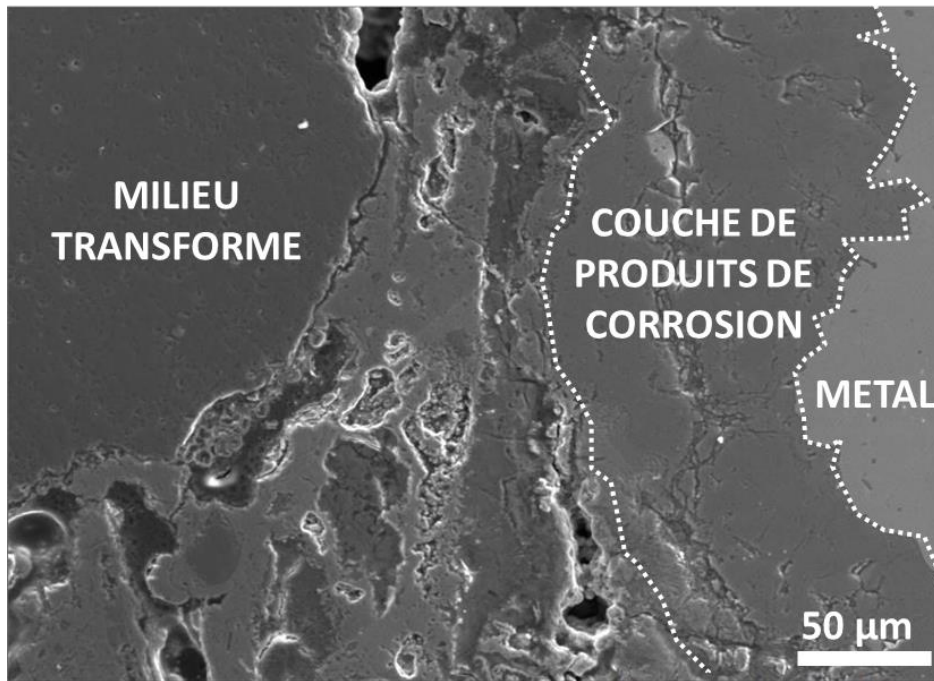


Figure V-12 : image en électrons secondaires obtenue en MEB (15 keV) sur une coupe transverse du clou GL12140

En outre, les bactéries sulfato-réductrices sont des bactéries anaérobies facultatives voire même ananérobies strictes. Par conséquent, nous pouvons supposer qu'elles ne commencent à coloniser le système que lorsque des conditions réductrices sont établies. Il en résulte que les ions  $S^{2-}$  issus de la réduction microbienne des sulfates seraient produits par les bactéries au niveau de la surface d'origine de l'objet et/ou du milieu transformé dans un second temps, alors qu'une couche de produits de corrosion fissurée est déjà formée et qu'une partie des ions  $Fe^{2+}$  migre déjà vers le milieu extérieur. Or les sulfures de fer sont très peu solubles donc dès leur formation les ions  $S^{2-}$  précipitent en sulfures de fer avec les ions  $Fe^{2+}$  ayant migré dans la couche (Figure V-13, Etape 2).

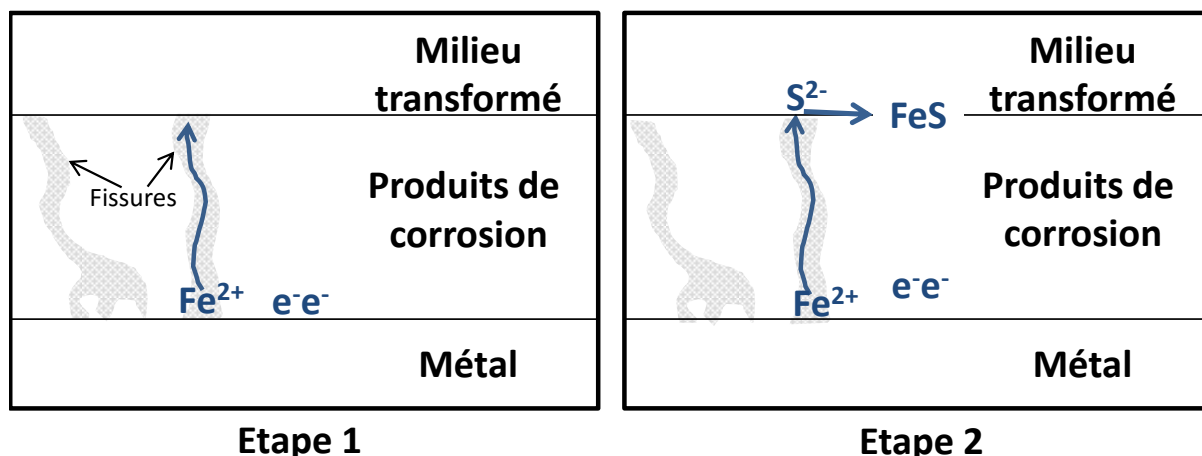


Figure V-13 : schéma du mécanisme de formation de sulfures de fer en externe de la couche de produits de corrosion – faciès 1 – Etapes 1 (a), 2 (b) et 3 (c).

En revanche, dans le cas de l'échantillon CBCC la corrosion s'est produite uniquement en conditions anoxiques. Par conséquent, la colonisation de l'échantillon a pu avoir lieu dès le début des phénomènes de corrosion. Ainsi, dans cet échantillon les bactéries sont susceptibles d'avoir colonisé la surface métallique elle-même. Cela pourrait avoir entraîné la production d'ions  $S^{2-}$  directement à l'interface métallique. Ces ions  $S^{2-}$  pourraient alors avoir précipité directement avec les ions  $Fe^{2+}$  résultant de la dissolution anodique du fer. Cela pourrait expliquer la formation, dans cet échantillon, d'une couche de produits de corrosion composée de sidérite et de sulfures de fer mêlés à l'échelle submicrométrique sans qu'une zone exempte de sulfures de fer ne puisse être observé en contact avec le métal.

Par ailleurs, les vitesses de corrosion observées sur les échantillons associés au faciès 1 (CBCC et échantillons archéologiques) sont faibles, au maximum 20  $\mu\text{m}/\text{an}$ .

Ainsi, la vitesse de corrosion moyenne observée sur l'échantillon CBCC est estimée entre 7 et 19  $\mu\text{m}/\text{an}$  (Chautard, 2013) ce qui est cohérent avec l'ordre de grandeur des vitesses de corrosion obtenues dans d'autres expérimentations ou modélisations effectuées sur les interactions fer/argile sans nécessairement que des sulfures de fer soient formés (Bildstein et al., 2006; de Combarieu et al., 2007; Martin et al., 2008; Savage et al., 2010; Schlegel et al., 2008, 2010).

Par ailleurs les vitesses de corrosion moyennes observées sur les échantillons archéologiques sont également très faibles, inférieures à 1  $\mu\text{m}/\text{an}$  ce qui est également cohérent avec les résultats reportés dans la littérature pour des systèmes de corrosion en



conditions anoxiques (J. Jelinek and P. Neufeld, 1982; N. R. Smart et al., 2001, 2002; S. -J. Seo, 1996; Taniguchi et al., 2004).

**Dans le faciès 1, la zone comprise entre le métal et la surface d'origine de l'objet est majoritairement composée de sidérite, phase non conductrice.**

**Du fait du gradient de concentration entre le métal et le milieu extérieur, les ions  $Fe^{2+}$  migrent dans les fissures de la couche de produits de corrosion vers le milieu extérieur.**

**Par ailleurs, les ions  $S^{2-}$  sont produits par les bactéries après le début des phénomènes de corrosion, alors qu'une couche de produits de corrosion initiale a déjà été formée et que les ions  $Fe^{2+}$  migrent déjà dans la couche de produits de corrosion. Les bactéries étant trop grosses pour pénétrer dans la couche de produits de corrosion, les ions  $S^{2-}$  sont produits dans le milieu transformé et jusqu'à l'interface avec la couche de produits de corrosion. Ces zones constituent alors le lieu de précipitation en sulfures de fer des ions  $S^{2-}$  avec les ions  $Fe^{2+}$ .**

**Par ailleurs, les vitesses de corrosion observées dans les échantillons associés à ce faciès sont inférieures à 20  $\mu m/an$ .**

### **3.2. FACIES 2**

Le faciès 2 est associé à l'échantillon MCO 1202 Canne 3 ter (Figure V-1 (b)). Dans cet échantillon des zones de métal nu alternent avec des zones présentant des festons d'une profondeur allant jusqu'à 200  $\mu m$  au dessus desquels se trouve un milieu transformé très épais, de plusieurs centaines de  $\mu m$  d'épaisseur. Ce milieu transformé est majoritairement composé de carbonates de fer mêlés localement à de la magnétite. Les festons, quant à eux, sont majoritairement composés de magnétite mêlée localement à de la chukanovite. En outre, des zones contenant de l'akaganeite sont observées dans tous les festons. Enfin des strates de sulfures de fer alternent avec de la magnétite dans tous les festons sauf un. Ces strates de sulfures de fer sont situées dans toute la zone comprise entre la surface métallique et l'interface avec la surface d'origine.

Il a été montré précédemment que les sulfures de fer formés dans cet échantillon sont d'origine biotique (V.2.2.1.). Or, le front de corrosion avance vers le métal donc les strates de sulfures de fer les plus proches du métal se sont formées après les strates de sulfures de fer proches de la surface d'origine. Les observations réalisées en électrons secondaires au MEB semblent montrer que la couche de produits de corrosion est assez dense tandis que le milieu transformé est assez poreux (Figure V-14).

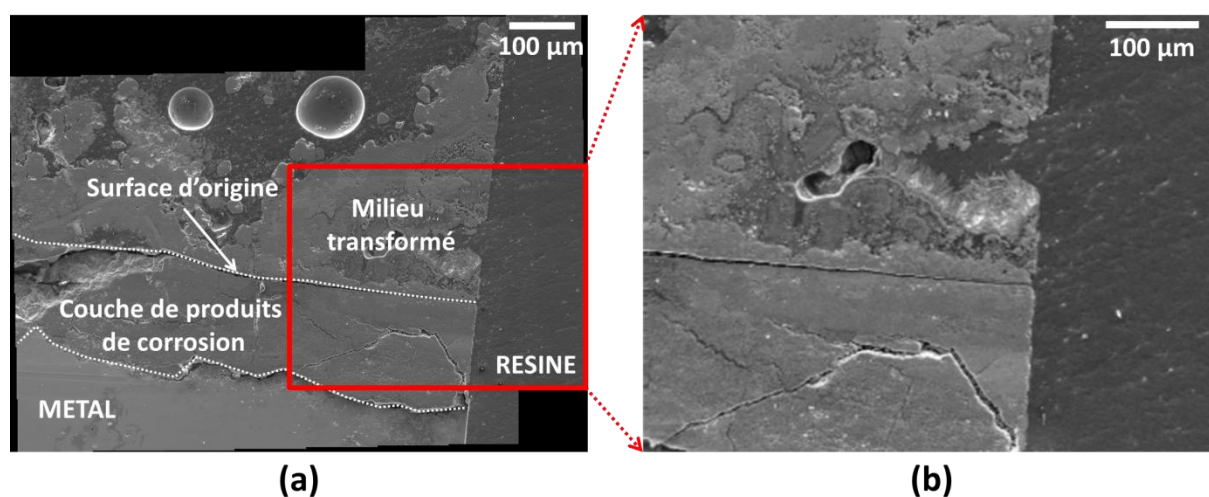


Figure V-14 : images en électrons secondaires obtenues en MEB (15 keV) sur une coupe transverse de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter. (a) zone étendue ; (b) zoom sur la zone encadrée en rouge sur (a).

On peut alors supposer, comme pour les échantillons archéologiques, que les bactéries ne peuvent pas pénétrer au sein de la couche de produits de corrosion et restent en surface du coupon ou dans le milieu transformé.

Contrairement aux échantillons associés au faciès 1, l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter n'a pas subi d'épisode de corrosion en conditions aérées préalablement à son immersion en solution anoxique. L'étape 2 du schéma présenté Figure V-13, c'est-à-dire la colonisation de la surface par les bactéries et la production d'ions  $S^{2-}$  biotiques, est donc simultanée à l'étape 1, c'est-à-dire la formation d'une couche de produits de corrosion dense et la migration des ions  $Fe^{2+}$  au sein de cette couche vers le milieu extérieur. Si les conditions sont favorables à la croissance bactérienne dès le début des phénomènes de corrosion, les ions  $S^{2-}$  peuvent être produits en surface du métal car une couche de produits de corrosion n'a pas eu le temps de se former au préalable. Ils peuvent alors précipiter, au niveau de la surface métallique, sous forme de sulfures de fer avec les ions  $Fe^{2+}$  produits par la dissolution anodique du métal. Puis, lorsque la couche de produits de corrosion s'épaissit, la distance entre les zones de production des ions  $S^{2-}$  et  $Fe^{2+}$  augmente. Néanmoins, comme pour le faciès

1, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  peuvent migrer vers la surface d'origine du coupon où sont produits les ions  $\text{S}^{2-}$ . Cela entraîne la précipitation de sulfures de fer en externe de la couche de produits de corrosion. Il existe également un gradient de concentration en ions  $\text{S}^{2-}$  entre le milieu extérieur et la surface métallique. Par conséquent, les ions  $\text{S}^{2-}$  migrent également vers la surface métallique. Néanmoins, les ions  $\text{S}^{2-}$  sont plus volumineux que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  donc leur migration au sein de la couche de produits de corrosion est plus difficile. Ainsi, si les gradients de concentration en ions  $\text{S}^{2-}$  et en ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont équivalents, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  migreront plus rapidement que les ions  $\text{S}^{2-}$ . La précipitation des sulfures de fer par le biais des migrations dues aux gradients de concentration existant entre la surface métallique et le milieu extérieur sera donc localisée plutôt en externe de la couche de produits de corrosion.

**Comment expliquer la précipitation périodique de sulfures de fer à l'interface avec le métal alors même que cette interface est de plus en plus éloignée de la surface d'origine de l'objet, où sont localisées les bactéries et donc où sont produits les ions  $\text{S}^{2-}$ , au fur et à mesure que le front de corrosion progresse ?**

Un mécanisme semblable à celui proposé par Reguer au cours de sa thèse pour expliquer la formation de  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  en interne de la couche de produits de corrosion (Reguer, 2005) peut permettre d'expliquer la précipitation de sulfures de fer à l'interface avec le métal plutôt qu'à l'interface avec le milieu transformé.

Dans le cas de l'échantillon MCO, la phase majoritairement présente dans la couche de produits de corrosion en dehors des sulfures de fer est la magnétite. En outre, elle présente des zones de contact avec le métal. Or la magnétite est une phase conductrice (Parkhomenko, 2012). Par conséquent, les électrons produits en surface du métal lors de la dissolution anodique du fer pourraient être délocalisés vers la surface d'origine de l'objet en traversant les zones composées de magnétite (Figure V-15, étape 1). Ces électrons pourraient ainsi réduire les protons en dihydrogène en externe de la couche de produits de corrosion. Au niveau du métal, la délocalisation des électrons entraînerait un déséquilibre des charges. Aux gradients de concentration existant entre la surface d'origine et l'interface avec le métal s'ajoute donc un déséquilibre de charges électriques au niveau de l'interface métallique. Cela entraîne l'accélération de la migration des anions très mobiles,  $\text{S}^{2-}$  ou  $\text{Cl}^-$  présents dans l'eau porale du laboratoire souterrain de Bure (S. Necib, 2012), du milieu extérieur vers l'interface afin de rétablir la neutralité électrique de l'interface (Figure V-15, étape 2). Cela pourrait donc expliquer la précipitation de sulfures de fer, mais également d'akaganeite, en zone interne de la couche de produits de corrosion (Figure V-15). En outre, les sulfures de fer sont eux-

mêmes des phases conductrices. Par conséquent, la formation de sulfures de fer en interne de la couche de produits de corrosion contribue à entretenir ce mécanisme de corrosion basé sur la délocalisation des électrons grâce à la présence d'une phase conductrice en contact avec le métal. Ainsi ce mécanisme de corrosion s'auto-entretient.

Par conséquent, **la formation de sulfures de fer en interne de la couche de produits de corrosion pourrait être rendue possible par la présence d'une phase conductrice, ici la magnétite, en contact avec le métal.**

La morphologie des sulfures de fer sous forme de strates plutôt que sous forme d'une couche uniforme en contact avec le métal pourrait s'expliquer par des conditions de croissance des bactéries variable au cours du temps et en particulier un accès variable aux nutriments essentiels à leur survie. En effet, cela entraînerait des variations de l'activité métabolique et notamment de la réduction des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  en ions  $\text{S}^{2-}$  au cours du temps.

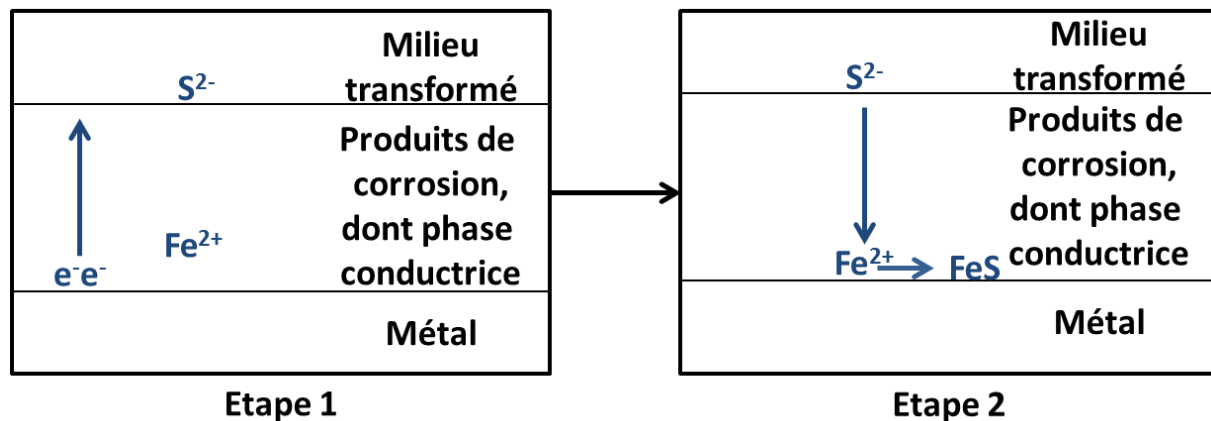


Figure V-15 : schéma du mécanisme de formation de sulfures de fer en interne de la couche de produits de corrosion – faciès 2

Usuellement, en milieu carbonaté anoxique, les phases majoritairement formées sont la sidérite et la chukanovite (Heuer and J. F. Stubbins, 1999; Schlegel et al., 2014). C'est d'ailleurs ce qui est observé pour les échantillons archéologiques étudiés au cours de cette thèse. **Nous pouvons alors nous demander ce qui, dans l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter, a favorisé la formation de magnétite.**

Contrairement aux échantillons archéologiques, l'échantillon MCO a été corrodé en température (85°C). Or, une augmentation de la température peut être à l'origine de la réaction de Schikorr (Schikorr, 1933) conduisant à la magnétite à partir de l'hydroxyde ferreux :



Néanmoins l'échantillon CBCC a également été corrodé en température (60°C) et la sidérite a été formée de façon majoritaire dans cet échantillon. La formation de magnétite à la place de la sidérite ne peut donc pas être expliquée uniquement par la température élevée maintenue lors de l'expérience MCO.

Cependant, le diagramme présenté Figure V-16 (a) met en évidence que la magnétite a pu se former majoritairement lorsque la concentration en carbonates du milieu diminue. Une diminution locale de la concentration en carbonates, au sein même de la couche de produits de corrosion de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter, a pu être favorisée par la présence de bactéries méthanogènes, c'est-à-dire capables de réduire les carbonates en méthane (Zeikus, 1977). Néanmoins, la présence de ce type de bactéries dans le milieu n'a pas été mise en évidence par les analyses microbiologiques réalisées en début d'essai.

Le diagramme présenté Figure V-16 (b) montre quant à lui, que la formation de magnétite est thermodynamiquement favorisée par une augmentation du pH. L'hypothèse d'une augmentation locale du pH dans l'échantillon MCO 1202 Canne 3 ter est très probable puisqu'il a été montré précédemment que les liserés de sulfures de fer de cet échantillon sont exclusivement composés de mackinawite nanocristalline (partie IV.1.2.2.). Or cette phase est stabilisée par une élévation de pH (Bourdoiseau, 2011). En outre, la présence de bactéries dans le système est susceptible d'entraîner, par leur activité métabolique, des hétérogénéités locales de pH (Stewart and Costerton, 2001).

Par contre nous observons sur les diagrammes présentés Figure V-16 (a) et (b) qu'à pH et concentration en carbonates constants, une variation de la concentration en ions  $Fe^{2+}$  n'a pas d'influence sur la formation de sidérite ou de magnétite.

**La formation majoritaire de magnétite dans la couche de produits de corrosion de l'échantillon MCO peut donc s'expliquer par plusieurs facteurs : une augmentation de température, une diminution locale de la concentration en carbonates et une augmentation locale du pH.**

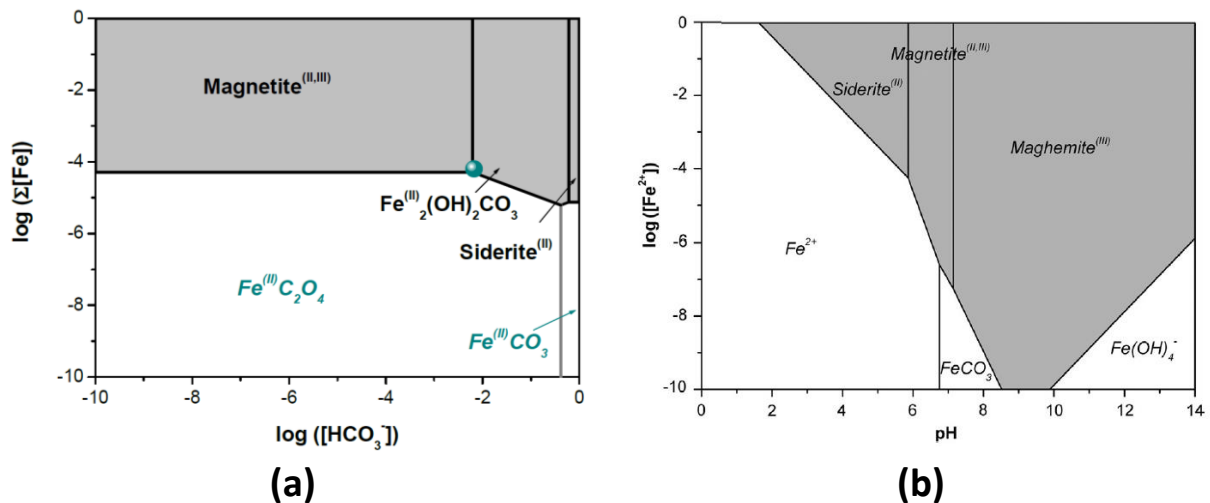


Figure V-16 : diagrammes de spéciation du fer en fonction : (a) de la concentration en carbonates (pH = 6,7 ; Eh = 0,134 mV/ESH) (Saheb-Djahromi, 2010); (b) du pH (Eh = 0,1 V/ESH ;  $[HCO_3^-] = 7,8 \cdot 10^{-3}$  mol/l) (Leon et al., 2014).

**Dans le faciès 2, la zone comprise entre le métal et la surface d'origine de l'objet est majoritairement composée de magnétite du fait d'une augmentation de température, une diminution locale de la concentration en carbonates et/ou une augmentation locale du pH.**

**La formation majoritaire de magnétite dans la couche de produits de corrosion permet la délocalisation des électrons formés au niveau du métal lors de la dissolution anodique du fer. Cela conduit à un déséquilibre des charges au niveau de l'interface métallique ce qui provoque la migration des ions  $S^{2-}$  au sein de la couche de produits de corrosion afin de rétablir la neutralité des charges dans cette zone. Les ions  $S^{2-}$  peuvent alors réagir avec les ions  $Fe^{2+}$  dans la couche de produits de corrosion et jusqu'à l'interface métallique. Cela conduit à la précipitation de sulfures de fer dans toute la zone comprise entre le métal et la surface d'origine de l'objet et pas seulement en partie externe de la couche de produits de corrosion comme c'est le cas pour le faciès 1.**

L'échantillon MCO se distingue non seulement par la localisation des sulfures de fer au sein de la couche de produits de corrosion mais également par un aspect non uniforme du phénomène de corrosion. En effet, la vitesse de corrosion généralisée moyenne obtenue par gravimétrie est comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m/an}$  (Necib, 2016). Or, si sur des zones très

étendues (plusieurs centaines de micromètres) la consommation de métal est presque inexistante, d'autres zones présentent une couche de produits de corrosion pouvant atteindre des épaisseurs de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  pour une durée d'expérimentation de 2 ans. Ces épaisseurs locales de corrosion sont très importantes par rapport aux autres échantillons étudiés au cours de cette thèse pour lesquels une corrosion généralisée uniforme a été observée dont la vitesse de corrosion moyenne est comprise entre 1  $\mu\text{m}/\text{an}$  (échantillons archéologiques) et 20  $\mu\text{m}/\text{an}$  (échantillon CBCC).

### **Comment expliquer les fortes avancées de corrosion constatées sur l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter ?**

D'une part, dans cet échantillon des zones d'akaganeite ( $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$ ) de 10 à 100 micromètres d'épaisseur sont observées dans tous les festons étudiés. L'akaganeite pourrait être le résultat de l'oxydation d'une phase de  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  initialement formée dans la couche de produits de corrosion (Reguer, 2005; Schlegel and Blanc, 2014). Le diagramme E-pH du fer en milieu chloruré (Figure V-17) montre que les pH neutres (6-8) favorisent la formation de ce composé (Chivot, 2004; Kergourlay, 2012; Rémazeilles et al., 2009). Nous pouvons ainsi émettre l'hypothèse que le pH du milieu devait être neutre au moins localement au niveau des zones composées d'akaganeite.

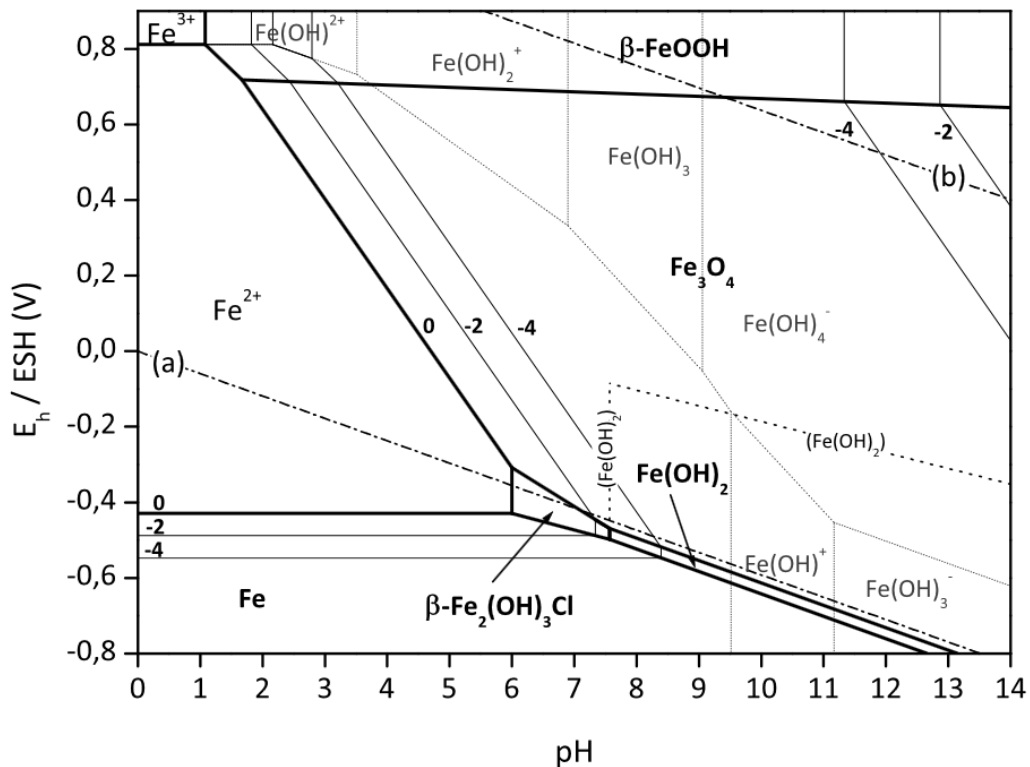


Figure V-17 : diagramme E-pH du fer en milieu chloruré tracé à 25 °C ;  $(Cl^-) = 0,35$  et  $(Fe^{2+}) = 1.10^{-2}$  et  $1.10^{-4}$  en présence de  $\beta-Fe_2(OH)_3Cl$ ,  $Fe_3O_4$  et  $\beta-FeOOH$  ; domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b) ; (Chivot, 2004; Kergourlay, 2012; Rémazeilles et al., 2009)

En outre, la phase  $\beta-Fe_2(OH)_3Cl$  est un hydroxychlorure de fer qui se forme lors de la corrosion du fer en milieu chloruré. Il s'agit donc d'un marqueur de la présence d'une quantité non négligeable d'ions  $Cl^-$  dans le milieu. De plus, il a été montré précédemment que la présence majoritaire de magnétite dans la couche de produits de corrosion permet la migration des ions  $Cl^-$  vers l'interface métallique. Or les ions  $Cl^-$  sont des espèces très corrosives qui sont susceptibles d'accélérer les processus de corrosion ((Hope and Ip, 1987; Li and Sagues, 2002; Raupach, 1996).

**Ainsi la présence d'ions  $Cl^-$  dans le milieu et de magnétite dans la couche de produits de corrosion pourrait expliquer les importantes avancées de corrosion observées.**

**Cependant à la corrosion par les chlorures pourraient s'ajouter d'autres mécanismes de corrosion. Cela pourrait, localement, accélérer encore plus les phénomènes de corrosion. La suite de cette discussion est consacrée aux mécanismes de**



**corrosion pouvant avoir lieu dans les différents type de festons observés (sans ou avec sulfures).**

En ce qui concerne le feston sans sulfures, il est important de remarquer qu'il est situé dans le voisinage immédiat d'un feston sur lequel se sont développés des sulfures de fer du fait de l'activité bactérienne (partie IV.1.2.2.). Ainsi la présence de soufre dans une zone avoisinante est attestée.

Un mécanisme, désigné par l'expression « Cellule de concentration du soufre » et proposé par Schaschl et al. (Schaschl, 1980b), pourrait être associé à ce feston. En effet, ils ont proposé que les zones enrichies en soufre puissent jouer le rôle de cathode. Un phénomène de corrosion galvanique pourrait alors avoir lieu : le fer serait oxydé dans la zone étudiée tandis que le soufre serait réduit dans la zone voisine.

**Ce feston sans sulfure pourrait donc être à la fois le siège d'une corrosion par les chlorures mais également constituer la zone anodique d'une pile électrochimique.**

Les autres festons observés dans cet échantillon présentent tous des sulfures de fer sous forme de strates situées dans la zone comprise entre le métal et la surface d'origine du coupon. Il a été montré précédemment que ces sulfures sont d'origine bactérienne (partie V.B.2.i.). Par conséquent, les mécanismes classiques de (bio)-corrosion faisant intervenir la précipitation de sulfures de fer et/ou l'intervention de bactéries sulfato-réductrices sont discutés dans les paragraphes suivants.

Parmi les mécanismes de corrosion impliquant des sulfures de fer les plus souvent évoqués à l'heure actuelle, nous pouvons citer le mécanisme de corrosion galvanique Fe/FeS proposé par King et al (King and Miller, 1973). Ce mécanisme explique que les sulfures de fer étant plus nobles que le fer, les zones où le fer métal est à nu vont se corroder plus vite que les zones recouvertes de sulfures de fer (Figure V-18 (a)). Cependant, si ce mécanisme était responsable des importantes avancées de corrosion observées localement sur l'échantillon MCO, nous devrions observer des zones non corrodées sur lesquelles ont précipité des sulfures de fer et des zones très corrodées sans sulfures de fer. Or tous les festons analysés, sauf un, contiennent des strates de sulfures de fer tandis qu'il n'y a pas de sulfures de fer dans les zones où l'acier n'a pas été corrodé (Figure V-18 (a)). **La localisation des sulfures de fer au sein de l'échantillon MCO n'est donc pas compatible avec l'hypothèse d'un processus de corrosion galvanique Fe/FeS.**

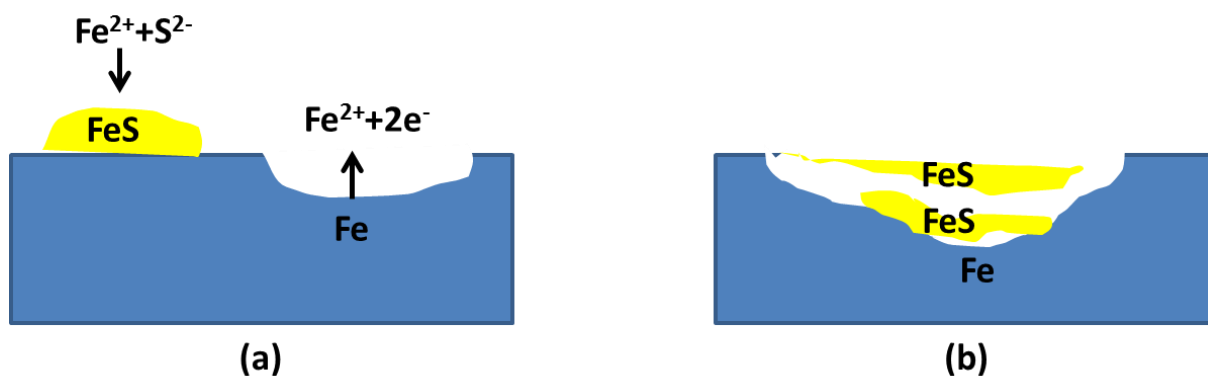


Figure V-18 : schéma de la localisation des sulfures de fer par rapport aux festons dans le cas d'un mécanisme de corrosion galvanique Fe/FeS (a) et de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter (b)

Un autre mécanisme proposé par Crolet et al (Crolet, 1992) pourrait expliquer les importantes avancées de corrosion observées localement. Ce mécanisme se base sur une acidification locale du milieu soit au niveau des bactéries soit dans la zone de précipitation des sulfures de fer.

En effet, l'activité métabolique des BSR peut être décrite de manière simplifiée par l'équation suivante :



Cette réaction met en évidence la production de protons lors de la transformation des  $\text{SO}_4^{2-}$  en  $\text{HS}^-$ . Ainsi, dans la zone colonisée par les bactéries il peut se produire une acidification locale du milieu. Dans le cas de l'échantillon MCO, les bactéries se situent au niveau de la surface d'origine de l'acier et dans le milieu transformé.

En outre les ions  $\text{HS}^-$  produits par les bactéries sont susceptibles de libérer des protons à l'interface avec le métal en précipitant avec les ions ferreux :

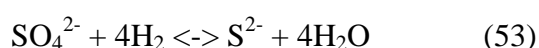


Ce type de réaction pourrait donc conduire à une acidification du milieu au sein même des festons et ainsi augmenter localement les vitesses de corrosion impliquées.

**Néanmoins, la formation de mackinawite nanocristalline stable malgré une durée de corrosion aussi importante que 24 mois, rend l'hypothèse d'une acidification du milieu peu probable.** En effet Bourdoiseau (Bourdoiseau, 2011) a montré que la mackinawite nanocristalline serait stabilisée par des pH plus élevés.

Pour expliquer l'importance du phénomène de corrosion sur l'échantillon MCO nous pouvons encore évoquer des mécanismes de dépolarisations cathodiques et/ou anodiques.

Un mécanisme de dépolarisation cathodique a été proposé dès les années 1930 par Von Wolzogen Kuhr et al. (von Wolzogen Kühn and Van der Vlugt, 1934). Ce mécanisme explique une accélération de la réaction de dissolution anodique du fer par la consommation du dihydrogène produit à la cathode par les bactéries :



Plus récemment, Libert et al. (Libert et al., 2011a) ont confirmé que le dihydrogène produit à la cathode peut être consommé par les bactéries. Selon la théorie de Von Wolzogen Kuhr et al. (von Wolzogen Kühn and Van der Vlugt, 1934) la consommation du dihydrogène à la cathode favoriserait la réaction cathodique dans le sens de la production de dihydrogène, donc consommerait plus d'électrons. Or puisque ces électrons sont les produits de l'oxydation du fer métal à l'anode, alors leur consommation favoriserait la réaction anodique dans le sens de la production d'électrons, c'est-à-dire de la consommation de fer. Ainsi, ce mécanisme expliquerait une accélération des phénomènes de corrosion en se basant sur la loi de Le Châtelier : c'est le déséquilibre de la réaction cathodique du fait de la consommation du dihydrogène par les bactéries qui entraîne un déséquilibre de la réaction anodique et ainsi l'accélération de la corrosion.

Ce mécanisme, longtemps privilégié par les microbiologistes, a fait par la suite l'objet de critiques par les électrochimistes (Crolet, 1991). En effet, la loi de Le Châtelier invoquée par Von Wolzogen Kuhr et al. (von Wolzogen Kühn and Van der Vlugt, 1934) s'applique uniquement à des réactions à l'équilibre. Or, les phénomènes de corrosion font intervenir des réactions totales et non pas des réactions à l'équilibre. La loi de Le Châtelier ne peut donc pas être appliquée. La consommation ou l'ajout de molécules impliquées dans la réaction ne peut pas favoriser la réaction dans un sens plutôt que dans un autre puisqu'un seul sens de réaction est possible dans le cas de la corrosion. Ainsi, en ajoutant des ions ferreux dans le milieu on ne recrée pas spontanément du fer métal. Lorsque l'on s'intéresse à la corrosion il est donc nécessaire d'abandonner les raisonnements se basant sur les équilibres réactionnels mais plutôt de raisonner en termes de cinétique réactionnelle.

En revanche, de nombreuses analyses électrochimiques ont montré que l'augmentation de la vitesse de corrosion en présence de bactéries est liée à une diminution du potentiel de corrosion du métal (Lemaître et al., 1998). Cette diminution peut être due à un potentiel standard apparent ( $E_{\text{apparent}}$ ) du couple anodique plus faible que le potentiel standard théorique ( $E^\circ$ ) (Figure V-19). La diminution du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}(\text{AY}) < E_{\text{corr}}(\text{A}^{x+})$ ) entraîne alors une augmentation du courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}(\text{AY}) > i_{\text{corr}}(\text{A}^{x+})$ ) (Figure V-19), donc du transfert d'électrons.

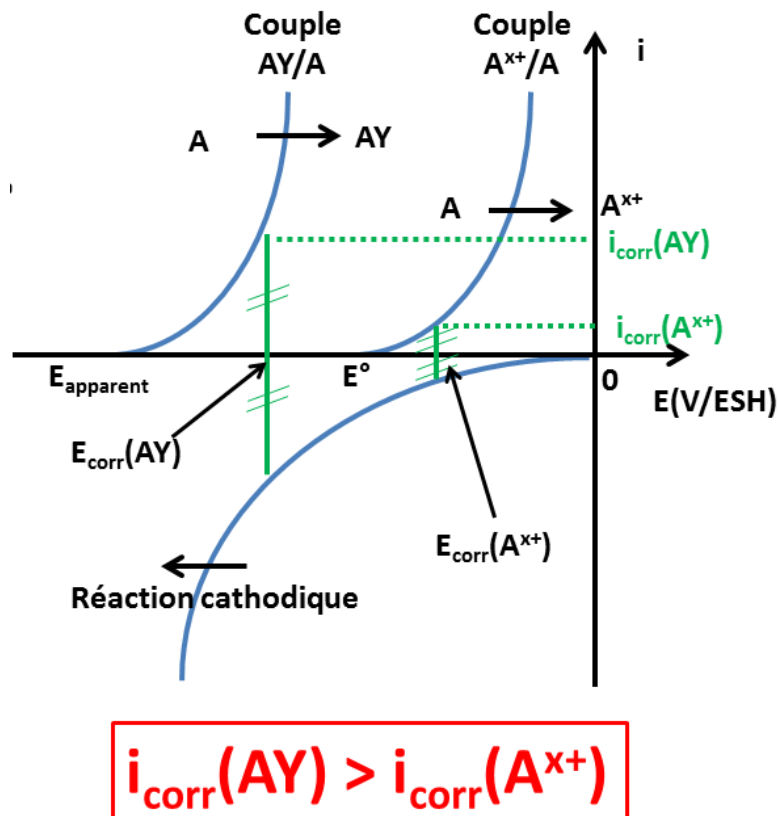


Figure V-19: schéma de l'impact d'une diminution du potentiel apparent du couple anodique sur le potentiel de corrosion.

Dans le cas du système MCO deux mécanismes de dépolarisations anodiques sont susceptibles d'entraîner une diminution du potentiel thermodynamique apparent du couple anodique, donc une diminution du potentiel de corrosion du métal.

D'une part, le phénomène de dépolarisation anodique par formation de FeS en surface du métal (Wanklyn and Spruit, 1952) qui est rendu possible par l'activité bactérienne et la présence majoritaire de magnétite dans la couche de produits de corrosion.

Le couple redox à considérer à l'anode n'est alors non plus  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  ( $E^\circ = -0,44$  V/ESH) mais  $\text{FeS}/\text{Fe}$  ( $E_{\text{apparent}}$ ). La réaction de précipitation de FeS est la suivante :



$$\text{avec } K_s(25^\circ\text{C}) = [\text{Fe}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] = 8 \times 10^{-19}$$

Par conséquent l'expression du potentiel électrochimique devient :

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log([\text{Fe}^{2+}]) = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log\left(\frac{K_s}{[\text{S}^{2-}]}\right) \quad (55)$$

Donc le potentiel apparent du couple FeS/Fe est :

$$E^\circ_{\text{apparent}} = E^\circ + \frac{0,059}{2} \log(K_s) = -0,97 \text{ V/ESH} \quad (56)$$

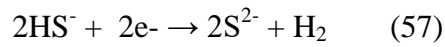
Le potentiel standard apparent du couple anodique FeS/Fe est donc plus faible que le potentiel standard du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  ( $E^\circ_{\text{apparent}} = -0,97$  V/ESH  $<$   $E^\circ = -0,44$  V/ESH). Par conséquent, le potentiel de corrosion est plus faible et le courant de corrosion, donc la vitesse de corrosion, est plus forte lorsque le couple anodique impliqué est FeS/Fe plutôt que  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ .

D'autre part, les phénomènes de précipitation impliquant les ions métalliques ne sont pas les seules réactions susceptibles d'augmenter le courant de corrosion. La complexation des cations ferreux pourrait également diminuer la valeur du potentiel du couple anodique à considérer. Or il a été observé que les exopolymères (EPS) excrétés par les bactéries ont une grande capacité de complexation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  (Beech, 2004; Beech et al., 1996). Ainsi, lors des premiers stades de la corrosion du coupon, lorsque les bactéries sont en contact avec la surface du métal nu, **la production d'EPS pourrait entraîner un abaissement du potentiel apparent du couple anodique par complexation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par les EPS et ainsi accélérer la corrosion du fer métal.**

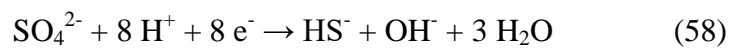
Par ailleurs, il est important de prendre en compte le fait que la diminution du potentiel de corrosion entraîne une augmentation du courant de corrosion donc des transferts d'électrons. La réaction cathodique risque alors de devenir cinétiquement limitante à moins que de nouvelles réactions cathodiques puissent s'ajouter à la réaction de réduction des protons  $\text{H}^+$  en dihydrogène  $\text{H}_2$ . **Deux phénomènes de dépolarisation cathodique impliquant de nouvelles réactions cathodiques pourraient avoir lieu dans le système de corrosion MCO.**

Tout d'abord, **le phénomène de dépolarisation cathodique par  $\text{HS}^-$  décrit par Costello et al.** (Costello, 1974) pourrait s'appliquer au système MCO. En effet la

réaction (51) met en évidence la production d'ions  $\text{HS}^-$  par les BSR présentes dans le milieu. Une nouvelle réaction cathodique peut donc avoir lieu :



Par ailleurs, le modèle **BCSR** pour « **Biocatalytic Cathodic Sulfate Reduction** », proposé par Gu et al. (Gu and Xu, 2010; Gu et al., 2009), doit également être envisagé. Ce modèle propose l'existence d'une réaction cathodique supplémentaire catalysée par la présence du biofilm. En effet, en l'absence de biofilm les bactéries, présentes sous forme planctonique, utilisent les électrons d'une source de carbone (ex : lactate) ou du dihydrogène produit à la cathode. En revanche, en présence d'un biofilm une partie des bactéries est en contact direct avec la surface métallique. Ces bactéries peuvent alors utiliser directement les électrons produits par la réaction de dissolution du fer pour réduire les sulfates en sulfures :



La vitesse de la réaction (58) est négligeable en l'absence de biocatalyse par les biofilms.

**Ainsi dans le cas de l'échantillon MCO les importantes avancées de corrosion observées localement pourraient s'expliquer à la fois par une corrosion par les chlorures facilitée par la présence majoritaire de magnétite dans la couche de produits de corrosion et par :**

- **dans le cas du feston sans sulfures : un mécanisme de corrosion galvanique du type « cellule de concentration du soufre » (Schaschl, 1980) rendu possible par la production d'ions  $S^{2-}$  par les bactéries**
- **dans le cas des festons avec sulfures :**
  - **des mécanismes de dépolarisation anodique :**
    - **par formation de FeS (Wanklyn and Spruit, 1952) qui est rendu possible à la fois par la présence majoritaire de magnétite dans la couche de produits de corrosion et par l'activité bactérienne**
    - **par complexation des ions  $Fe^{2+}$  par les EPS produits par les bactéries (Beech, 2004; Beech et al., 1996)**
  - **et/ou des mécanismes de dépolarisation cathodique :**
    - **par  $H_2S$  ou  $HS^-$  selon le pH (Costello, 1974) qui est rendu possible par l'activité métabolique**
    - **modèle BCSR (Gu and Xu, 2010; Gu et al., 2009) faisant intervenir un biofilm formé par les bactéries**

**Les avancées de corrosion localement importantes pourraient donc résulter d'une accumulation de phénomènes de bio-corrosion (dépolarisations cathodique et anodique) et d'un phénomène de corrosion par les chlorures.**

## Conclusion et perspectives

La formation de sulfures de fer est souvent observée lors des phénomènes de corrosion anoxique. Or, les sulfures de fer sont susceptibles de modifier les vitesses de corrosion mises en jeu. Leur formation constitue donc une problématique majeure notamment pour les infrastructures industrielles enfouies, le stockage de déchets radioactifs en milieu géologique profond ou encore la conservation d'objets archéologiques. L'une des étapes nécessaire pour endiguer ce phénomène consiste à déterminer l'origine des sulfures de fer formés : résultent-ils de l'activité métabolique de bactérie (thio)sulfato-réductrices ou bien sont-ils formés selon des mécanismes abiotiques ?

Les recherches menées dans le cadre de cette thèse avaient ainsi pour principal objectif de développer une méthode basée sur l'étude de la composition isotopique du soufre permettant de déterminer l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer « *in situ* », au sein même des couches de produits de corrosion. En effet, une première étude consacrée à l'analyse isotopique des liserés de sulfures de fer formés au cours de la corrosion anoxique du fer a déjà été réalisée par Little et al. (Little et al., 2012b). Néanmoins, il s'agissait d'analyses globales et destructives compromettant l'étude des mécanismes de corrosion associés. Dans un second temps, l'objectif a consisté à appliquer la méthodologie développée afin de déterminer les mécanismes probables de formation des sulfures de fer dans des systèmes réels de corrosion à moyen (1 à 2 ans) et très long terme (400 à 2000 ans). Pour cela, les recherches menées dans le cadre de cette thèse se sont divisées en trois axes principaux.

**Le premier axe d'étude a consisté en la caractérisation précise des sulfures de fer présents dans les systèmes réels de corrosion étudiés** : objets archéologiques provenant des sites anoxiques terrestres de Glinet (Normandie, France, XVI<sup>ème</sup> s.) et de Raadhuspladsen (Copenhague, Danemark, XVII<sup>ème</sup> s.) ainsi que du site anoxique subaquatique d'Arles Rhône 3 (Bouches-du-Rhône, France, I<sup>er</sup> s.), échantillon MCO 1202 canne 3ter provenant des expériences MCO menées par l'Andra au laboratoire de recherche souterrain de Bure (Meuse-Haute-Marne), échantillon CBCC provenant de la cellule de percolation biotique réalisée par Chautard au cours de sa thèse menée à l'IRSN (Chautard, 2013) dans le cadre de l'étude des interactions fer/argile. Deux faciès principaux ont été distingués sur ces systèmes réels.



Dans le premier faciès associé aux échantillons archéologiques et à l'échantillon CBCC, la couche de produits de corrosion est essentiellement composée de sidérite avec localement la présence de chukanovite ainsi que de magnétite. Par ailleurs, les sulfures de fer sont situés en externe de la couche de produits de corrosion et jusque dans le milieu transformé, zone localisée en externe de la couche de produits de corrosion et constituée par un mélange de produits de corrosion et de marqueurs du sol environnant. Ils sont composés :

- d'un mélange de mackinawite cristalline et de greigite dans le cas des échantillons du site de Glinet ;
- de greigite pure dans les cas des échantillons du site de Raadhushpladsen ;
- d'un mélange de greigite et de mackinawite cristalline en externe de la couche de produits de corrosion ou de pyrite dans le milieu transformé sur les échantillons du site d'Arles Rhône 3 ;
- d'un mélange de mackinawite (nanocristalline, cristalline ou partiellement oxydée), de greigite et de pyrite dans le cas de l'échantillon CBCC.

Dans le second faciès associé à l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter, les sulfures de fer sont uniquement composés de mackinawite nanocristalline. En outre, ils sont présents sous forme de strates dans toute la couche de produits de corrosion jusqu'à être en contact avec le métal. Ces strates de sulfures de fer alternent avec des zones essentiellement composées de magnétite ou d'akaganéite avec la présence locale de chukanovite.

**Le deuxième axe d'étude s'est focalisé sur la mise au point d'une méthodologie d'analyse isotopique locale non destructrice permettant de déterminer l'origine des sulfures de fer observés dans les systèmes réels de corrosion.**

Dans un premier temps, les méthodes d'analyses isotopiques du soufre en nanoSIMS et ToF-SIMS ont été optimisées en fonction des particularités (dimensions, environnement) de ces liserés de sulfures de fer. La méthodologie développée en nanoSIMS permet d'obtenir des valeurs exactes et précises de fractionnements isotopiques de manière directe. En revanche, la composition isotopique des sulfures de fer n'a pas pu être obtenue directement par ToF-SIMS puisque, du fait de l'existence d'un fort effet de matrice, il a été nécessaire de réaliser au préalable des analyses en nanoSIMS sur des « zones standards » d'un échantillon du corpus expérimental de composition similaire aux zones d'intérêt que nous souhaitons analyser en

ToF-SIMS. Néanmoins, les analyses isotopiques en ToF-SIMS sont complémentaires des analyses en nanoSIMS car elles permettent d'étudier des zones plus étendues : plusieurs centaines de  $\mu\text{m}^2$  au lieu d'une dizaine de  $\mu\text{m}^2$ .

Dans un second temps, l'étude isotopique des sulfures de fer formés sur des coupons de fer corrodés en laboratoire, en solution carbonatée anoxique en présence ou en absence d'une souche bactérienne sulfato-réductrice, nous ont permis de valider la faisabilité et la pertinence de l'étude de la composition isotopique des sulfures de fer par les techniques de spectrométrie de masse à ions secondaires pour la détermination de leur origine, biotique ou abiotique. Les analyses réalisées en nanoSIMS sur les sulfures de fer d'origine biotique ont ainsi mis en évidence une déplétion en soufre 34 par rapport aux sulfates de la solution d'immersion.

Enfin, la comparaison de la gamme de fractionnements isotopiques obtenue en nanoSIMS sur les sulfures de fer formés dans l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter avec la gamme de fractionnements isotopiques obtenue sur les pyrites de l'argilite environnante a permis de conclure à une origine bactérienne des sulfures de fer dans cet échantillon. En revanche, dans le cas de l'échantillon CBCC et des échantillons archéologiques des sites de Glinet et d'Arles Rhône 3, l'analyse isotopique des systèmes n'a pas permis à elle seule de conclure sur l'origine des sulfures de fer détectés. Néanmoins, l'analyse isotopique associée à l'étude du système de corrosion (composition du milieu, localisation des bactéries par rapport à la couche de produits de corrosion, nature des sulfures de fer) a permis d'émettre l'hypothèse d'une origine biotique des sulfures de fer présents dans les couches de produits de corrosion de l'ensemble de ces échantillons.

**Le dernier axe d'étude a consisté à proposer des mécanismes de corrosion pour chacun des deux faciès rencontrés dans les systèmes réels étudiés.**

Dans le faciès 1, la zone comprise entre le métal et la surface d'origine de l'objet est majoritairement composée de sidérite, phase non conductrice. Les ions  $\text{S}^{2-}$  sont produits dans le milieu transformé et jusqu'à l'interface avec la couche de produits de corrosion. En revanche, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont produits à l'interface métal/produits de corrosion ou dans la couche de produits de corrosion elle-même s'ils proviennent de la dissolution de produits de corrosion déjà formés. Ils peuvent alors migrer dans la couche, du fait du gradient de

concentration entre l'interface métallique et le milieu, jusqu'à potentiellement atteindre les ions  $S^{2-}$  conduisant ainsi à la précipitation de sulfures de fer au niveau de l'interface produits de corrosion/milieu transformé ou au-delà.

Dans le faciès 2, la zone comprise entre le métal et la surface d'origine de l'objet est majoritairement composée de magnétite et de sulfures de fer, phases conductrices, ce qui permet la délocalisation des électrons formés au niveau du métal lors de la dissolution anodique du fer. Cela conduit à une polarisation de l'anode ce qui provoque la migration des ions  $S^{2-}$  au sein de la couche de produits de corrosion afin de rétablir la neutralité des charges dans cette zone. Les ions  $S^{2-}$  peuvent alors réagir avec les ions  $Fe^{2+}$  dans la couche de produits de corrosion et jusqu'à l'interface métallique. Cela conduit à la précipitation de sulfures de fer dans toute la zone comprise entre le métal et la surface d'origine de l'objet et pas seulement en partie externe de la couche de produits de corrosion comme c'est le cas pour le faciès 1.

En outre, ce faciès se distingue du précédent car il est associé à des avancées de corrosion localement très importantes (jusqu'à 200  $\mu m$ ). Cette vitesse de corrosion élevée pourrait résulter d'une accumulation d'un phénomène de corrosion par les chlorures et de phénomènes de bio-corrosion. Ces derniers consisteraient en des mécanismes de dépolarisation anodique (par formation de  $FeS$  et/ou par complexation des  $Fe^{2+}$  par les EPS produits par les bactéries) et/ou des mécanismes de dépolarisation cathodique (par  $H_2S$  et/ou le modèle « Biocatalytic Cathodic Sulfate Reduction ») dans le cas des festons contenant des sulfures de fer. En revanche, dans le cas du feston ne présentant pas de sulfures de fer, il pourrait s'agir d'un mécanisme de corrosion galvanique du type « cellule de concentration du soufre » (Schaschl, 1980b).

Cette étude a notamment permis de mettre au point des méthodes d'analyses isotopiques à l'échelle micrométrique et submicrométrique par nanoSIMS et ToF-SIMS, adaptées à l'étude de la composition isotopique du soufre au sein des sulfures de fer formés lors de la corrosion anoxique. De fortes hétérogénéités de composition isotopique ont été observées au sein des liserés de sulfures de fer. La forte hétérogénéité des liserés en termes de phases de sulfures de fer présents pourrait contribuer à l'hétérogénéité des fractionnements isotopiques obtenus. Pour tester cette hypothèse, il serait intéressant de continuer les études menées en nanoAuger afin, *in fine*, de pouvoir coupler la nature des phases de sulfures de fer avec les compositions isotopiques obtenues en nanoSIMS.

D'autre part, les recherches menées sur les systèmes réels au cours de cette thèse ont permis de mettre en évidence deux faciès de corrosion distincts. Il est particulièrement intéressant de noter que, contrairement au premier faciès pour lequel une corrosion généralisée uniforme modérée (moins de 20  $\mu\text{m}/\text{an}$ ) est observée, le second faciès présente une corrosion généralisée non uniforme avec des avancées locales de corrosion très importantes (jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  en deux ans) alors que, quel que soit le faciès considéré, les sulfures de fer résultent très probablement d'un phénomène de réduction microbienne des sulfates. Ces observations soulèvent de nouveau la question de l'aggravation des phénomènes de corrosion par la présence de bactéries dans le milieu. Afin de mieux comprendre ce qui engendre une vitesse de corrosion plus élevée dans le cas de l'échantillon MCO 1202 Canne 3 ter (faciès 2) par rapport à celui de l'échantillon CBCC (faciès 1), il serait intéressant de mettre en place de nouvelles expériences de mises en conditions corrosives de coupons de fer en contact avec des échantillons de sol préalablement stérilisés, en présence de BSR ou non. L'influence des paramètres suivant sur les vitesses de corrosion obtenues pourrait alors être étudiée : concentration en chlorures dans la solution interstitielle, milieu riche ou pauvre en carbonates, température (25 °C, 60 °C et 85 °C), présence d'une souche bactérienne isolée (capable ou non de former un biofilm en surface du coupon) ou d'un consortium de bactéries.

Enfin, il serait intéressant d'étudier d'autres systèmes réels selon la méthodologie développée au cours de cette thèse. En particulier, nous pourrions étudier des échantillons provenant de structures industrielles enfouies pour lesquelles des phénomènes de corrosion par piqûres sont observées, associés à la formation de sulfures de fer dont l'origine, biotique ou abiotique, reste à déterminer, afin d'étudier l'implication potentielle des bactéries dans ces phénomènes.

## Bibliographie

Aharon, P., and Fu, B. (2000). Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* *64*, 233–246.

AlAbbas, F.M., Williamson, C., Bhola, S.M., Spear, J.R., Olson, D.L., Mishra, B., and Kakpovbia, A.E. (2013). Influence of sulfate reducing bacterial biofilm on corrosion behavior of low-alloy, high-strength steel (API-5L X80). *Int. Biodeterior. Biodegrad.* *78*, 34–42.

Andra (2005). Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue.

Antler, G., Turchyn, A.V., Rennie, V., Herut, B., and Sivan, O. (2013). Coupled sulfur and oxygen isotope insight into bacterial sulfate reduction in the natural environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* *118*, 98–117.

Arribet-Deroin, D. (2001). Fondre le fer en gueuses au XVI<sup>e</sup> siècle : le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie) (Paris 1).

Aucouturier, M., Darque-Ceretti, E., and Lehuédé, P. (2014). Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS Principes et appareillages.

Baroni, M. (2006). Etude des anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène dans le sulfate d'origine volcanique enregistré dans les archives glaciaires.

Beech, I.B. (1996). The potential use of atomic force microscopy for studying corrosion of metals in the presence of bacterial biofilms — an overview. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* *37*, 141–149.

Beech, I.B. (2004). Corrosion of technical materials in the presence of biofilms—current understanding and state-of-the art methods of study. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* *53*, 177–183.

Beech, I.B., and Sunner, J.A. Biocorrosion : towards understanding interactions between biofilms and metals. *Curr Opin. Biotechnol* *15*, 181–186.

Beech, I.B., Cheung, C.W.S., Johnson, D.B., and Smith, J.R. (1996). Comparative studies of bacterial biofilms on steel surfaces using atomic force microscopy and environmental scanning electron microscopy. *Biofouling* *10*, 65–77.

Behrens, S., Kappler, A., and Obst, M. (2012). Linking environmental processes to the in situ functioning of microorganisms by high-resolution secondary ion mass spectrometry (NanoSIMS) and scanning transmission X-ray microscopy (STXM). *Environ. Microbiol.* *14*, 2851–2869.

Ben Mabrouk, K., Kauffmann, T.H., Aroui, H., and Fontana, M.D. (2013). Raman study of cation effect on sulfate vibration modes in solid state and in aqueous solutions. *J. Raman Spectrosc.* *44*, 1603–1608.

Benning, L.G., Wilkin, R.T., and Barnes, H.L. (2000a). Reaction pathways in the Fe–S system below 100°C. *Chem. Geol.* *167*, 25–51.

- Benning, L.G., Wilkin, R.T., and Barnes, H.L. (2000b). Reaction pathways in the Fe–S system below 100°C. *Chem. Geol.* *167*, 25–51.
- Berlendis, S., Ranchou-Peyruse, M., Fardeau, M.-L., Lascourrèges, J.-F., Joseph, M., Ollivier, B., Aüllo, T., Dequidt, D., Magot, M., and Ranchou-Peyruse, A. (2016). *Desulfotomaculum aquiferis* sp. nov. and *Desulfotomaculum profundum* sp. nov. isolated from a deep natural gas storage aquifer. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*
- Berner, R.A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* *268*, 1–23.
- Berner, R.A. (1984). Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta* *48*, 605–615.
- Bich, C., Touboul, D., and Brunelle, A. (2013). Study of experimental variability in TOF-SIMS mass spectrometry imaging of biological samples. *Int. J. Mass Spectrom.* *337*, 43–49.
- Bildstein, O., Trotignon, L., Perronnet, M., and Jullien, M. (2006). Modelling iron–clay interactions in deep geological disposal conditions. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* *31*, 618–625.
- Bildstein, O., Trotignon, L., Pozo, C., and Jullien, M. (2007). Modelling glass alteration in an altered argillaceous environment. *J. Nucl. Mater.* *362*, 493–501.
- Bolliger, C., Schroth, M.H., Bernasconi, S.M., Kleikemper, J., and Zeyer, J. (2001). Sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction by toluene-degrading bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* *65*, 3289–3298.
- Bonnissel-Gissinger, P., Alnot, M., Ehrhardt, J.-J., and Behra, P. (1998). Surface Oxidation of Pyrite as a Function of pH. *Environ. Sci. Technol.* *32*, 2839–2845.
- Boughriet, A., Figueiredo, R.S., Laureyns, J., and Recourt, P. (1997). Identification of newly generated iron phases in recent anoxic sediments: 57Fe Mössbauer and microRaman spectroscopic studies. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* *93*, 3209–3215.
- Bourat, G. (1992). *Fermentations Propriétés des micro-organismes.*
- Bourdoiseau, J.-A. (2011). Rôle des espèces sulfures sur le comportement d'un acier non allié en milieu de stockage des déchets radioactifs de type C : interaction sulfures / produits de corrosion.
- Bourdoiseau, J.-A., Jeannin, M., Sabot, R., Rémazeilles, C., and Refait, P. (2008). Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation. *Corros. Sci.* *50*, 3247–3255.
- Bourdoiseau, J.-A., Jeannin, M., Rémazeilles, C., Sabot, R., and Refait, P. (2011). The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* *42*, 496–504.
- Boursiquot, S., Mullet, M., Abdelmoula, M., Génin, J.-M., and Ehrhardt, J.-J. (2001). The dry oxidation of tetragonal FeS<sub>1-x</sub> mackinawite. *Phys. Chem. Miner.* *28*, 600–611.
- Brunner, B., and Bernasconi, S.M. (2005). A revised isotope fractionation model for dissimilatory sulfate reduction in sulfate reducing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* *69*, 4759–4771.

- Bühn, B., Santos, R.V., Dardenne, M.A., and de Oliveira, C.G. (2012). Mass-dependent and mass-independent sulfur isotope fractionation ( $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{33}\text{S}$ ) from Brazilian Archean and Proterozoic sulfide deposits by laser ablation multi-collector ICP-MS. *Chem. Geol.* *312–313*, 163–176.
- Butler, I.B., and Rickard, D. (2000). Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta* *64*, 2665–2672.
- Canfield, D.E. (2001). Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* *65*, 1117–1124.
- Canfield, D.E., Olesen, C.A., and Cox, R.P. (2006). Temperature and its control of isotope fractionation by a sulfate-reducing bacterium. *Geochim. Cosmochim. Acta* *70*, 548–561.
- Castaneda, H., and Benetton, X.D. (2008). SRB-biofilm influence in active corrosion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions. *Corros. Sci.* *50*, 1169–1183.
- Chao, Y., and Zhang, T. (2011). Optimization of fixation methods for observation of bacterial cell morphology and surface ultrastructures by atomic force microscopy. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* *92*, 381.
- Chautard, C. (2013). Interactions fer/argile en conditions de stockage géologique profond - Impacts d'activités bactériennes et d'hétérogénéités. Ecole nationale supérieure des mines de Paris.
- Chautard, C., Lartigue, J.-E., Libert, M., Marsal, F., and De Windt, L. (2012). An Integrated Experiment Coupling Iron/Argillite Interactions with Bacterial Activity. *Procedia Chem.* *7*, 641–646.
- Chen, K.-K., Zhu, M.-X., Yang, G.-P., Fan, D.-J., and Huang, X.-L. (2014). Spatial distribution of organic and pyritic sulfur in surface sediments of eutrophic Jiaozhou Bay, China: Clues to anthropogenic impacts. *Mar. Pollut. Bull.* *88*, 284–291.
- Chivot, J. (2004). Thermodynamique des produits de corrosion (Andra).
- Chongdar, S., Gunasekaran, G., and Kumar, P. (2005). Corrosion inhibition of mild steel by aerobic biofilm. *Electrochimica Acta* *50*, 4655–4665.
- Cole, I.S., and Marney, D. (2012). The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils. *Corros. Sci.* *56*, 5–16.
- de Combarieu, G., Barboux, P., and Minet, Y. (2007). Iron corrosion in Callovo–Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* *32*, 346–358.
- Costello, J.A. (1974). Cathodic depolarization by sulphate-reducing bacteria. *Afr J Sci* *70*.
- Cote Coy, C. (2013). Biocorrosion de l'acier au carbone dans les systèmes d'injection d'eau de l'industrie et du gaz : nouveaux modèles expérimentaux issus du terrain. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Courdouan, A., Christl, I., Meylan, S., Wersin, P., and Kretzschmar, R. (2007). Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo–Oxfordian formation. *Appl. Geochem.* *22*, 1537–1548.
- Crolet, J. (1992). Biocorrosion : pH Regulation by Sulphate-Reduction Bacteria. *Mater Tech* *80*, 71–77.

- Crolet, J.-L. (1991). From biology and corrosion to biocorrosion. *Oceanol. Acta* 15, 87–94.
- Csákberényi-Malasics, D., Rodriguez-Blanco, J.D., Kis, V.K., Rečnik, A., Benning, L.G., and Pósfai, M. (2012). Structural properties and transformations of precipitated FeS. *Chem. Geol.* 294–295, 249–258.
- Cutter, G.A., and Kluckhohn, R.S. (1999). The cycling of particulate carbon, nitrogen, sulfur, and sulfur species (iron monosulfide, greigite, pyrite, and organic sulfur) in the water columns of Framvaren Fjord and the Black Sea. *Mar. Chem.* 67, 149–160.
- Dagbert, C. (2009). Biocorrosion.
- Dahlström, H. (2013). New light on the early urbanisation of Copenhagen: with the Metro Cityring excavation at Radhuspladsen (Town Hall Square) as a point of departure. *Dan. J. Archeol.* 2, 132–145.
- De Souza, R.A., Zehnpfenning, J., Martin, M., and Maier, J. (2005). Determining oxygen isotope profiles in oxides with Time-of-Flight SIMS. *Solid State Ion.* 176, 1465–1471.
- Degens, E.T., and Ittekkot, V. (1982a). In situ metal-staining of biological membranes in sediments. *Nature* 298, 262–264.
- Degens, E.T., and Ittekkot, V. (1982b). In situ metal-staining of biological membranes in sediments. *Nature* 298, 262–264.
- Ding, T., Valkiers, S., Kipphardt, H., De Bièvre, P., Taylor, P.D.P., Gonfiantini, R., and Krouse, R. (2001). Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 2433–2437.
- Donahue, M.A., Werne, J.P., Meile, C., and Lyons, T.W. (2008). Modeling sulfur isotope fractionation and differential diffusion during sulfate reduction in sediments of the Cariaco Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2287–2297.
- Druhan, J.L., Conrad, M.E., Williams, K.H., N’Guessan, L., Long, P.E., and Hubbard, S.S. (2008). Sulfur Isotopes as Indicators of Amended Bacterial Sulfate Reduction Processes Influencing Field Scale Uranium Bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7842–7849.
- Druhan, J.L., Steefel, C.I., Conrad, M.E., and DePaolo, D.J. (2014). A large column analog experiment of stable isotope variations during reactive transport: I. A comprehensive model of sulfur cycling and  $\delta^{34}\text{S}$  fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 124, 366–393.
- Duan, J., Hou, B., and Yu, Z. (2006). Characteristics of sulfide corrosion products on 316L stainless steel surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria. *Mater. Sci. Eng. C* 26, 624–629.
- Eiler, J.M., Graham, C., and Valley, J.W. (1997). SIMS analysis of oxygen isotopes: matrix effects in complex minerals and glasses. *Chem. Geol.* 138, 221–244.
- El Mendili, Y., Abdelouas, A., Ait Chaou, A., Bardeau, J.-F., and Schlegel, M.L. (2014). Carbon steel corrosion in clay-rich environment. *Corros. Sci.* 88, 56–65.
- Enrique Vega (2004). Altération des objets ferreux archéologiques sur le site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle). Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes. Université de Technologie de Belfort Montbéliard.



- Fahey, A.J., and Messenger, S. (2001). Isotopic ratio measurements by time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.* 208, 227–242.
- Fell, V., and Ward, M. (1998a). Iron sulphides : Corrosion products on artifacts from waterlogged deposits. In *Metal 98 Conference on Metals Conservation*, (Draguignan-Figanières, France: James and James), p.
- Fell, V., and Ward, M. (1998b). Iron sulphides : Corrosion products on artifacts from waterlogged deposits. In *Metal 98 Conference on Metals Conservation*, (Draguignan-Figanières, France: James and James), p.
- Ferris, F.G., Fyfe, W.S., and Beveridge, T.J. (1987a). Bacteria as nucleation sites for authigenic minerals in a metal-contaminated lake sediment. *Chem. Geol.* 63, 225–232.
- Ferris, F.G., Fyfe, W.S., and Beveridge, T.J. (1987b). Bacteria as nucleation sites for authigenic minerals in a metal-contaminated lake sediment. *Chem. Geol.* 63, 225–232.
- Field, C.W., Zhang, L., Dilles, J.H., Rye, R.O., and Reed, M.H. (2005). Sulfur and oxygen isotopic record in sulfate and sulfide minerals of early, deep, pre-Main Stage porphyry Cu–Mo and late Main Stage base-metal mineral deposits, Butte district, Montana. *Chem. Geol.* 215, 61–93.
- Fors, Y. (2008). Sulfur-Related Conservation Concerns for Marine Archaeological Wood. *Université de Stockholm*.
- Fors, Y., Nilsson, T., Risberg, E.D., Sandström, M., and Torssander, P. (2008). Sulfur accumulation in pinewood (*Pinus sylvestris*) induced by bacteria in a simulated seabed environment: Implications for marine archaeological wood and fossil fuels. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 62, 336–347.
- Fors, Y., Jalilehvand, F., Damian Risberg, E., Björdal, C., Phillips, E., and Sandström, M. (2012). Sulfur and iron analyses of marine archaeological wood in shipwrecks from the Baltic Sea and Scandinavian waters. *J. Archaeol. Sci.* 39, 2521–2532.
- Fors, Y., Grudd, H., Rindby, A., Jalilehvand, F., Sandstrom, M., Cato, I., and Bornmalm, L. (2014). Sulfur and iron accumulation in three marine-archaeological shipwrecks in the Baltic Sea: The Ghost, the Crown and the Sword. *Sci. Rep.* 4.
- Furukawa, T., Fox, K.E., and White, W.B. (1981). Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *J. Chem. Phys.* 75, 3226–3237.
- Gam, Z.B.A., Dumas, S., Casalot, L., Bartoli-Joseph, M., Necib, S., Linard, Y., and Labat, M. (2016). *Thermanaeromonas burensis* sp. nov., a thermophilic anaerobe isolated from a subterranean clay environment. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 66, 445–449.
- Genchev, G., and Erbe, A. (2016). Raman Spectroscopy of Mackinawite FeS in Anodic Iron Sulfide Corrosion Products. *J. Electrochem. Soc.* 163, C333–C338.
- Gu, T., and Xu, D. (2010). Demystifying MIC mechanisms (National Association of Corrosion Engineers, P. O. Box 218340 Houston TX 77084 USA).
- Gu, T., Zhao, K., and Nesic, S. (2009). A new mechanistic model for MIC based on a biocatalytic cathodic sulfate reduction theory. *Corros. Pap.*

- Hajj, H.E., Abdelouas, A., Grambow, B., Martin, C., and Dion, M. (2010). Microbial corrosion of P235GH steel under geological conditions. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* 35, 248–253.
- Halas, S., and Szaran, J. (2001). Improved thermal decomposition of sulfates to SO<sub>2</sub> and mass spectrometric determination of  $\delta^{34}\text{S}$  of IAEA SO-5, IAEA SO-6 and NBS-127 sulfate standards. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 15, 1618–1620.
- Hansson, E.B., Odziemkowski, M.S., and Gillham, R.W. (2006). Formation of poorly crystalline iron monosulfides: Surface redox reactions on high purity iron, spectroelectrochemical studies. *Corros. Sci.* 48, 3767–3783.
- Haouari, O., Fardeau, M.-L., Cayol, J.-L., Fauque, G., Casiot, C., Elbaz-Poulichet, F., Hamdi, M., and Ollivier, B. (2008). *Thermodesulfovibrio hydrogeniphilus* sp. nov., a new thermophilic sulphate-reducing bacterium isolated from a Tunisian hot spring. *Syst. Appl. Microbiol.* 31, 38–42.
- Harmandas, N.G., and Koutsoukos, P.G. (1996). The formation of iron(II) sulfides in aqueous solutions. *J. Cryst. Growth* 167, 719–724.
- Harmandas, N.G., Navarro Fernandez, E., and Koutsoukos, P.G. (1998). Crystal Growth of Pyrite in Aqueous Solutions. Inhibition by Organophosphorus Compounds. *Langmuir* 14, 1250–1255.
- Harrison, A.G., and Thode, H.G. (1958). Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Trans. Faraday Soc.* 54, 84–92.
- Hauben, K.J., Bartlett, D.H., Soontjens, C.C., Cornelis, K., Wuytack, E.Y., and Michiels, C.W. (1997). *Escherichia coli* mutants resistant to inactivation by high hydrostatic pressure. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 945–950.
- Hauri, E., Wang, J., Dixon, J.E., King, P.L., Mandeville, C., and Newman, S. (2002). SIMS analysis of volatiles in silicate glasses: 1. Calibration, matrix effects and comparisons with FTIR. *Chem. Geol.* 183, 99–114.
- Heuer, J.K., and J. F. Stubbins (1999). An XPS characterization of FeCO<sub>3</sub> films from CO<sub>2</sub> corrosion. *Corros. Sci.* 41, 1231–1243.
- Hope, B.B., and Ip, A.K.C. (1987). Chloride Corrosion Threshold in Concrete. *Mater. J.* 84, 306–314.
- Hoppe, P., Cohen, S., and Meibom, A. (2013). NanoSIMS : Technical Aspects and Applications in Cosmochemistry and Biological Geochemistry. *Geostand. Geoanalytical Res.*
- Hunger, S., and Benning, L.G. (2007). Greigite : a true intermediate on the polysulfide pathway to pyrite. *Geochem. Trans.* 1–20.
- Hunger, S., Newton, R.J., Bottrell, S., and Benning, L.G. (2006). The formation and preservation of greigite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, A273.
- Ickert, R.B., and Stern, R.A. (2013). Matrix Corrections and Error Analysis in High-Precision SIMS18O/16O Measurements of Ca–Mg–Fe Garnet. *Geostand. Geoanalytical Res.* 37, 429–448.
- Iverson, W.P., and Olson, G. (1983). Anaerobic corrosion by sulfate-reducing bacteria due to highly reactive volatile phosphorus compound. *Microb. Corros.* 46.

- J. Jelinek, and P. Neufeld (1982). Kinetics of hydrogen formation from mild steel in water under anaerobic conditions. *Corros. - NACE Int.* **38**, 98–103.
- James, B., and Hudgins, A. (2016). Chapter 1 - Failure analysis of oil and gas transmission pipelines A2 - Aliofkhaezrai, Abdel Salam Hamdy Makhoul, Mahmood. In *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, (Butterworth-Heinemann), pp. 1–38.
- Jeanthon, C., Reysenbach, A.-L., L'Haridon, S., Gambacorta, A., Pace, N.R., Glénat, P., and Prieur, D. (1995). *Thermotoga subterranea* sp. nov., a new thermophilic bacterium isolated from a continental oil reservoir. *Arch. Microbiol.* **164**, 91–97.
- Jensen, M.L., and Nakai, N. (1962). Sulfur isotope meteorite standards, results and recommendations. *Biogeochem. Sulfur Isot.* **35**.
- Kajiwara, Y., Krouse, H.R., and Sasaki, A. (1969). Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexistent sulfide minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **7**, 271–277.
- Kakoei, S., Ismail, M.C., and Ariwahjoedi, B. (2012). Mechanisms of Microbiologically Influenced Corrosion : a Review. *World Appl. Sci. J.* **17**, 524–531.
- Kaplan, I.R., and Rittenberg, S.C. (1964). Microbiological Fractionation of Sulphur Isotopes. *J. Gen. Microbiol.* **34**, 195–212.
- Kemp, A.L.W., and Thode, H.G. (1968). The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 71–91.
- Kendall, C., and Caldwell, E.A. (1998). Fundamentals of Isotope Geochemistry. In *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, (Amsterdam: C. Kendall and J.J. McDonnell), pp. 51–86.
- Kergourlay, F. (2012). Étude des mécanismes de déchloruration d'objets archéologiques ferreux corrodés en milieu marin. Cas des traitements en solutions alcalines aérée et désaérée. phdthesis. Université Paris-Est.
- Kilburn, M.R., and Wacey, D. (2011). Elemental and Isotopic Analysis by NanoSIMS: Insights for the Study of Stromatolites and Early Life on Earth. In *STROMATOLITES: Interaction of Microbes with Sediments*, V. Tewari, and J. Seckbach, eds. (Springer Netherlands), pp. 463–493.
- King, F. (2008). Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Technical report 08-12 (Integrity Corrosion Consulting Ltd).
- King, R.A., and Miller, J.D.A. (1973). Corrosion of mild steel by iron sulfides. *Br. Corros. J.* **8**.
- Kita, N.T., Ushikubo, T., Fu, B., and Valley, J.W. (2009). High precision SIMS oxygen isotope analysis and the effect of sample topography. *Chem. Geol.* **264**, 43–57.
- Kita, N.T., Huberty, J.M., Kozdon, R., Beard, B.L., and Valley, J.W. (2011). High-precision SIMS oxygen, sulfur and iron stable isotope analyses of geological materials: accuracy, surface topography and crystal orientation. *Surf. Interface Anal.* **43**, 427–431.
- Kleikemper, J., Schroth, M.H., Bernasconi, S.M., Brunner, B., and Zeyer, J. (2004). Sulfur isotope fractionation during growth of sulfate-reducing bacteria on various carbon sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4891–4904.

- Kohn, M.J., Riciputi, L.R., Stakes, D., and Orange, D.L. (1998a). Sulfur isotope variability in biogenic pyrite; reflections of heterogeneous bacterial colonization? *Am. Mineral.* **83**, 1454–1468.
- Kohn, M.J., Riciputi, L.R., Stakes, D., and Orange, D.L. (1998b). Sulfur isotope variability in biogenic pyrite; reflections of heterogeneous bacterial colonization? *Am. Mineral.* **83**, 1454–1468.
- Kuehr, V.W., Van der Vlugt, C.A.H., and Van der Vlugt, I.S. (1934). The graphitization of cast iron as an electrochemical process in anaerobic soil. *Water* **18**, 147–165.
- Langumier, M., Sabot, R., Obame-Ndong, R., Jeannin, M., Sablé, S., and Refait, P. (2009). Formation of Fe(III)-containing mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulphate reducing bacteria. *Corros. Sci.* **51**, 2694–2702.
- Langumier, M., Sabot, R., Sablé, S., Jeannin, M., Dheilily, A., Lanneluc, I., and Refait, P. (2010). Corrosion marine des aciers : rôle des interactions rouille verte sulfatée/bactéries sulfato-réductrices. *Matér. Tech.* **98**, 81–89.
- Lee, W., and Characklis, W.G. (1993). Corrosion of Mild Steel Under Anaerobic Biofilm. *Corrosion* **49**, 186–199.
- Lemaître, C., Pebere, N., and Festy, D. (1998). *Biodétérioration des matériaux* (EDP Sciences).
- Lennie, A.R., Redfern, S.A.T., Schofield, P.F., and Vaughn, D.J. (1995). Synthesis and Rietveld crystal structures refinement of mackinawite, tetragonal FeS. *Mineral. Mag.* **59**, 677–683.
- Leon, Y., Saheb, M., Drouet, E., Neff, D., Foy, E., Leroy, E., Dynes, J.J., and Dillmann, P. (2014). Interfacial layer on archaeological mild steel corroded in carbonated anoxic environments studied with coupled micro and nano probes. *Corros. Sci.* **88**, 23–35.
- Lerouge, C., Grangeon, S., Gaucher, E.C., Tournassat, C., Agrinier, P., Guerrot, C., Widory, D., Fléhoc, C., Wille, G., Ramboz, C., et al. (2011). Mineralogical and isotopic record of biotic and abiotic diagenesis of the Callovian–Oxfordian clayey formation of Bure (France). *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 2633–2663.
- Lerouge, C., Claret, F., Tournassat, C., Grangeon, S., Gaboreau, S., Boyer, B., Borschnek, D., and Linard, Y. (2014). Constraints from sulfur isotopes on the origin of gypsum at concrete/claystone interfaces. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* **70–71**, 84–95.
- Li, L., and Sagues, A.A. (2002). Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions-cyclic polarization behavior. *Corrosion* **58**, 305–316.
- Li, S.Y., Kim, Y.G., Jeon, K.S., and Kho, Y.T. (2000). Microbiologically influenced corrosion of underground pipelines under the disbonded coatings. *Met. Mater.* **6**, 281–286.
- Li, Y., van Santen, R.A., and Weber, T. (2008). High-temperature FeS–FeS<sub>2</sub> solid-state transitions: Reactions of solid mackinawite with gaseous H<sub>2</sub>S. *J. Solid State Chem.* **181**, 3151–3162.
- Libert, M., Bildstein, O., Esnault, L., Jullien, M., and Sellier, R. (2011a). Molecular hydrogen: An abundant energy source for bacterial activity in nuclear waste repositories. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* **36**, 1616–1623.
- Libert, M., Esnault, L., and Feron, D. (2011b). Biocorrosion en conditions de stockage géologique de déchets radioactifs. *Matér. Tech.* **99**, 581–589.

- Libert, M., Kerber-Schütz, M., Esnault, L., and Bildstein, O. (2013). Are Underground Clay Disposal Conditions Favorable for Microbial Activity and Biocorrosion? *Procedia Earth Planet. Sci.* 7, 73–76.
- Little, B., Wagner, P., and Jones-Meehan, J. (2012a). Sulfur isotope fractionation by sulfate-reducing bacteria in corrosion products. *Biofouling* 6, 279–288.
- Little, B., Wagner, P., and Jones-Meehan, J. (2012b). Sulfur isotope fractionation by sulfate-reducing bacteria in corrosion products. *Biofouling* 6, 279–288.
- Luther III, G.W. (1991). Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2839–2849.
- Marchal, R. (1999). Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer. *Oil Gas Sci. Technol.* 54, 649–659.
- Marlier, S. (2014). Arles-Rhône 3: un chaland gallo-romain du Ier siècle après Jésus-Christ (Paris: Éd. du CNRS).
- Marquis, R.E., and Matsumura, P. (1978). Microbial life under pressure. *Microb. Life Extreme Environ.* 105–158.
- Martin, F.A., Bataillon, C., and Schlegel, M.L. (2008). Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *J. Nucl. Mater.* 379, 80–90.
- Marty, N.C.M., Fritz, B., Clément, A., and Michau, N. (2010). Modelling the long term alteration of the engineered bentonite barrier in an underground radioactive waste repository. *Appl. Clay Sci.* 47, 82–90.
- Mayeux, B. (2012). Ecologie microbienne et métabolisme associé : étude de l'eau interstitielle et de la roche argileuse du Callovo-Oxfordien dans le Laboratoire de Recherche Souterrain de l'Andra (Meuse/Haute-Marne) (Aix-Marseille).
- Mehay, S. (2007). HASH(0x9555688).
- Mendili, Y.E., Abdelouas, A., and Bardeau, J.-F. (2014). The Corrosion Behavior of Carbon Steel in Sulfide Aqueous Media at 30°C. *J. Mater. Eng. Perform.* 23, 1350–1357.
- Mullet, M., Boursiquot, S., Abdelmoula, M., Génin, J.-M., and Ehrhardt, J.-J. (2002). Surface chemistry and structural properties of mackinawite prepared by reaction of sulfide ions with metallic iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 829–836.
- N. R. Smart, D. J. Blackwood, and L. O. Werme (2001). The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters.
- N. R. Smart, D. J. Blackwood, and L. Werme (2002). Anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters: Part 1 - Electrochemical aspects. *Corros. - NACE Int.* 58, 547–559.
- Neal, A.L., Techarnjanaruk, S., Dohnalkova, A., McCready, D., Peyton, B.M., and Geesey, G.G. (2001). Iron sulfides and sulfur species produced at hematite surfaces in the presence of sulfate-reducing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 223–235.

- Necib, S. (2016). Corrosion processes of C-steel in long term repository conditions. *J. Corros. Eng. Sci. Technol.*
- Necib, S., Linard, Y., Crusset, D., Michau, N., Daumas, S., Burger, E., Romaine, A., and Schlegel, M.L. (2016). Corrosion at the carbon steel–clay borehole water and gas interfaces at 85 °C under anoxic and transient acidic conditions. *Corros. Sci.* *111*, 242–258.
- Neff, D. (2003). 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. Université de Technologie de Compiègne.
- Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., and Beranger, G. (2005a). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. *Corros. Sci.* *47*, 515–535.
- Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., and Beranger, G. (2005b). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. *Corros. Sci.* *47*, 515–535.
- Nygren, H., Hagenhoff, B., Malmberg, P., Nilsson, M., and Richter, K. (2007). Bioimaging TOF-SIMS: High resolution 3D imaging of single cells. *Microsc. Res. Tech.* *70*, 969–974.
- Parkhomenko, E.I. (2012). *Electrical properties of rocks* (Springer Science & Business Media).
- Pineau, S., Sabot, R., Quillet, L., Jeannin, M., Caplat, C., Dupont-Morral, I., and Refait, P. (2008). Formation of the Fe(II–III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase. *Corros. Sci.* *50*, 1099–1111.
- Piroeva, I., Atanassova-Vladimirova, S., Dimowa, L., Sbirikova, H., Radoslavov, G., Hristov, P., and Shivachev, B.L. (2013). A simple and rapid scanning electron microscope preparative technique for observation of biological samples: application on bacteria and DNA samples. *Bulg. Chem. Commun.* *45*, 510–515.
- Posfai, M., Buseck, P.R., Bazylinski, D.A., and Frankel, R.B. (1998). Iron sulfides from magnetotactic bacteria: Structure, composition, and phase transitions. *Am. Mineral.* *83*, 1469–1481.
- Poulain, S. (2006a). Caractérisation microbiologique de l'argile à opalinus du Mont Terri et de l'argilite du Callovo-Oxfordien de Meuse/Haute-Marne. Université de Bordeaux 1.
- Poulain, S. (2006b). Caractérisation microbiologique de l'argile à opalinus du Mont Terri et de l'argilite du Callovo-Oxfordien de Meuse/Haute-Marne. Université de Bordeaux 1.
- Raupach, M. (1996). Durability of Reinforced Concrete Structures Chloride-induced macrocell corrosion of steel in concrete—theoretical background and practical consequences. *Constr. Build. Mater.* *10*, 329–338.
- Rees, C.E. (1973). A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* *37*, 1141–1162.
- Reguer, S. (2005). Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisations et mécanismes de formation (Université de Paris-Sud. Faculté des Sciences d'Orsay (Essonne)).

- Rémazeilles, C., and Refait, P. (2009). Fe(II) hydroxycarbonate  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Polyhedron* **28**, 749–756.
- Rémazeilles, C., Neff, D., Kergourlay, F., Foy, E., Conforto, E., Guilminot, E., Reguer, S., Refait, P., and Dillmann, P. (2009). Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater. *Corros. Sci.* **51**, 2932–2941.
- Rémazeilles, C., Saheb, M., Neff, D., Guilminot, E., Tran, K., Bourdoiseau, J.-A., Sabot, R., Jeannin, M., Matthiesen, H., Dillmann, P., et al. (2010a). Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 1425–1433.
- Rémazeilles, C., Saheb, M., Neff, D., Guilminot, E., Tran, K., Bourdoiseau, J.-A., Sabot, R., Jeannin, M., Matthiesen, H., Dillmann, P., et al. (2010b). Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 1425–1433.
- Remazeilles, C., Dheilly, A., Sable, S., Lanneluc, I., Neff, D., and Refait, P. (2010). Microbiologically influenced corrosion process of archaeological iron nails from the sixteenth century. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **45**, 388–394.
- Riciputi, L.R., and Greenwood, J.P. (1998). Analysis of sulfur and carbon isotope ratios in mixed matrices by secondary ion mass spectrometry: implications for mass bias corrections<sup>1</sup>. *Int. J. Mass Spectrom.* **178**, 65–71.
- Riciputi, L.R., Paterson, B.A., and Ripperdan, R.L. (1998). Measurement of light stable isotope ratios by SIMS:: Matrix effects for oxygen, carbon, and sulfur isotopes in minerals<sup>3</sup>. *Int. J. Mass Spectrom.* **178**, 81–112.
- Rickard, D.T. (1975). Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *Am. J. Sci.* **275**, 636–652.
- Rickard, D., and Luther, G.W. (2007a). Chemistry of Iron Sulfides. *Chem. Rev.* **107**, 514–562.
- Rickard, D., and Luther, G.W. (2007b). Chemistry of Iron Sulfides. *Chem. Rev.* **107**, 514–562.
- Rickard, D., and Luther III, G.W. (1997). Kinetics of pyrite formation by the  $\text{H}_2\text{S}$  oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 135–147.
- Rickard, D., Grimes, S., Butler, I., Oldroyd, A., and Davies, K.L. (2007). Botanical constraints on pyrite formation. *Chem. Geol.* **236**, 228–246.
- Romaine, A. (2014). Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : Hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques. Université de La Rochelle.
- Romero, M. (2005). The mechanism of SRB action in MIC, based on sulfide corrosion and iron sulfide corrosion products. *Corrosion*.
- S. -J. Seo (1996). Effects of silicon and phosphorus contents on the high temperature oxidation behavior and hot shortness in copper containing steels. *CAMP-ISIJ* **9**, 577.

- S. Necib (2012). Expérimentation MCO ; Essai "Etat de corrosion/Gravimétrie" ; Installation et premiers résultats.
- Saheb, M. (2010a). Influence des phases transitoires aérées/anoxiques sur les analogues archéologiques : Caractérisation d'un puits de mine situé près du site archéologique de Castel Minier (IRSN).
- Saheb, M. (2010b). Influence des phases transitoires aérées/anoxiques sur les analogues archéologiques : Caractérisation d'un puits de mine situé près du site archéologique de Castel Minier (IRSN).
- Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P., Matthiesen, H., and Foy, E. (2008). Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts. *J. Nucl. Mater.* 379, 118–123.
- Saheb, M., Descostes, M., Neff, D., Matthiesen, H., Michelin, A., and Dillmann, P. (2010). Iron corrosion in an anoxic soil: Comparison between thermodynamic modelling and ferrous archaeological artefacts characterised along with the local in situ geochemical conditions. *Appl. Geochem.* 25, 1937–1948.
- Saheb, M., Berger, P., Raimbault, L., Neff, D., and Dillmann, P. (2012). Investigation of iron long-term corrosion mechanisms in anoxic media using deuterium tracing. *J. Nucl. Mater.* 423, 61–66.
- Saheb-Djahromi, M. (2010). Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique. Paris-Est.
- Sahlstedt, E., Karhu, J.A., Pitkänen, P., and Whitehouse, M. (2013). Implications of sulfur isotope fractionation in fracture-filling sulfides in crystalline bedrock, Olkiluoto, Finland. *Appl. Geochem.* 32, 52–69.
- Sastri, V.S. (2014). 5 - Corrosion processes and the use of corrosion inhibitors in managing corrosion in underground pipelines A2 - Orazem, Mark E. In *Underground Pipeline Corrosion*, (Woodhead Publishing), pp. 127–165.
- Savage, D., Watson, C., Benbow, S., and Wilson, J. (2010). Modelling iron-bentonite interactions. *Appl. Clay Sci.* 47, 91–98.
- Schaschl, E. (1980a). Elemental sulfur as a corrodent in deaerated neutral aqueous solutions. *Brea Mater. Perform.* 19, 4.
- Schaschl, E. (1980b). Elemental sulfur as a corrodent in deaerated neutral aqueous solutions. *Brea Mater. Perform.* 19, 4.
- Schikorr, G. (1933). The iron (II) hydroxide and a ferromagnetic iron (III) hydroxide. *Z Anorg Allg Chem* 212, 33–39.
- Schlegel, M., and Blanc, C. (2014). Projet COSTO - Expérience MCO ; In situ steel corrosion in clay porewater and vapor phase: long-term evolution of MCO-ter coupons.
- Schlegel, M.L., Bataillon, C., Benhamida, K., Blanc, C., Menut, D., and Lacour, J.-L. (2008). Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron–clay interface: A microscopic-scale study. *Appl. Geochem.* 23, 2619–2633.



Schlegel, M.L., Bataillon, C., Blanc, C., Prêt, D., and Foy, E. (2010). Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface. *Environ. Sci. Technol.* *44*, 1503–1508.

Schlegel, M.L., Bataillon, C., Brucker, F., Blanc, C., Prêt, D., Foy, E., and Chorro, M. (2014). Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90°C: Characterization of the corrosion products after two years of interaction. *Appl. Geochem.* *51*, 1–14.

Schoonen, M.A.A., and Barnes, H.L. (1991a). Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursors below 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* *55*, 1505–1514.

Schoonen, M.A.A., and Barnes, H.L. (1991b). Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS<sub>2</sub> below 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* *55*, 1495–1504.

Schoonen, M.A.A., and Barnes, H.L. (1991c). Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solution: III. Hydrothermal processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* *55*, 3491–3504.

Sherar, B.W.A., Keech, P.G., and Shoesmith, D.W. (2011a). Carbon steel corrosion under anaerobic–aerobic cycling conditions in near-neutral pH saline solutions – Part 1: Long term corrosion behaviour. *Corros. Sci.* *53*, 3636–3642.

Sherar, B.W.A., Keech, P.G., and Shoesmith, D.W. (2011b). Carbon steel corrosion under anaerobic–aerobic cycling conditions in near-neutral pH saline solutions. Part 2: Corrosion mechanism. *Corros. Sci.* *53*, 3643–3650.

Sherar, B.W.A., Keech, P.G., and Shoesmith, D.W. (2013b). The effect of aerobic corrosion on anaerobically-formed sulfide layers on carbon steel in dilute near-neutral pH saline solutions. *Corros. Sci.* *77*, 257–264.

Sherar, B.W.A., Keech, P.G., and Shoesmith, D.W. (2013a). The effect of sulfide on the aerobic corrosion of carbon steel in near-neutral pH saline solutions. *Corros. Sci.* *66*, 256–262.

Siljeström, S., Hode, T., Lausmaa, J., Sjövall, P., Toporski, J., and Thiel, V. (2009). Detection of organic biomarkers in crude oils using ToF-SIMS. *Org. Geochem.* *40*, 135–143.

Sim, M.S., Bosak, T., and Ono, S. (2011). Large Sulfur Isotope Fractionation Does Not Require Disproportionation. *Science* *333*, 74–77.

Slodzian, G., Lorin, J.C., and Havette, A. (1980). Isotopic effect on the ionization probabilities in secondary ion emission. *J. Phys. Lett.* *41*, 555–558.

Slodzian, G., Chaintreau, M., Dennebouy, R., and Rouse, A. (2001). Precise in situ measurements of isotopic abundances with pulse counting of sputtered ions. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* *14*, 199–231.

Slodzian, G., Hillion, F., Stadermann, F.J., and Zinner, E. (2004). QSA influences on isotopic ratio measurements. *Appl. Surf. Sci.* *231–232*, 874–877.

Stam, M.C. (2010). Sulfur isotopes as a tracer for biogenic sulfate reduction in natural environments: A link between modern and ancient ecosystems.

Stam, M.C., Mason, P.R.D., Pallud, C., and Van Cappellen, P. (2010). Sulfate reducing activity and sulfur isotope fractionation by natural microbial communities in sediments of a hypersaline soda lake (Mono Lake, California). *Chem. Geol.* *278*, 23–30.

- Stephan, T., Zehnpfenning, J., and Benninghoven, A. (1994). Correction of dead time effects in time-of-flight mass spectrometry. *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 405–410.
- Stewart, P.S., and Costerton, J.W. (2001). Antibiotic resistance of bacteria in biofilms. *Lancet* 358, 135–138.
- Sun, W., and Nešić, S. (2009). A Mechanistic Model of Uniform Hydrogen Sulfide/Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel. *Corrosion* 65, 291–307.
- Sweeney, R.E., and Kaplan, I.R. (1973). Pyrite Framboid Formation; Laboratory Synthesis and Marine Sediments. *Econ. Geol.* 68, 618–634.
- Taniguchi, N., Kawasaki, M., Kawakami, S., and Kubota, M. (2004). Corrosion behaviour of carbon steel in contact with bentonite under anaerobic condition. In *Prediction of Long Term Corrosion in Nuclear Waste Systems. Proc. 2nd Int. Workshop, Nice*, pp. 24–34.
- Thode, H.G. (1991a). Sulphur isotopes in Nature and the Environment: an overview. In *Stable Isotope in the Assessment of Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*, (John Wiley and Sons Ltd.), p.
- Thode, H.G. (1991b). Sulphur isotopes in Nature and the Environment: an overview. In *Stable Isotope in the Assessment of Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*, (John Wiley and Sons Ltd.), p.
- Thode, H.G., Monster, J., and Dunford, H.B. (1961). Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 25, 159–174.
- Thode, H.G., Cragg, C.B., Hulston, J.R., and Rees, C.E. (1971). Sulphur isotope exchange between sulphur dioxide and hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 35–45.
- Tschech, A., and Pfennig, N. (1984). Growth yield increase linked to caffeate reduction in *Acetobacterium woodii*. *Arch. Microbiol.* 137, 163–167.
- Turgoose, S. (1982). *The nature of surviving iron objects (Greenwich/Londres: National Maritime Museum)*.
- Urios, L., Marsal, F., Pellegrini, D., and Magot, M. (2012). Microbial diversity of the 180 million-year-old Toarcian argillite from Tournemire, France. *Appl. Geochem.* 27, 1442–1450.
- Vinsot, A., Mettler, S., and Wechner, S. (2008). In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* 33, *Supplement 1*, S75–S86.
- Wada, H. (1977). The Synthesis of Greigite from a Polysulfide Solution at about 100 °C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 2615–2617.
- Walker, R. (2001). Instability of Iron Sulfides on Recently Excavated Artifacts. *Stud. Conserv.* 46, 141–152.
- Wang, Q., and Morse, J.W. (1996). Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments I. Pathway and morphology. *Mar. Chem.* 52, 99–121.
- Wanklyn, J.N., and Spruit, C.J.P. (1952). Influence of Sulphate-reducing Bacteria on the Corrosion Potential of Iron. *Nature* 169, 928–929.

- White, S.N. (2009). Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chem. Geol.* *259*, 240–252.
- Widdel, F., Kohring, G.-W., and Mayer, F. (1983). Studies on dissimilatory sulfate-reducing bacteria that decompose fatty acids. *Arch. Microbiol.* *134*, 286–294.
- Wikjord, A.G., Rummery, T.E., Doern, F.E., and Owen, D.G. (1980). Corrosion and deposition during the exposure of carbon steel to hydrogen sulphide-water solutions. *Corros. Sci.* *20*, 651–671.
- Wilkin, R.T., and Barnes, H.L. (1996). Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta* *60*, 4167–4179.
- Wilkin, R.T., and Barnes, H.L. (1997). Formation processes of framboidal pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* *61*, 323–339.
- Winterholler, B., Hoppe, P., Foley, S., and Andreae, M.O. (2008). Sulfur isotope ratio measurements of individual sulfate particles by NanoSIMS. *Int. J. Mass Spectrom.* *272*, 63–77.
- von Wolzogen Kühr, C.A.H., and Van der Vlugt, L.S. (1934). De grafiteering van gietijzer als electro-biochemisch proces in anaerobe gronden.
- Xiao, S., Schiffbauer, J.D., McFadden, K.A., and Hunter, J. (2010). Petrographic and SIMS pyrite sulfur isotope analyses of Ediacaran chert nodules: Implications for microbial processes in pyrite rim formation, silicification, and exceptional fossil preservation. *Earth Planet. Sci. Lett.* *297*, 481–495.
- Yamaguchi, S., and Wada, H. (1972). Aging of colloidal iron sulfide. *J. Colloid Interface Sci.* *40*, 477–478.
- Yoko Furukawa, and H. L. Barnes (1995). Reactions Forming Pyrite from Precipitated Amorphous Ferrous Sulfide. In *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*, (American Chemical Society), pp. 194–205.
- Zeikus, J.G. (1977). The biology of methanogenic bacteria. *Bacteriol. Rev.* *41*, 514.
- Zhao, K. (2008). Investigation of Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) and Biocide Treatment in Anaerobic Salt Water and Development of A Mechanistic MIC Model. Ohio University.
- Zheng, Y., Brown, B., and Nešić, S. (2013). Electrochemical Study and Modeling of H<sub>2</sub>S Corrosion of Mild Steel. *Corrosion* *70*, 351–365.
- (2012). Inventaire national des matières et déchets radioactifs 2012.

# Annexes

## Synthèses des phases de sulfures de fer

### Mackinawite

La mackinawite est un sulfure de fer instable, qui évolue rapidement au contact de l'oxygène. Il est, par conséquent, très difficile de s'en procurer. Malgré nos recherches, notamment dans les bourses aux minéraux, il nous a été impossible de nous procurer ce sulfure de fer. Nous avons donc décidé de la synthétiser. Pour cela nous nous sommes basés sur les travaux de thèse de Jacques-André Bourdoiseau (Bourdoiseau, 2011). Le montage expérimental utilisé est décrit sur la Figure V-20.

Le sel ferreux utilisé est  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  qui a une pureté minimum de 98 %. Le sulfure de sodium hydraté utilisé est  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (pureté minimum 98 %). Le rapport des concentrations initiales des réactifs nécessaires à cette synthèse est :  $[\text{Fe(II)}]/[\text{S(-II)}] = \frac{1}{2}$ . D'où, si on fixe la concentration en Fe(II) à 0,1 mol/L, la concentration en S(-II) nécessaire est de 0,2 mol/L. Le volume final de solution souhaité est 500mL. Chacun des réactifs est dissous dans un pot Le Parfait de 500mL contenant la moitié du volume final de la solution.

Etant donné la forte réactivité de la mackinawite à l'oxygène, la synthèse est effectuée en atmosphère inerte. Ainsi, la purge de l'ensemble du montage constitue l'étape préliminaire à la synthèse. Ensuite les solutions désoxygénées des deux réactifs sont introduites simultanément dans l'erlenmeyer. La solution est maintenue sous agitation dès le début de l'introduction. Lorsque les deux solutions ont complètement migré dans l'erlenmeyer, le flux d'azote est coupé et le système est isolé. La solution obtenue est noire.

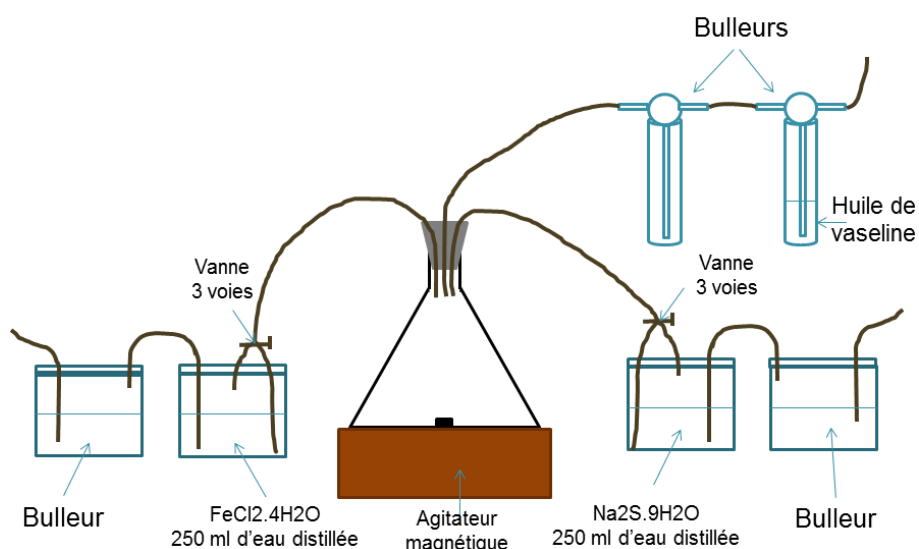


Figure V-20 : schéma général du montage expérimental réalisé pour la synthèse de la mackinawite

L'erlenmeyer est introduit en boîte à gant et celle-ci est purgée. A la fin de la purge, le système est ouvert et la solution centrifugée. Le dépôt obtenu est une pâte noire très humide. Cette pâte est introduite dans une cellule hermétique en acier. Cette cellule est placée dans l'étuve et reliée à une pompe à vide afin de pouvoir chauffer le composé tout en le maintenant sous vide. Le dispositif est maintenu pendant 56h à 60°C. La cellule est ensuite ouverte en boîte à gant afin de récupérer la poudre noire obtenue à l'issue du séchage de la pâte humide initiale. Des pastilles de mackinawite sont ensuite réalisées, puis enrobées dans des bagues métalliques de 10 mm de diamètre, et enfin polies. Toutes ces étapes sont réalisées en boîte à gant.

Le produit de cette synthèse est placé dans une cellule anoxique en verre puis analysé en  $\mu$ -spectroscopie Raman. Le spectre obtenu correspond à celui de la mackinawite partiellement oxydée, reconnaissable aux pics à 232, 252, 310 et 316  $\text{cm}^{-1}$  (Figure V-21). Nous n'avons pas été capables d'observer les mackinawites nanocristalline ou cristalline. Elles semblent être trop instables de sorte que de faibles quantités d'oxygène suffisent pour la transformer en mackinawite partiellement oxydée de Fe(III).

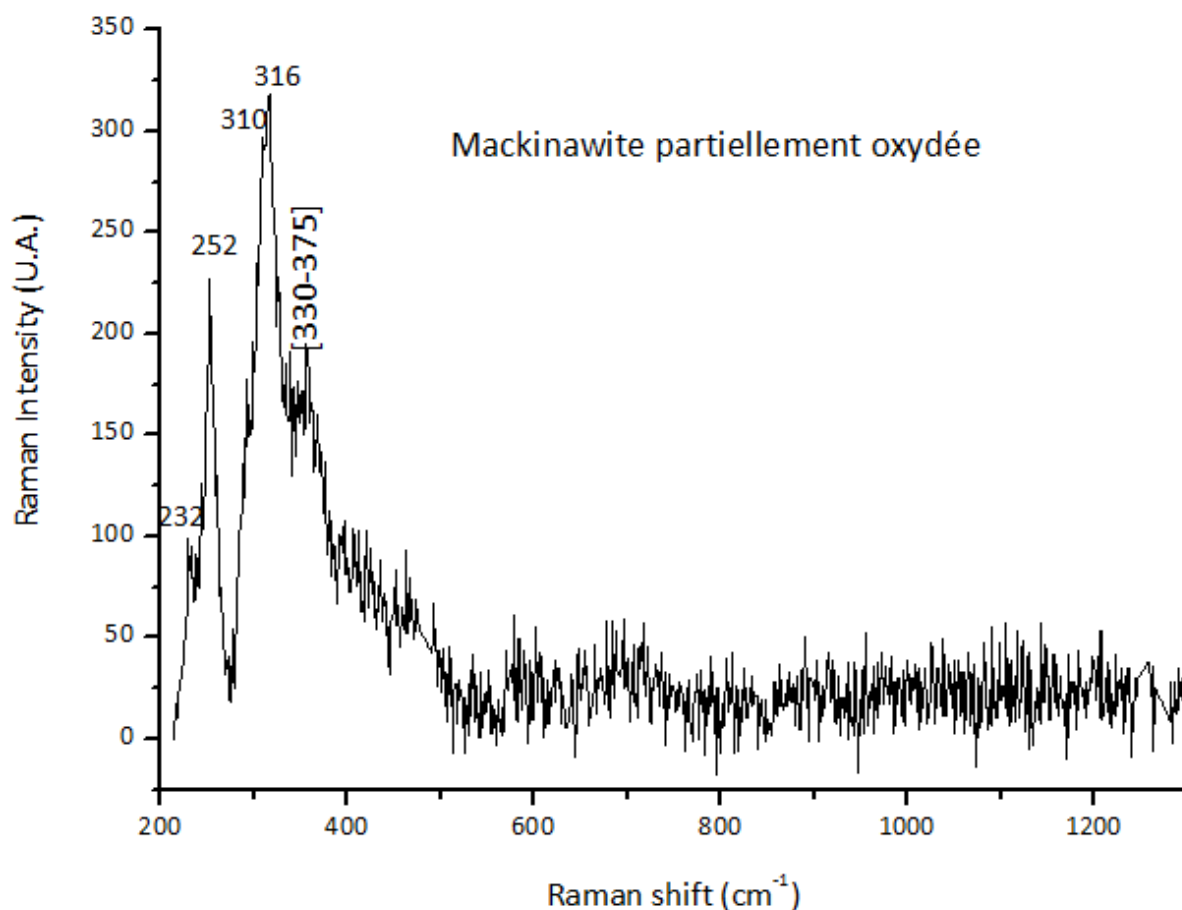


Figure V-21 : spectre Raman du produit obtenu à l'issue de la synthèse de la mackinawite. Les pics obtenus ( $232\text{ cm}^{-1}$  ;  $252\text{ cm}^{-1}$  ;  $310\text{ cm}^{-1}$  ;  $316\text{ cm}^{-1}$  ;  $[330-375]\text{ cm}^{-1}$ ) sont caractéristiques de la mackinawite partiellement oxydée

### Greigite

La greigite est également un sulfure de fer très instable vis-à-vis de l'oxygène. Ainsi, comme pour la mackinawite, nos recherches ne nous ont pas permis de nous en procurer. Nous avons donc décidé de synthétiser cette phase (Bourdoiseau, 2011). Plusieurs essais de synthèse ont été réalisés. Le protocole expérimental auquel nous avons abouti utilise le montage décrit sur la Figure V-22.

Le sel ferreux utilisé est  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  qui a une pureté minimum de 98 %. Le sulfure de sodium hydraté utilisé est  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (pureté minimum 98 %). Le rapport des concentrations initiales des réactifs nécessaire à cette synthèse est : et  $[\text{Fe(II)}]/[\text{S(-II)}] = \frac{3}{4}$ . Le volume final de solution souhaité est 500mL. Chacun des réactifs est dissous dans un pot Le Parfait de 500mL contenant la moitié du volume final de la solution.

Etant donné la forte réactivité de la greigite à l'oxygène, la synthèse est effectuée en atmosphère inerte. Ainsi, la purge de l'ensemble du montage constitue l'étape préliminaire à la synthèse. Ensuite les solutions désoxygénées des deux réactifs sont introduites simultanément dans le ballon tricol. La solution est maintenue sous agitation dès le début de l'introduction. Lorsque les deux solutions ont complètement migré dans l'erlenmeyer, le flux d'azote est coupé, le système est isolé et chauffé jusqu'à atteindre une température de 80°C. Pendant le chauffage, 11,1 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 12 mol/L sont introduits dans l'ampoule de coulée isobare. Lorsque la solution contenue dans le ballon a atteint 80°C, l'acide chlorhydrique y est ajouté de façon à diminuer le pH à 3-4. Puis la solution est laissée sous agitation 2h. Pendant ce temps, un volume de 11,1 mL de solution d'acide chlorhydrique à 6 mol/L est introduit dans l'ampoule de coulée. Ce second ajout d'acide est réalisé deux heures après le premier ajout. La solution obtenue est noire.

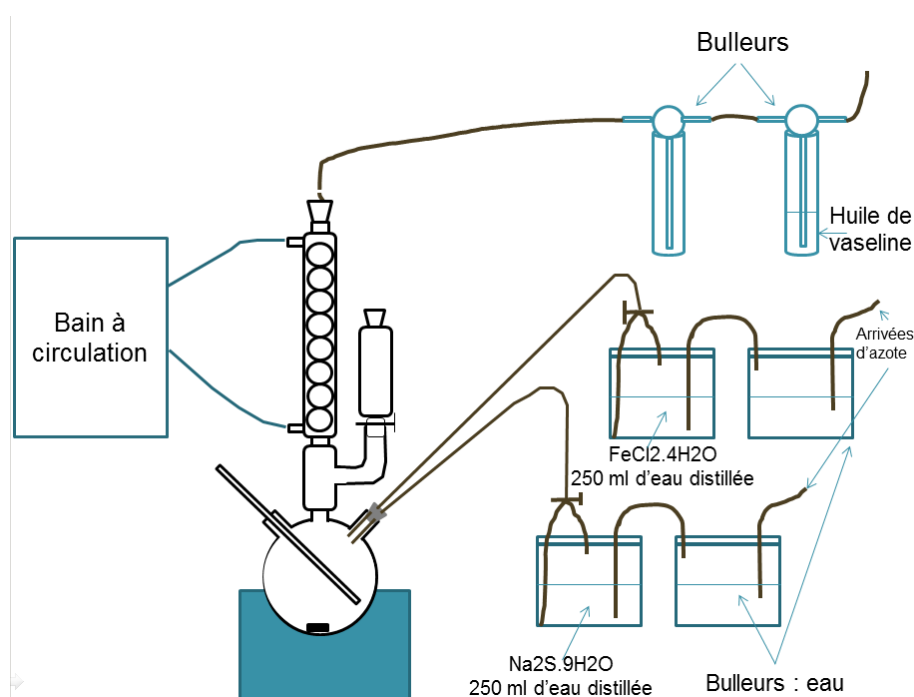


Figure V-22 : schéma général du montage expérimental réalisé pour la synthèse de la greigite

Le montage est ensuite introduit en boîte à gant. Celle-ci est purgée pendant 3 heures puis la solution est filtrée afin de récupérer une poudre noire. Des pastilles de greigite sont ensuite réalisées, puis enrobées dans des bagues métalliques de 10 mm de diamètre, et enfin polies avant analyses. Toutes ces étapes sont réalisées en boîte à gant.

Le produit de cette synthèse est placé dans une cellule anoxique en verre puis analysé en  $\mu$ -spectroscopie Raman. Le spectre obtenu correspond à un mélange de pyrite (pics à 338 et 376  $\text{cm}^{-1}$ ) et de soufre élémentaire (pics à 218 et 471  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure V-23). Il semblerait que

la faible teneur en oxygène de la boîte à gant, environ 300 à 400 ppm, suffise à oxyder la greigite. Nous ne sommes pas parvenus à synthétiser cette phase de sulfure de fer.

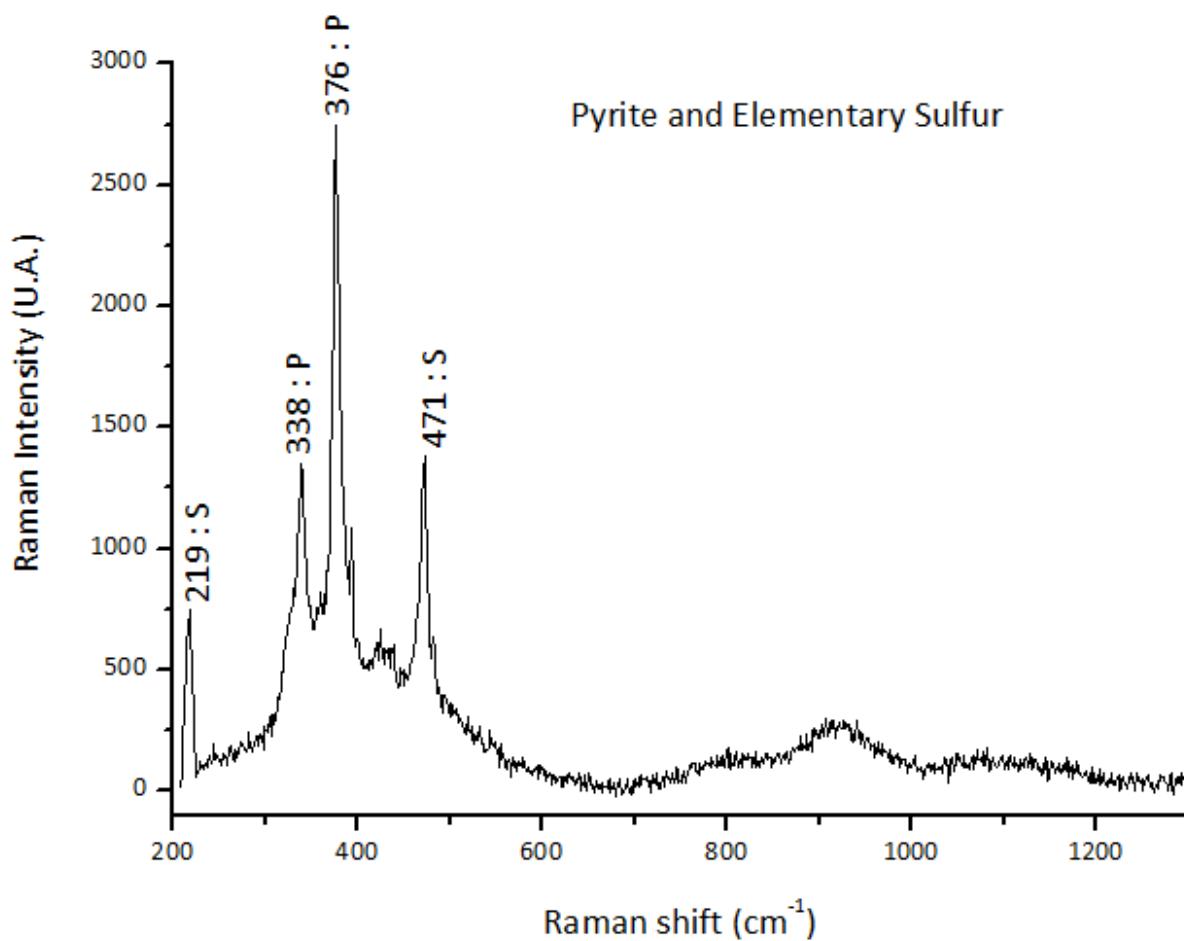


Figure V-23 : spectre Raman du produit obtenu à l'issu de l'essai de synthèse de greigite. Les pics à  $338\text{ cm}^{-1}$  et à  $376\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la pyrite ; ceux à  $219\text{ cm}^{-1}$  et à  $471\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques du soufre élémentaire.



## Coupons abiotiques corrodés dans le milieu de culture Bs105

### Courtes durées

#### OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES

Nous observons tout d'abord que l'aspect général des coupons témoins évolue peu entre la première échéance (3 jours de corrosion) et la quatrième échéance (6 semaines de corrosion) (Figure V-24). Ils présentent une teinte grise avec des irisations brunes et des zones mouchetées noires. Le coupon témoin de la cinquième échéance (14 semaines de corrosion) présente quant à lui une teinte plus uniformément brune.

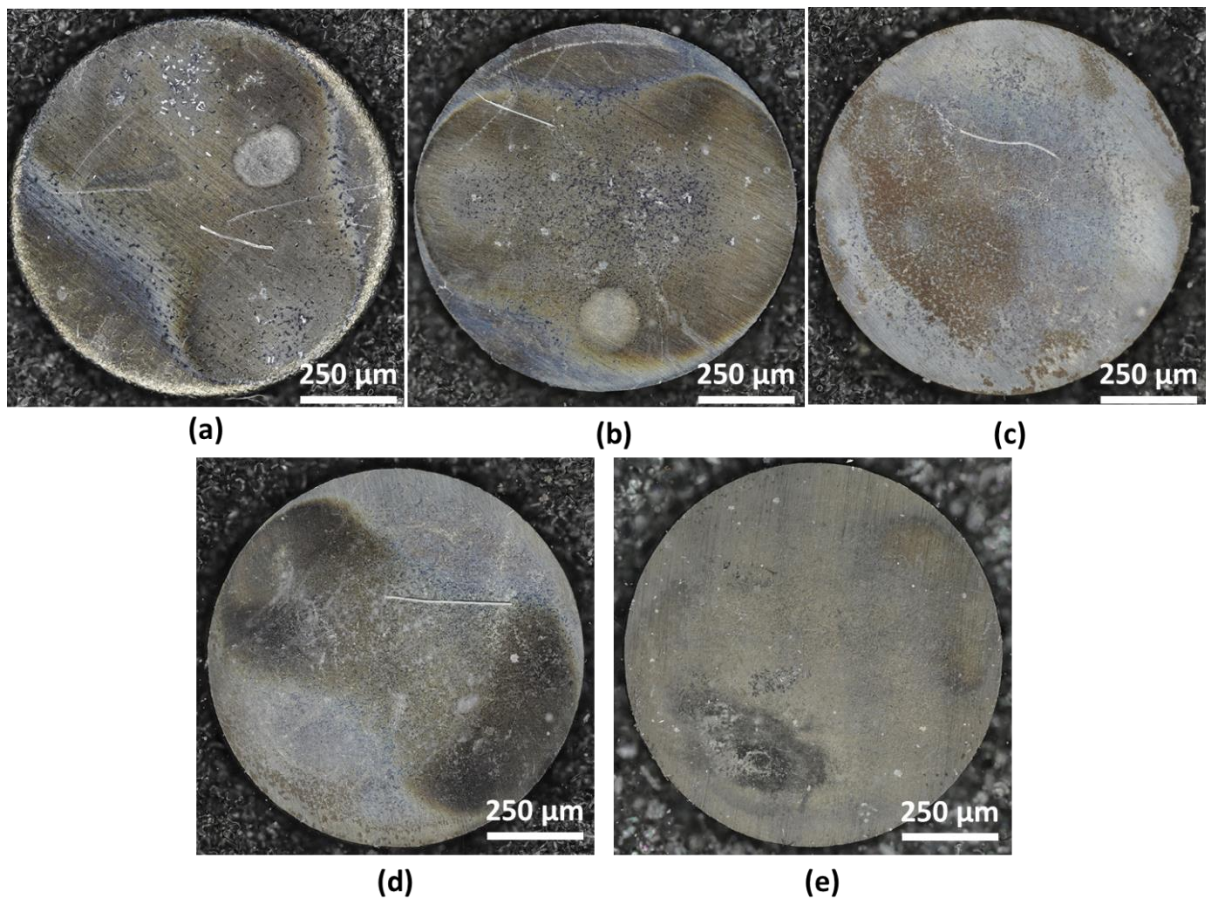


Figure V-24 : micrographies optiques. (a) coupon BCDS1T (3 jours) ; (b) coupon BCDS2T (7 jours) ; (c) coupon BCDS3T (3 semaines) ; (d) coupon BCDS4T-C1 (6 semaines) ; (e) coupon BCDS5T-C1 (14 semaines)

#### CARACTERISATIONS ELEMENTAIRES ET NATURE CRISTALLINE DES PRODUITS DE CORROSION

Afin de déterminer la nature des taches mouchetées noires, la surface des coupons témoins a tout d'abord été observée en électrons secondaires au MEB (Figure V-25). La

Figure V-25 (b) présente le spectre EDS associé au pointé rouge repéré sur la Figure V-25 (a). Ce spectre est représentatif de ceux observés sur l'ensemble de la surface de ces coupons : la présence simultanée de fer et de soufre et l'absence d'oxygène sur ce spectre, suggère la présence de sulfures de fer. Par ailleurs, des cristaux en forme de bâtonnets se développent localement comme le montre les images en électrons secondaires de la Figure V-25 (c). Un spectre EDS obtenu sur ces structures en bâtonnet est présenté Figure V-25 (d). Il met en évidence la présence de soufre et de fer. Ces morphologies en bâtonnets pourraient donc correspondre à des cristaux de sulfures de fer (AlAbbas et al., 2013).

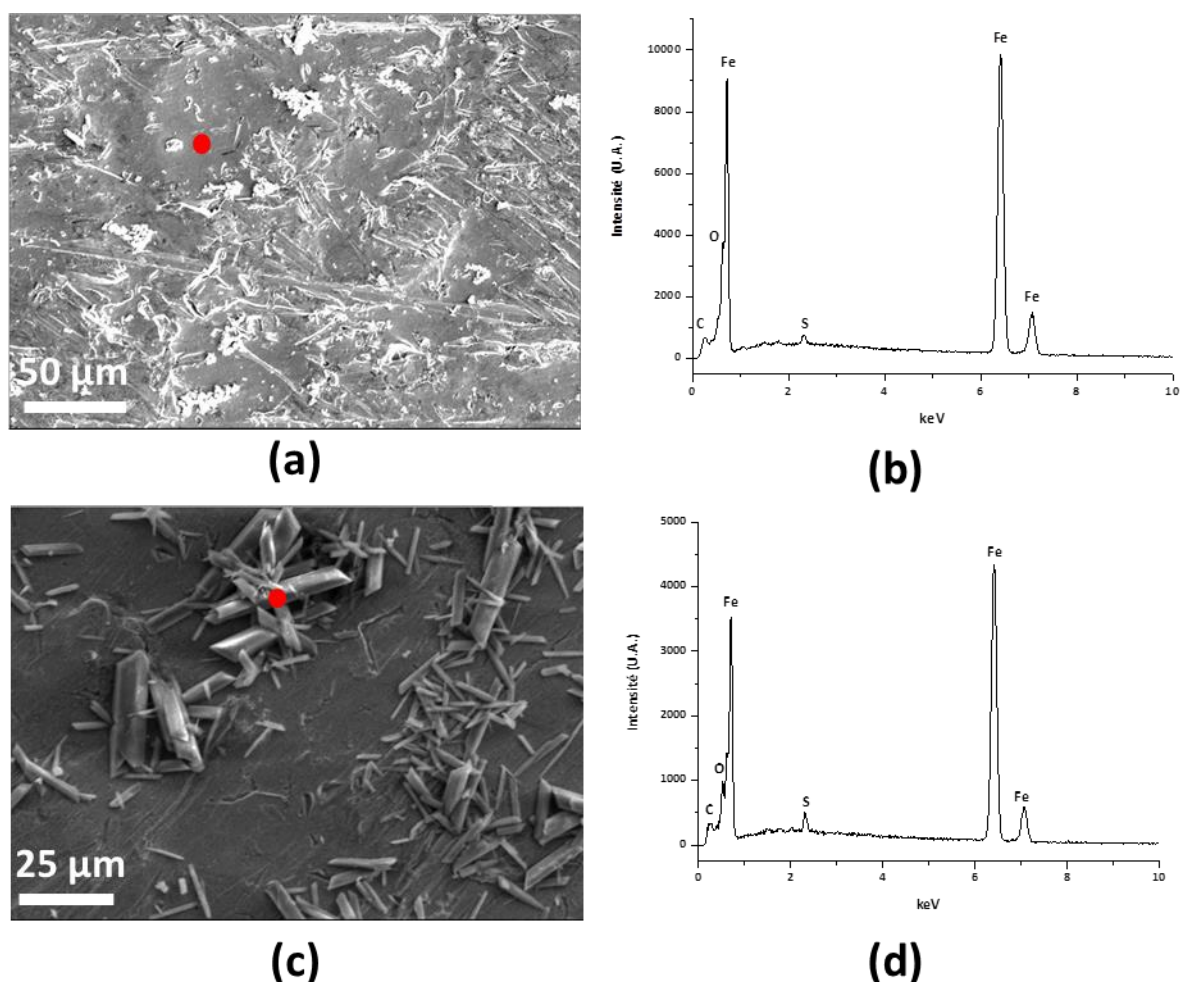


Figure V-25 : observation en électrons secondaires au MEB (15 keV) de la surface du coupon : (a) BCDS3T (3 semaines); (b) spectre EDS associé au pointé rouge sur (a) ; (c) BCDS4T (6 semaines) ; (d) zoom sur les cristaux observés figure (c) ; (e) spectre EDS associé au pointé rouge sur (d).

Les analyses effectuées en  $\mu$ -Raman en surface des coupons confirment la présence de sulfures de fer. Il s'agit principalement de mackinawite nanocristalline caractérisée par les deux pics à  $208$  et  $285$   $\text{cm}^{-1}$  (Figure V-26 (b) et (d)), et de mackinawite partiellement oxydée caractérisée par le doublet à  $312$  et  $326$   $\text{cm}^{-1}$  ainsi que par les pics à  $236$  et  $256$   $\text{cm}^{-1}$  (Figure

V-26(a), (b), (c) et (d)). En outre, nous observons, de façon minoritaire le massif, ou doublet, situé entre 350 et 380  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la greigite (Figure V-26(a) et (d)). Les taches mouchetées noires observées en microscopie optique sont donc dues à la formation de sulfures de fer en surface de ces coupons témoins.

La présence de mackinawite partiellement oxydée et de greigite met en évidence une oxydation partielle de la mackinawite nanocristalline. Ce phénomène pourrait avoir eu lieu au cours du court passage à l'air subit par les coupons lors de leur introduction dans la chambre d'analyse du MEB.

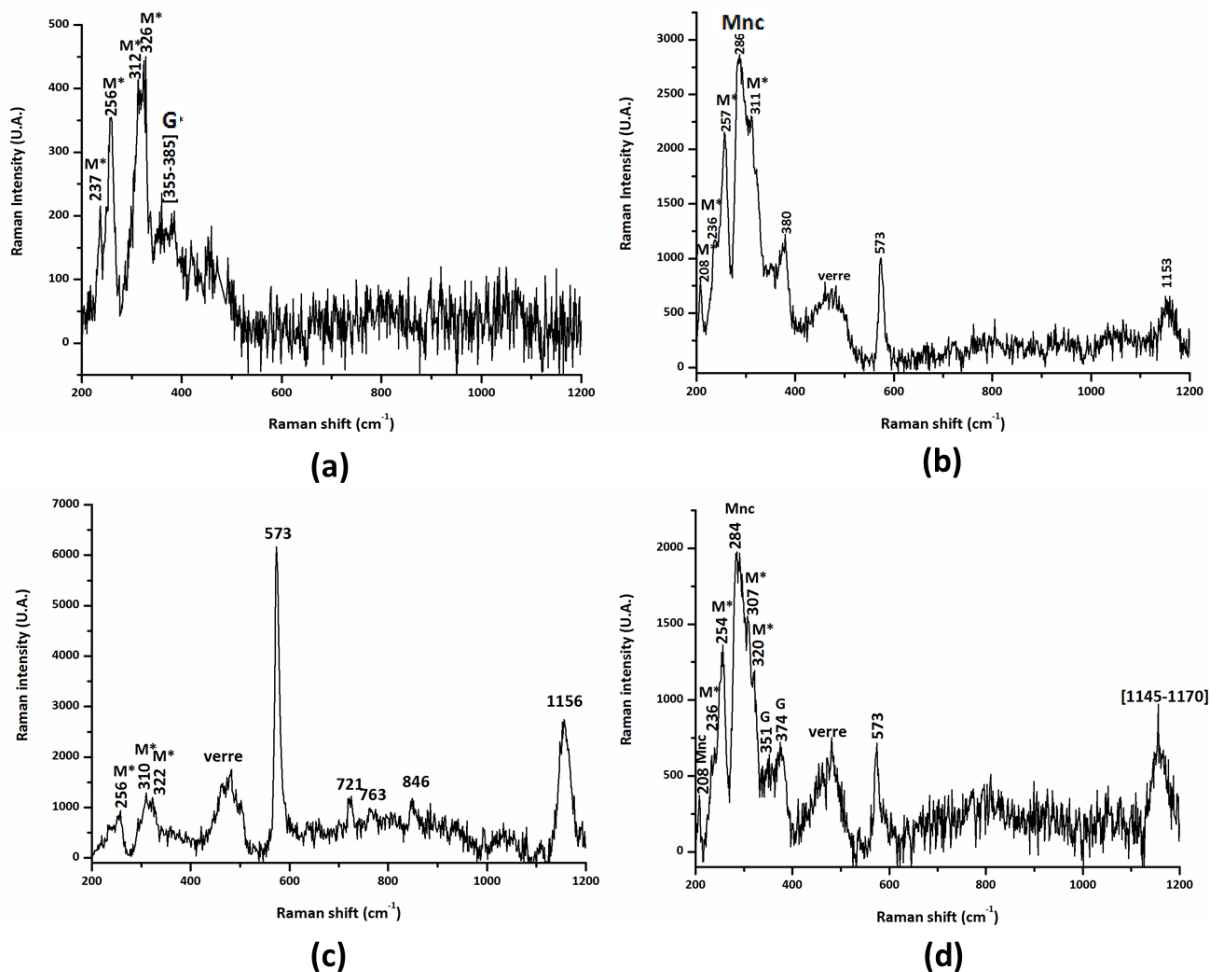


Figure V-26 : spectre Raman type obtenu en surface du coupon : (a) BCDS1T (3 jours) ; (b) BCDS2T (7 jours) ; (c) BCDS3T (3 semaines) ; (d) BCDS4T (6 semaines)

Les analyses  $\mu$ -Raman réalisées en surface des coupons témoins ont donc montré qu'il y a eu formation de sulfures de fer sur ces coupons (Figure V-26). Cependant, à l'exception du coupon témoin BCDS1T-C2 issu de l'échéance 1 Figure V-27, ces sulfures de fer ne sont



pas détectés par MEB-EDS à l'interface métal/résine des coupons témoins (Figure V-28 et Figure V-29).

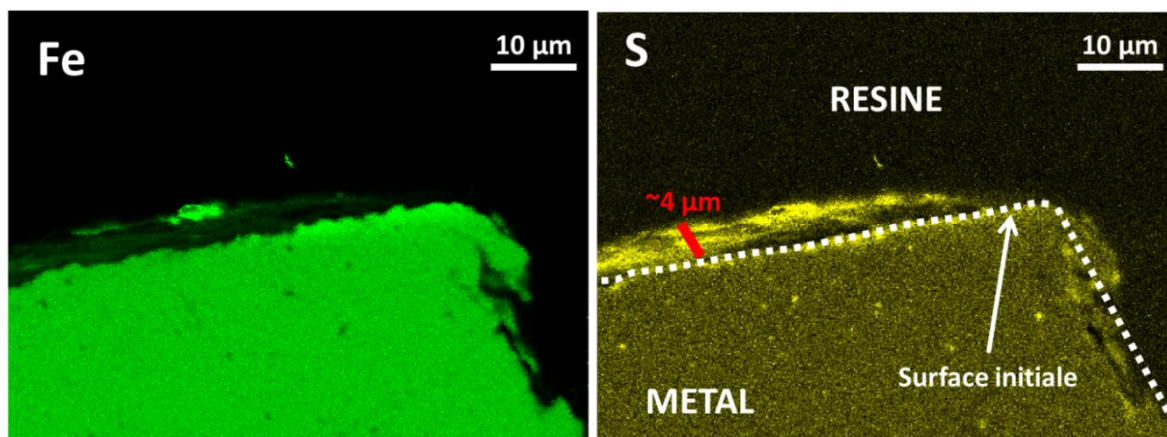


Figure V-27 : cartographies élémentaires du soufre réalisées en MEB-EDS sur coupe transverse du coupon BCDS1T (3 jours)

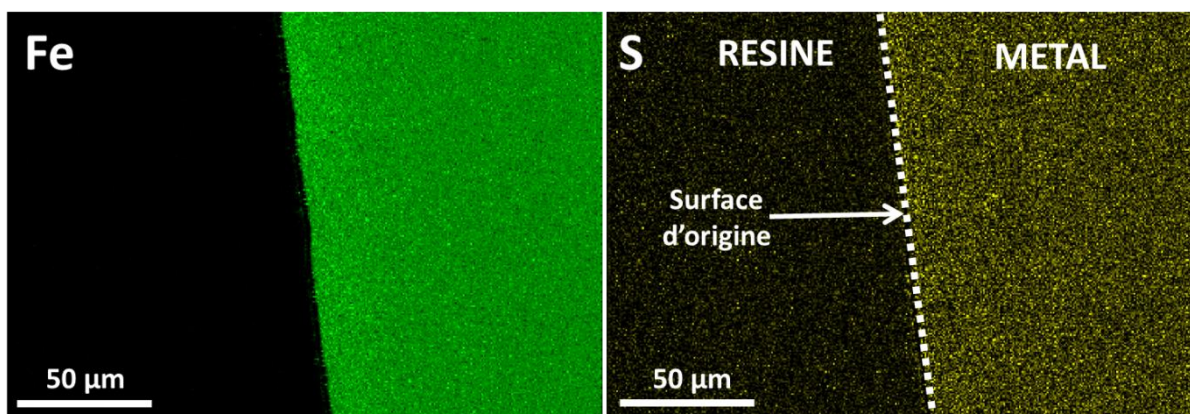


Figure V-28 : cartographies élémentaires du soufre réalisées en MEB-EDS sur coupe transverse du coupon BCDS2T

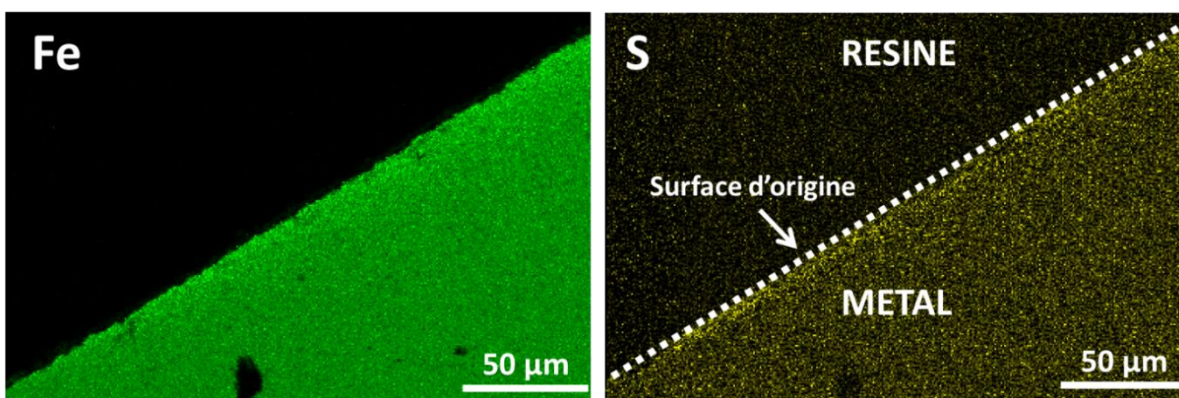


Figure V-29 : cartographies élémentaires du soufre réalisées en MEB-EDS sur coupe transverse du coupon

## Longues durées

### Observations macroscopiques

Les coupons issus des systèmes témoins présentent des teintes plus claires (Figure V-30). En particulier les coupons des trois premières échéances ont une teinte grise homogène avec seulement quelques zones plus foncées. Les coupons témoins des trois dernières échéances présentent quant à eux un aspect plus hétérogène avec des zones noires plus étendues. Sur cette figure n'est présentée qu'une seule face des coupons. Il est important de préciser que pour l'ensemble des coupons témoins, et en particulier pour les trois dernières échéances, la seconde face des coupons est uniformément grise, sans zones noires. L'aspect de ces secondes faces est semblable à la micrographie du coupon BLDS3T présentée sur cette figure.

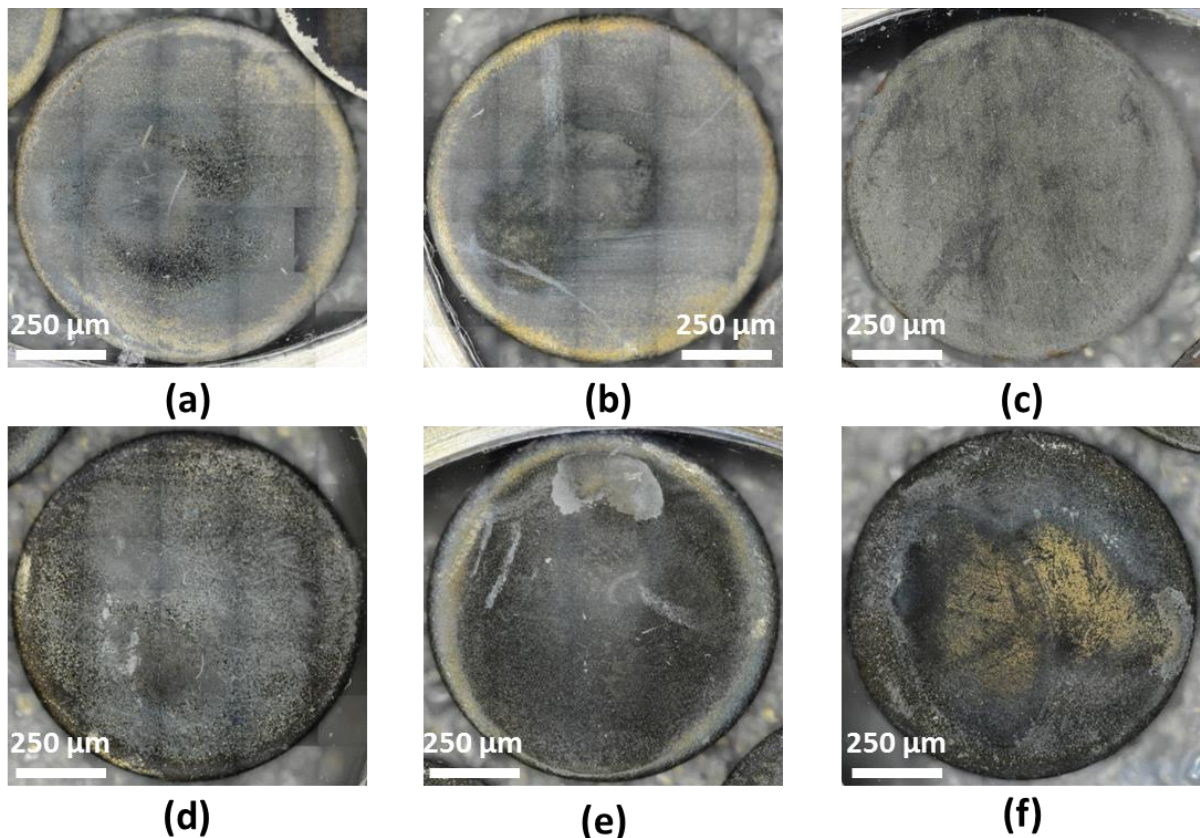


Figure V-30 : micrographies optiques : (a) coupon BLDS1T (1 mois) ; (b) coupon BLDS2T (2 mois) ; (c) coupon BLDS3T (4 mois) ; (d) coupon BLDS4T (6 mois); (e) coupon BLDS5T (8 mois) ; (f) coupon BLDS6T (10 mois).



## Caractérisations élémentaires et nature cristalline des produits de corrosion

Dans le cas des coupons témoins, aucun sulfure de fer n'a été détecté sur leur face uniformément grise. En revanche sur l'autre face de ces coupons nous avons détecté localement la présence de sulfures de fer de type mackinawite nanocristalline (Figure V-31 (d)) et mackinawite partiellement oxydée (Figure V-31 (b)). Néanmoins ces sulfures de fer sont présents très localement et toujours mêlés aux sulfates caractérisés par le pic à  $950\text{ cm}^{-1}$  (Ben Mabrouk et al., 2013) (Figure V-31 (a) et (c)) qui constituent la phase présente de façon majoritaire et homogène sur l'ensemble de la surface.

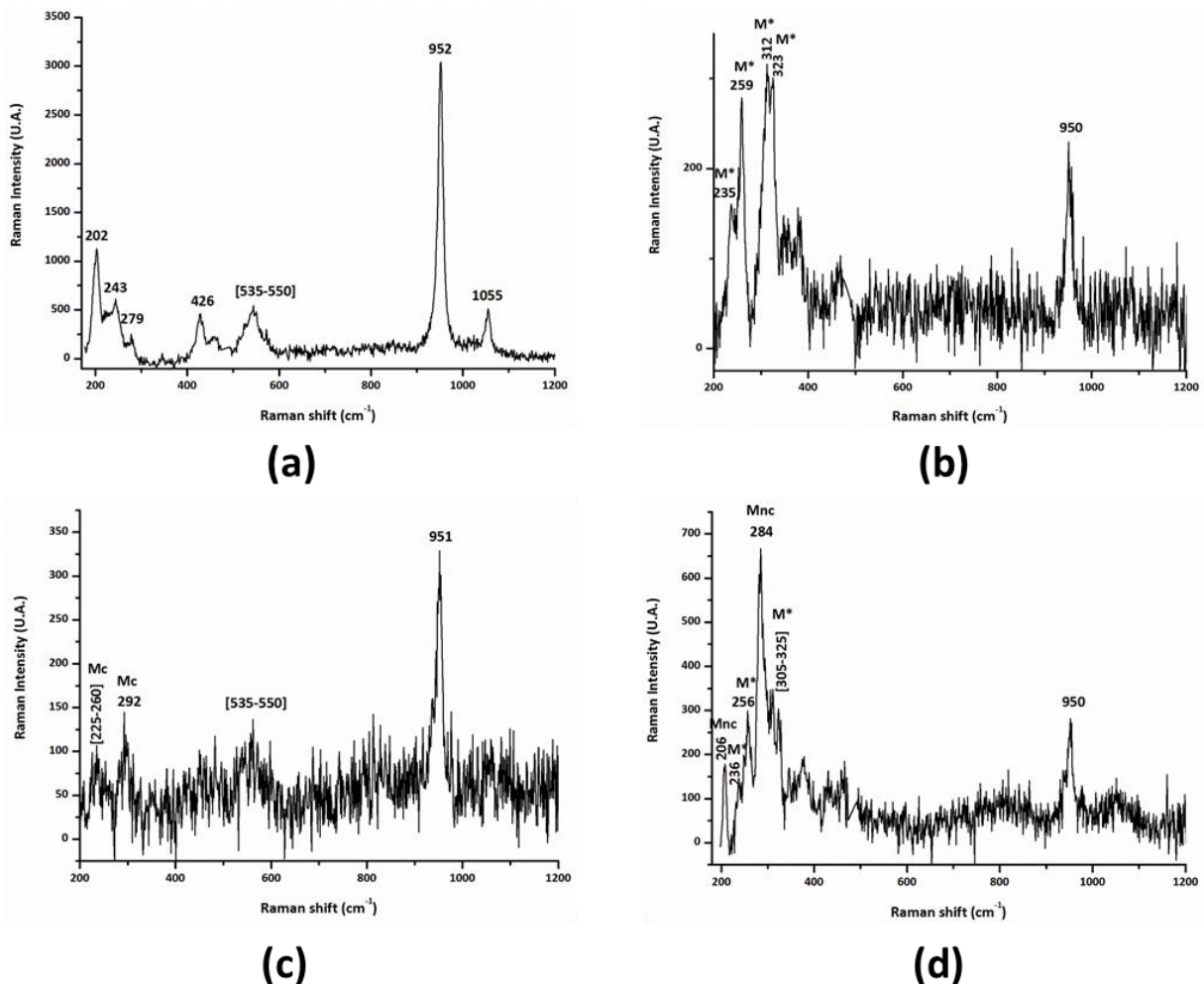


Figure V-31 : spectres  $\mu$ Raman obtenus : sur toute la surface du coupon BLDS5T (a) ; localement sur le coupon BLD5T (b) ; sur toute la surface du coupon BLDS6T (c) ; localement sur le coupon BLDS6T (d).



## Développement nanoAuger

### Spectres de référence des sulfures de fer

La première étape des études en nanoAuger a consisté à recueillir les spectres de référence de chacun des sulfures de fer présents dans nos échantillons : pyrite, mackinawite et greigite.

Concernant les sulfures de fer, seuls des spectres de pyrite sont disponibles dans la littérature (Bonnissel-Gissing et al., 1998). Cependant, ces articles sont anciens et par conséquent les spectres présentent une faible résolution spectrale. Par conséquent, il est nécessaire, dans un premier temps, de recueillir les spectres nanoAuger en haute résolution de la pyrite, de la greigite et de la mackinawite.

Le spectre haute résolution de la pyrite a été acquis sur notre échantillon de pyrite de référence, la PLV, ainsi que sur une zone de pyrite pure d'un échantillon archéologique du site d'Arles-Rhône 3, le clou T6Fl2Cl3 (Figure V-32).

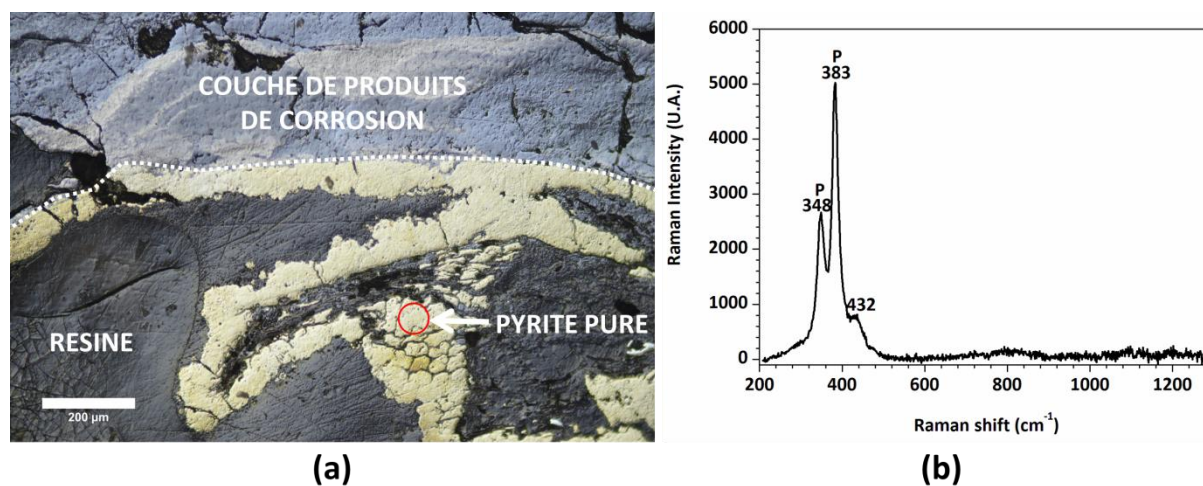


Figure V-32 : (a) micrographie optique d'une coupe transverse du clou T6Fl2Cl3 ; (b) spectre  $\mu$ Raman de la zone encerclée en rouge sur (a).

En revanche, nous n'avons pas pu nous procurer de références de mackinawite (nanocristalline, cristalline ou partiellement oxydée) ni de greigite. Nous avons tenté de synthétiser ces composés en laboratoire (annexe « Synthèses ») mais la très forte réactivité à l'oxygène de ces phases de synthèse nous a empêché d'obtenir des phases pures de greigite ou de mackinawite. En effet, il semblerait que la faible teneur en oxygène de la boîte à gant utilisée lors des synthèses, environ 300 à 400 ppm, suffise à oxyder la mackinawite et la



greigite respectivement en mackinawite partiellement oxydée et en un mélange de pyrite et de soufre élémentaire (annexe « Synthèses »).

Par conséquent, pour obtenir les spectres hautes résolution de ces composés, nous avons analysé des zones majoritairement composés de mackinawite ou de greigite identifiées par  $\mu$ Raman au sein des clous archéologiques.

Ainsi, nous avons réalisé les caractérisations nanoAuger sur :

- une zone « à dominante mackinawite cristalline » du clou T6F12C13 (Arles Rhône 3) (Figure V-33 (a) et (b)) ;
- une zone à « dominante greigite » du clou RH12-03 (Raadhuspladsen) (Figure V-33 (c) et (d)).

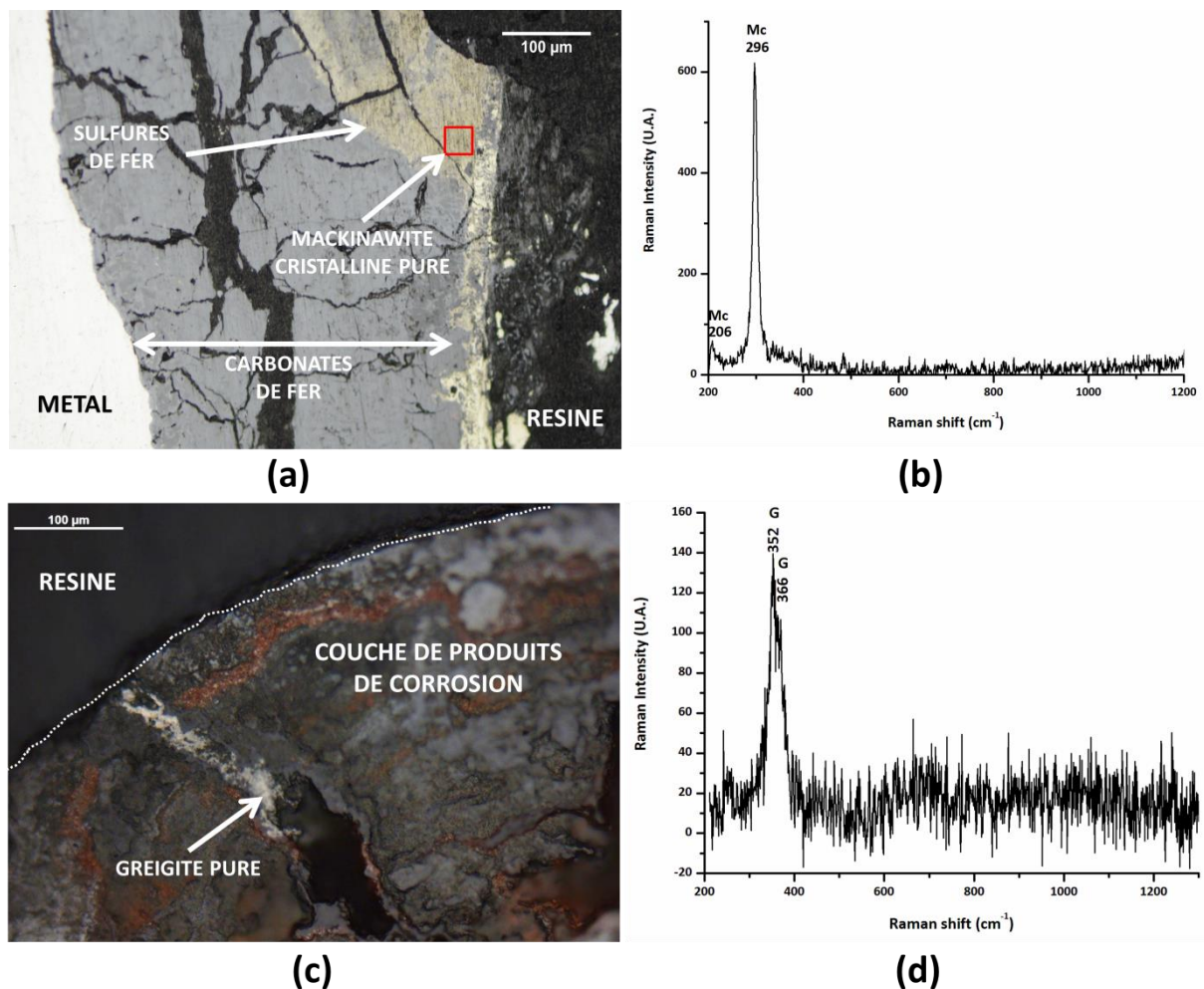


Figure V-33 : (a) micrographie optique d'une coupe transverse du clou T6F12C13 ; (b) spectre  $\mu$ Raman de la zone encadrée en rouge sur (a) ; (c) micrographie optique d'une coupe transverse du clou RH1203 ; (d) spectre  $\mu$ Raman du liseré doré pointé par une flèche sur (c).

L'étude directe des spectres acquis ne permet pas de distinguer les phases de sulfures de fer les unes par rapport aux autres. Par conséquent, ces spectres sont dérivés une à deux fois afin de mettre en évidence des différences entre les spectres associés à chaque phase.

Les dérivées premières des spectres obtenus au seuil de fer Fe-MVV pour les trois phases distinctes sont présentées sur la Figure V-34. Nous observons des différences entre les trois spectres :

- un épaulement très marqué entre 28 et 34 eV sur le spectre de la pyrite qui devient très léger sur le spectre de la mackinawite et complètement absent sur le spectre de la greigite ;
- un léger décalage de la contribution négative aux alentours de 44 eV : à 43,4 eV pour la greigite ; 44,0 eV pour la mackinawite et 45,8 eV pour la pyrite. Si les positions pour la greigite et la mackinawite sont proches, celle de la pyrite est suffisamment éloignée pour servir de marqueur de cette phase.
- une variation des intensités relatives des contributions négatives situées à environ 44 et 52 eV. Dans le cas de la pyrite la contribution à environ 44 eV est plus intense en valeur absolue que la contribution à 52 eV ( $\Delta_{44-52}=-60$ ) tandis que l'inverse se produit pour la mackinawite ( $\Delta_{44-52}=+46$ ). Dans le cas de la greigite les intensités de ces deux contributions sont équivalentes ( $\Delta_{44-52}=-13$ ).

**La dérivée première au seuil du fer permet donc d'aisément distinguer la pyrite des deux autres sulfures de fer de par : l'épaulement entre 28 et 34 eV ; la position de la contribution négative à 45,8 eV ; et l'intensité plus forte en valeur absolue de cette contribution par rapport à celle à 52 eV. Néanmoins la distinction entre la mackinawite et la greigite n'est pas évidente.**

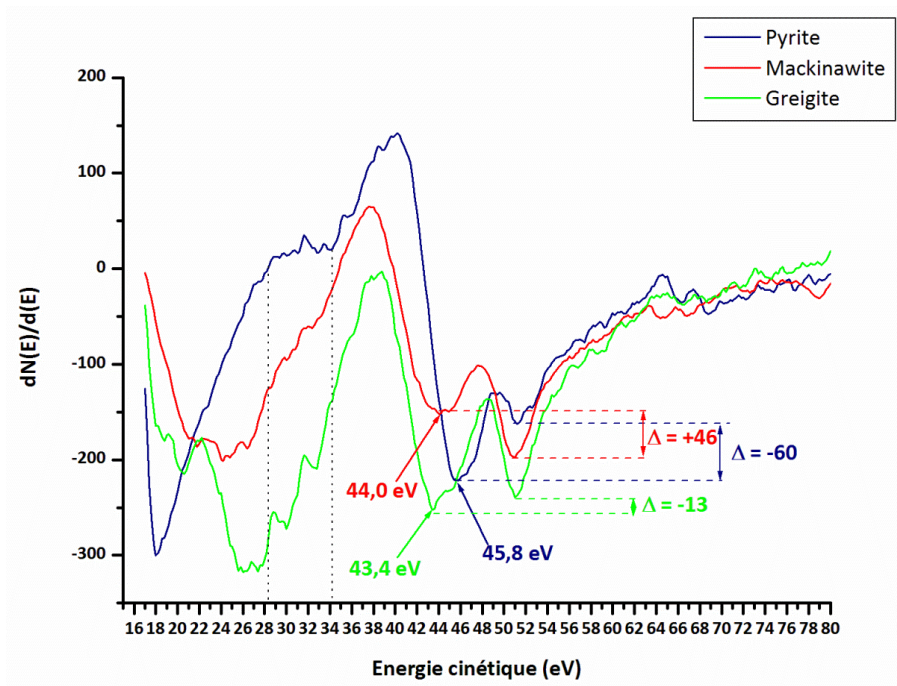


Figure V-34 : dérivées premières des spectres de la pyrite, de la mackinawite et de la greigite obtenus au seuil de fer Fe-MVV.

Afin de distinguer la greigite et la mackinawite, nous nous sommes intéressés, en vain, à la dérivée première du seuil du soufre S – KLL des trois sulfures de fer (Figure V-35). La dérivée première S – KLL ne permet pas de discriminer les trois sulfures de fer.

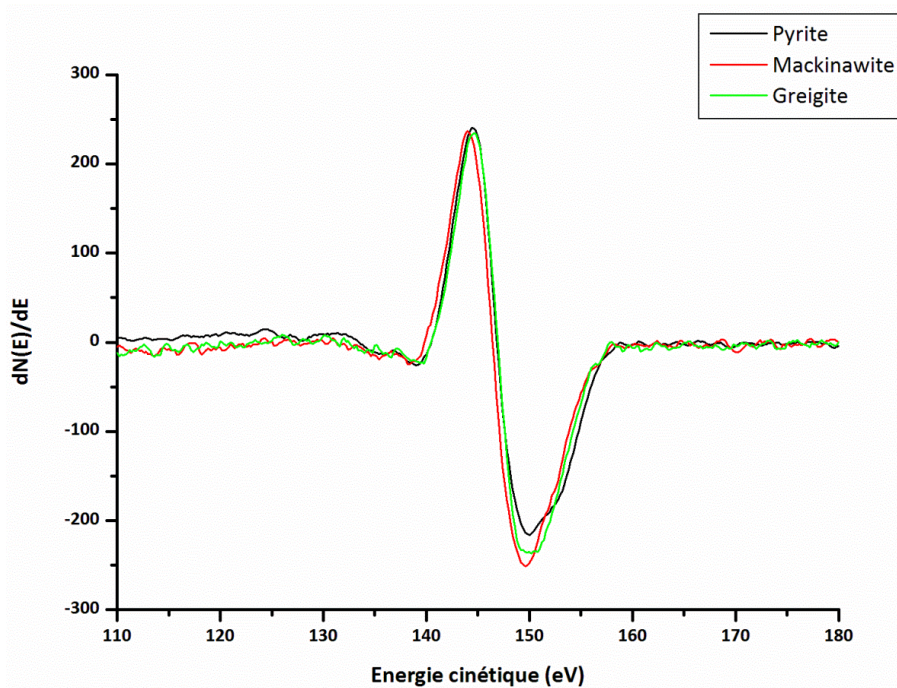


Figure V-35 : dérivées premières des spectres de la pyrite, de la mackinawite et de la greigite obtenus au seuil de fer S-KLL.

En revanche, la dérivée seconde du seuil du soufre pour les trois sulfures de fer est présentée sur la Figure V-36 et l'observation suivante est réalisée :

- il y a un décalage en énergie de la contribution positive située entre 150 et 160 eV : l'extremum est situé aux énergies plus faibles pour la mackinawite (153,4 eV), tandis que pour la greigite il est situé aux énergies plus élevées (155,5 eV). En outre, la pyrite présente un extremum à une énergie intermédiaire (154,4 eV).

**La dérivée seconde au seuil du soufre S – KLL permet donc de distinguer aisément la mackinawite cristalline de la greigite.**

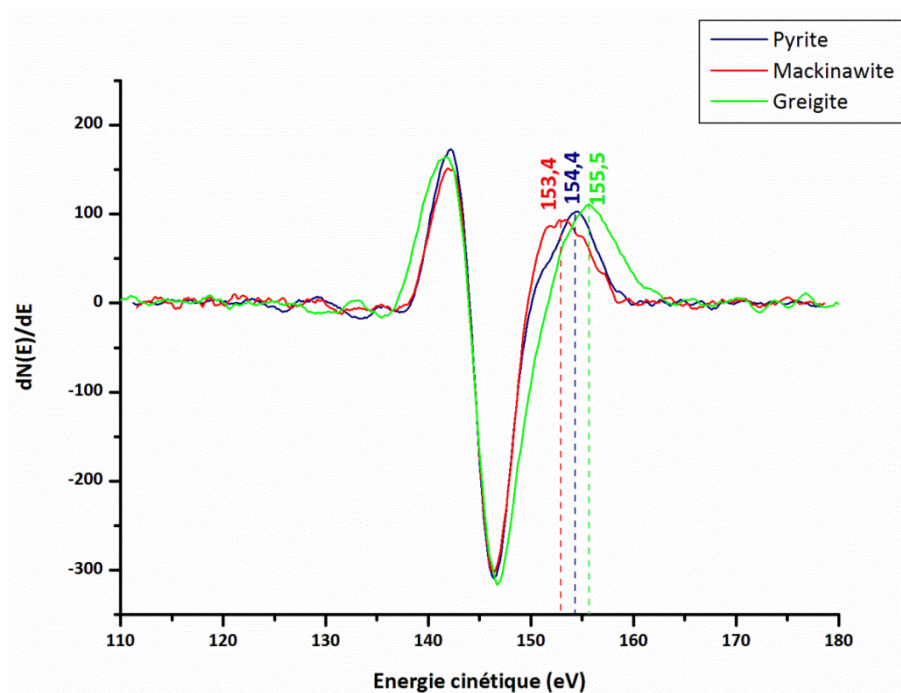


Figure V-36 : dérivées secondes des spectres de la pyrite, de la mackinawite et de la greigite obtenus au seuil de fer S-KLL.

**En utilisant la technique nanoAuger, il est donc possible de distinguer la greigite, la mackinawite et la pyrite au sein des liserés de sulfures de fer.**

### Perspectives

Cependant à l'heure actuelle les cartographies nanoAuger sont réalisées en sélectionnant des ROI en énergie spécifique (c'est-à-dire sur seuil du soufre par exemple) à chaque sulfure de fer étudié. La cartographie obtenue ne rend compte que des variations d'intensité sur les ROI sélectionnées. Ainsi en mode cartographie nous n'avons pas accès au spectre associé à chaque pixel mais seulement à l'intensité des ROI sélectionnées. Nous ne



pouvons donc pas étudier les variations des dérivées premières et secondes (c'est-à-dire les signatures des trois sulfures de fer étudiés) des spectres associés à chaque pixel. Puisque les variations observées entre les sulfures de fer ne sont détectables qu'en utilisant la dérivée première au seuil du fer, et seconde au seuil du soufre du spectre nanoAuger, le mode cartographie ne nous permet pas de distinguer les différents sulfures de fer.

Néanmoins il serait intéressant d'exploiter les différences de stœchiométries des phases de sulfures de fer rencontrées. En effet, la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) étant deux fois plus concentrée en soufre que la mackinawite ( $\text{FeS}_{(1-x)}$ ), elle devrait aboutir à des intensités Auger locales en soufre plus importantes sur la cartographie Auger. De même, la greigite ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) devrait donner des intensités Auger locales en soufre intermédiaires entre celles associées à la mackinawite et celles associées à la pyrite. Des contrastes devraient donc être observés sur les cartographies nanoAuger en fonction des phases en présence (Figure V-37).

Pour chaque type de contraste (zone A, B et C de la Figure V-37), il serait alors intéressant de réaliser une acquisition sur les régions Fe-MVV et S-KLL. Les spectres obtenus seraient alors comparés aux dérivées premières et secondes des spectres de références (Figure V-34, Figure V-35 et Figure V-36) pour valider la phase de sulfure de fer associée à chaque zone.

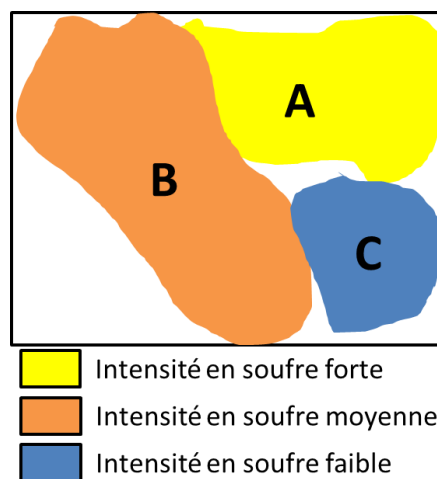


Figure V-37 : schéma de la distribution des intensités en soufre sur une cartographie nanoAuger

## Calcul de l'erreur réalisée en nanoSIMS et ToF-SIMS sur le fractionnement isotopique du soufre

### En nanoSIMS

Pour les analyses réalisées en nanoSIMS, les étapes des calculs aboutissant à la formule de l'erreur finale réalisée sur le fractionnement isotopique corrigé à la fois de l'effet QSA et du fractionnement instrumental,  $\delta^{34}\text{S}(\text{corr})$ , sont détaillés ci-dessous.

- 1) Calculer les erreurs sur les intensités I32S et I34S :

$$\text{err}(\text{I34S}) = \sqrt{\left(\frac{N \times \text{I34S}}{N - \text{I34S}}\right)} \quad (59)$$

$$\text{err}(\text{I32S}) = \sqrt{\left(\frac{N \times \text{I32S}}{N - \text{I32S}}\right)} \quad (60)$$

avec :

- N = nombre de coup incident total

- 2) Calculer l'erreur sur le rapport isotopique expérimental  $R = \frac{\text{I34S}}{\text{I32S}}$  :

$$\text{err}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} \times \sqrt{\left(\left(\frac{\text{err}(\text{I34S})}{\text{I34S}}\right)^2 + \left(\frac{\text{err}(\text{I32S})}{\text{I32S}}\right)^2\right)} \quad (61)$$

- 3) Calculer l'erreur sur le rendement d'ionisation expérimental  $\mathbf{Kexp}$  (eq. 33) :

$$\text{err}(\mathbf{Kexp}) = \frac{\text{err}(\text{I32S})}{N_p} \quad (62)$$

- 4) Calculer l'erreur sur le rendement d'ionisation corrigé  $\mathbf{Kcorr}$  (eq. 32) :

$$\text{err}(\mathbf{Kcorr}) = \mathbf{Kcorr} \times \sqrt{\left(\left(\frac{\text{err}(\mathbf{Kexp})}{\mathbf{Kexp}}\right)^2 + \left(\frac{\text{err}(\mathbf{Kexp})}{1 - \frac{\mathbf{Kexp}}{2}}\right)^2\right)} \quad (63)$$

- 5) Calculer l'erreur sur l'intensité en soufre 32 corrigée de l'effet QSA,  $\text{I32Scorr}$  (eq. 35) :

$$\text{err}(\text{I32Scorr}) = \sqrt{\left((1 + a \times \mathbf{Kcorr})^2 \times (\text{err}(\text{I32Sexp}))^2 + (\text{I32Sexp} \times a \times \mathbf{Kcorr})^2 \times \left(\left(\frac{\text{err}(a)}{a}\right)^2 + \left(\frac{\text{err}(\mathbf{Kcorr})}{\mathbf{Kcorr}}\right)^2\right)\right)} \quad (64)$$

- 6) Calculer l'erreur sur le rapport isotopique corrigé de l'intensité QSA  $\mathbf{R}'$  (eq.36) :

$$\text{err}(\mathbf{R}') = \mathbf{R}' \times \sqrt{\left(\left(\frac{\text{err}(\text{I32Scorr})}{\text{I32Scorr}}\right)^2 + \left(\frac{\text{err}(\mathbf{R})}{\mathbf{R}}\right)^2 + \left(\frac{\text{err}(\text{I32Sexp})}{\text{I32Sexp}}\right)^2\right)} \quad (65)$$

- 7) Calculer l'erreur sur le rapport isotopique corrigé à la fois de l'effet QSA et du fractionnement instrumental  $R_{\text{corr}}$  (eq.42) :

$$\mathbf{err(Rcorr)} = \mathbf{Rcorr} \times \sqrt{((\mathbf{err(R')}/\mathbf{R'})^2 + (\mathbf{err(F)}/\mathbf{F})^2)} \quad (66)$$

- 8) Calculer l'erreur sur le fractionnement isotopique corrigé,  $\delta^{34}\text{S}(\text{corr})$  (eq.43) :

$$\mathbf{err}(\delta^{34}\mathbf{Scorr}) = \mathbf{1000} \times \frac{\mathbf{err(R')}}{\mathbf{R(CDT)théorique}} \quad (67)$$

### En ToF-SIMS

Les étapes des calculs aboutissant à la formule de l'erreur finale réalisée sur le fractionnement isotopique en ToF-SIMS sont détaillées ci-après.

- 1) Calculer les erreurs sur les intensités corrigées selon la formule de Poisson (eq. 48)  $I_{32\text{S}_{\text{corr}}}$  et  $I_{34\text{S}_{\text{corr}}}$  :

$$\mathbf{err}(\mathbf{I}_{34\mathbf{S}_{\text{corr}}}) = \sqrt{\left(\frac{\mathbf{N} \times \mathbf{I}_{34\mathbf{Sexp}}}{\mathbf{N} - \mathbf{I}_{34\mathbf{Sexp}}}\right)} \quad (68)$$

$$\mathbf{err}(\mathbf{I}_{32\mathbf{S}_{\text{corr}}}) = \sqrt{\left(\frac{\mathbf{N} \times \mathbf{I}_{32\mathbf{Sexp}}}{\mathbf{N} - \mathbf{I}_{32\mathbf{Sexp}}}\right)} \quad (69)$$

avec :

- N = nombre de coup incident total
- $I_{32\text{Sexp}}$  et  $I_{34\text{Sexp}}$  respectivement les intensités en soufre 32 et en soufre 34 obtenues expérimentalement.

- 2) Calculer l'erreur sur le rapport isotopique expérimental  $R = \frac{I_{34\text{S}}}{I_{32\text{S}}}$  :

$$\mathbf{err(R)} = \mathbf{R} \times \sqrt{\left(\left(\frac{\mathbf{err}(I_{34\text{S}})}{I_{34\text{S}}}\right)^2 + \left(\frac{\mathbf{err}(I_{32\text{S}})}{I_{32\text{S}}}\right)^2\right)} \quad (70)$$

- 3) Calculer l'erreur sur le rapport isotopique corrigé du fractionnement instrumental  $R_{\text{corr}}$  (eq.45) :

$$\mathbf{err(Rcorr)} = \mathbf{Rcorr} \times \sqrt{((\mathbf{err(R)}/\mathbf{R'})^2 + (\mathbf{err(F)}/\mathbf{F})^2)} \quad (71)$$

- 4) Calculer l'erreur sur le fractionnement isotopique corrigé,  $\delta^{34}\text{S}(\text{corr})$  (eq.46) :

$$\mathbf{err}(\delta^{34}\mathbf{Scorr}) = \mathbf{1000} \times \frac{\mathbf{err(R)}}{\mathbf{R(CDT)théorique}} \quad (72)$$

## Communications et distinction

### Publications

- Un article présentant les résultats de mes travaux sur les sulfures de fer au sein des produits de corrosion des échantillons archéologiques est en cours de publication dans le journal Corrosion Science :

*“Study of iron sulfides in long-term iron corrosion processes: Characterizations of archeological artefacts”*

S. GROUSSET<sup>1,2,3</sup>, M. BAYLE<sup>1</sup>, A. DAUZERES<sup>2</sup>, D. CRUSSET<sup>3</sup>, V. DEYDIER<sup>3</sup>, Y. LINARD<sup>3</sup>, P. DILLMANN<sup>1</sup>, F. MERCIER-BION<sup>1</sup> and D. NEFF<sup>1</sup>

1: LAPA: NIMBE, UMR3685 CEA/CNRS and IRAMAT UMR5060 CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

2: IRSN, PRP-DGE/SRTG/LETIS, B.P. 17, 92262 Fontenay aux Roses, France

3 : Andra, Direction de la recherche et développement, 1-7 rue Jean-Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France

- Un article présentant les résultats de mes travaux sur la détermination de l'origine des sulfures de fer au sein des produits de corrosion de l'échantillon CBCC et des échantillons archéologiques du site d'Arles Rhône 3 a été accepté dans le journal Matériaux et Techniques :

*“Détermination de la bio-origine des sulfures de fer présents dans les systems de corrosion anoxiques par analyse de la composition isotopique du soufre en nanoSIMS”*

S. GROUSSET<sup>1,2,3</sup>, S. MOSTEFAOUI<sup>4</sup>, C. CHAUTARD<sup>5</sup>, A. DAUZERES<sup>2</sup>, D. CRUSSET<sup>3</sup>, V. DEYDIER<sup>3</sup>, Y. LINARD<sup>3</sup>, P. DILLMANN<sup>1</sup>, F. MERCIER-BION<sup>1</sup> and D. NEFF<sup>1</sup>

1: LAPA: NIMBE, UMR3685 CEA/CNRS and IRAMAT UMR5060 CNRS, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

2: IRSN, PRP-DGE/SRTG/LETIS, B.P. 17, 92262 Fontenay aux Roses Cedex, France



3 : Andra, Direction de la recherche et développement, 1-7 rue Jean-Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex, France

4 : IMPMC-COSMO, Museum National d'Histoire Naturelle, 75231 Paris cedex 05

5 : IRSN, PRP-DGE/SEDRAN/BERIS, 92262 Fontenay-aux-Roses cedex

### **Communications Orales**

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai pu présenter mes travaux à plusieurs reprises :

- Au cours des congrès EUROCORR qui ont eu lieu :
  - en septembre 2014 (oral) : « *Study of iron sulphides origin in archeological artefacts by determination of sulphur isotopic ratio* », S. GROUSSET et al.
  - en septembre 2015 (oral) : « *Study of iron sulphides origin in archeological artefacts by determination of sulphur isotopic ratio* », S. GROUSSET et al.
  - en septembre 2016 (oral) : « *Use of the  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  isotopic ratio for the study of the bioorigin of the sulfur phases located in the corrosion product layer of iron or low alloy-steel samples corroded in anoxic conditions* », S. GROUSSET et al.
- Au cours du congrès SIMS Europe en septembre 2016 (oral) : « *Use of the  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  isotopic ratio for the study of the bioorigin of the sulfur phases located in the corrosion product layer of iron or low alloy-steel samples corroded in anoxic conditions* », S. GROUSSET et al.
- Au « XIIIème forum Biodétérioration des matériaux » du CEFRACOR en mars 2016 (oral + poster) : « *Analyse de la composition isotopique du soufre pour la détermination de l'origine bactérienne ou inorganique des sulfures de fer formés lors de la corrosion anoxique du fer* », S. GROUSSET et al.
- Aux journées des thèses de l'IRSN :
  - en avril 2015 (oral) : « *Utilisation de la composition isotopique du soufre pour l'étude de l'origine bactérienne ou inorganique des sulfures de fer* », S. GROUSSET et al.
  - en mars 2016 (oral) : « *Utilisation de la composition isotopique du soufre pour l'étude de l'origine bactérienne ou inorganique des sulfures de fer* », S. GROUSSET et al.
- Aux journées des thèses du laboratoire SRTG de l'IRSN :

- en septembre 2014 (oral) : « *Study of iron sulphides origin in archeological artefacts by determination of sulphur isotopic ratio* », S. GROUSSET et al.
- en septembre 2015 (oral) : « *Utilisation de la composition isotopique du soufre pour l'étude de l'origine bactérienne ou inorganique des sulfures de fer* », S. GROUSSET et al.
- A la journée des doctorants du service NIMBE du CEA :
  - en décembre 2014 (oral) : « *Study of iron sulphides origin in archeological artefacts by determination of sulphur isotopic ratio* », S. GROUSSET et al.
  - en décembre 2015 (oral) : « *Utilisation de la composition isotopique du soufre pour l'étude de l'origine bactérienne ou inorganique des sulfures de fer* », S. GROUSSET et al.

### **Poster**

J'ai présenté un poster au « 6th International Workshop on Long-term Prediction of Corrosion Damage in Waste Systems » en mai 2016 :

« *Use of the  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  isotopic ratio for the study of the bioorigin of the sulfur phases located in the corrosion product layer of iron or low alloy-steel samples corroded in anoxic conditions* », S. GROUSSET et al.

### **Prix**

J'ai obtenu le premier prix du Concours Jeunes Chercheurs organisé dans le cadre du XIIIème Forum Biodétérioration des Matériaux du CEFRAFOR.

## Table des illustrations

Figure I-1 : colis de stockage pour les déchets HA (Andra, 2005) .....	12
Figure I-2 : alvéole de stockage de colis HA (Andra, 2005).....	13
Figure I-3 : schéma de l'évolution attendue des conditions d'oxydoréduction pendant le stockage (King, 2008) .....	14
Figure II-1 : répartition des différentes strates (du métal vers l'extérieur) d'un clou archéologique ferreux corrodé en milieu carbonaté anoxique et préparé sous forme de section transverse (Neff et al., 2005a) .....	16
Figure II-2 : diagramme de Pourbaix du système Fe-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> (P <sub>CO2</sub> =10 <sup>-2</sup> atm, T° = 25 °C) (Turgoose, 1982) .....	17
Figure II-3 : évolution de la croissance bactérienne au cours du temps (Bourat, 1992).....	23
Figure II-4 : étapes de développement d'un biofilm bactérien (Dagbert, 2009) .....	26
Figure II-5 : évolution (A) du potentiel en circuit ouvert ; (B) de la résistance de polarisation ; (C) de la vitesse de corrosion pour le suivi de la corrosion de l'acier API 5L X80 en milieu anoxique biotique et abiotique (AlAbbas et al., 2013).....	29
Figure II-6 : fractionnement isotopique du soufre par rapport à la CDT dans des composés soufrés (sulfures et sulfates) issus du milieu naturel (Thode, 1991a) .....	33
Figure II-7 : fractionnements isotopiques des sulfures par rapport aux sulfates ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate-sulfide}}$ ) obtenus sur des échantillons environnementaux et facteurs d'enrichissement isotopique ( $^{34}\epsilon$ ) obtenus sur des cultures pures de 44 bactéries sulfato-réductrices. Les fractionnements isotopiques des échantillons environnementaux ont été estimés à partir des sulfates et des sédiments dissous, des sulfures dissous, ou encore des concentrations et de la composition isotopique des sulfates de la solution interstitielle. Dans le cas des cultures pures, chaque point correspond à des conditions de culture différentes. Les lignes en pointillés noirs indiquent la gamme de fractionnement supplémentaire obtenue dans cette étude avec la souche DMSS-1 par rapport aux études réalisées précédemment sur des cultures pures de bactéries. La zone grise correspond à la variation du fractionnement isotopique en fonction de la température. La liste complète des références, données et critères sont disponibles dans les annexes « table S1 » et « table S2 » de l'article de Sim et al. (Sim et al., 2011). .....	35
Figure II-8 : évolution du fractionnement isotopique du soufre au sein des sulfures produits et des sulfates restants en système fermé lorsque $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ est réduit 1,024 fois plus vite que $^{34}\text{SO}_4^{2-}$ (Thode, 1991a).....	37
Figure II-9 : modèle de Rees révisé par Brunner et Bernasconi (Brunner and Bernasconi, 2005).....	39
Figure III-1 : schéma de la méthodologie analytique employée .....	45
Figure III-2 : autoclave utilisé pour la stérilisation .....	47
Figure III-3 : système de purge du milieu sous N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> après autoclavage .....	51
Figure III-4 : enceinte anaérobie .....	51
Figure III-5 : déroulé général des expériences d'exposition à des conditions corrosives biotiques court terme .....	53
Figure III-6 : déroulé général des expériences d'expositions à des conditions corrosives biotiques long terme. BLDSi (I ou T) signifie Biotique Longue Durée en Solution + numéro de l'échéance + Inoculé ou Témoin .....	57
Figure III-7 : méthodologie générale d'extraction des sulfates .....	60
Figure III-8 : schéma de la cellule de percolation biotique (Chautard, 2013) .....	61
Figure III-9 : schéma du dispositif expérimental pour l'essai dynamique MCO « Etat de corrosion/Gravimétrie » (S. Necib, 2012).....	63

Figure III-10: (a) coupe stratigraphique simplifiée du site d'Arles-Rhône 3 (Marlier, 2014) ; (b) structure schématique du site de Glinet (Arribet-Deroin, 2001) ; (c) localisation du site de Raadhushpladsen par rapport à la petite enceinte en forme de fer à cheval, et par rapport à l'église Skt. Clemens (St. Clement) et le cimetière situés en retrait de la ville du haut Moyen-Âge (Dahlström, 2013).....	65
Figure III-11 : spectre $\mu$ Raman du verre de la cellule anoxique.....	70
Figure III-12 : structure d'un spectromètre de masse .....	74
Figure III-13: schéma général d'un spectromètre de masse IRMS.....	76
Figure III-14 : principe très général de la spectrométrie de masse à ions secondaires (Ip : Faisceau d'ions primaires ; Is : Faisceau d'ions secondaires).....	77
Figure III-15 : signal obtenu pour un m/z de 32 correspondant au soufre (a) avec un pulse unique et (b) avec un train de 4 pulses très courts. L'emploi d'un train de pulses très courts met en évidence la contribution du dioxygène par un épaulement aux m/z plus élevés sur chaque pic, en présence de soufre 32 majoritaire. ....	80
Figure III-16 : schéma général du NanoSIMS 50L de CAMECA (Hoppe et al., 2013).....	82
Figure III-17 : schéma général d'un analyseur à temps de vol (Aucouturier et al., 2014) (a) à réflectron ; (b) à trois secteurs.....	84
Figure IV-1 : microscopie optique des coupons abiotiques longues durées : coupon ALDS1 (1 mois) ; coupon ALDS2 (2 mois) ; coupon ALDS3 (4 mois) ; coupon ALDS4 (7 mois) ; coupon ALDS5 (9 mois) ; coupon ALDS6 (11 mois). ....	86
Figure IV-2 : spectre Raman type obtenu sur toutes les zones analysées du coupon ALDS1. C = carbonate .....	87
Figure IV-3 : (a) spectre Raman obtenu en surface du coupon ALDS2 ; (b) et (c) spectres Raman obtenus en surface du coupon ALDS3 ; (d) spectre Raman obtenu en surface du coupon ALDS6. C= carbonates ; Mc = mackinawite cristalline ; M* = mackinawite partiellement oxydée ; Mnc = mackinawite nanocristalline ; G = greigite .....	88
Figure IV-4 : cartographies élémentaires du fer (vert) et du soufre (jaune) d'une coupe transverse du coupon ALDS6 obtenues en MEB-EDS (15 keV).....	89
Figure IV-5 : microscopie optique des coupons biotiques courtes durées : coupon BCDS1I (3 jours) ; coupon BCDS2I (7 jours) ; coupon BCDS3I (3 semaines) ; coupon BCDS4I (6 semaines) ; coupon BCDS5I (14 semaines).....	90
Figure IV-6 : spectres Raman représentatifs obtenus sur les coupons : (a) BCDS2I (7 jours) ; (b) BCDS3I (3 semaines) ; (c) BCDS4I (6 semaines) ; (d) BCDS5I (14 semaines). Mc = mackinawite cristalline ; M* = mackinawite partiellement oxydée ; G = greigite .....	91
Figure IV-7 : coupon exposé à des conditions corrosives en présence de la souche S105 pendant 7 jours. (a), (b), (d), (e) et (f) images en électrons secondaires (5 keV) ; (c) spectre EDS associé à la zone pointée en (b) ; (g) spectre EDS associé à la zone pointée en (f). ....	93
Figure IV-8 : cartographies élémentaires du fer (vert) et du soufre (jaune) d'une coupe transverse du coupon BCDS1I obtenues en MEB-EDS (15 keV) .....	94
Figure IV-9 : cartographies élémentaires du fer (vert) et du soufre (jaune) d'une coupe transverse du coupon BCDS3I obtenues en MEB-EDS (15 keV) .....	94
Figure IV-10 : microscopie optique des coupons biotiques longues durées : coupon BLDS1I (1 mois) ; coupon BLDS2I (2 mois) ; coupon BLDS3I (4 mois) ; coupon BLDS4I (6 mois) ; coupon BLDS5I (8 mois) ; coupon BLDS6I (10 mois) .....	95
Figure IV-11 : spectres $\mu$ Raman obtenus en surface du coupon BLDS5I (a) et BLDS6I (b). Mc = mackinawite cristalline ; M* = mackinawite partiellement oxydée ; G = greigite.....	96
Figure IV-12 : cartographies élémentaires du fer (vert) et du soufre (jaune) d'une coupe transverse du coupon BLDS1I obtenues en MEB-EDS (15 keV) .....	97
Figure IV-13 : cartographies élémentaires du fer (vert) et du soufre (jaune) d'une coupe transverse du coupon BCDS6I obtenues en MEB-EDS (15 keV) .....	97

Figure IV-14 : microscopie optique d'une section transverse de l'échantillon CBCC .....	99
Figure IV-15 : cartographies élémentaires du fer (a), du soufre (b) et de l'oxygène (c) d'une coupe transverse de l'échantillon CBCC acquises en MEB-EDS (15 keV). (d) Pourcentages massiques en oxygène, soufre et fer déduits des spectres S1 et S2 localisés en (b).....	100
Figure IV-16 : (a) microscopie optique, section transverse, échantillon CBCC biotique, pointés Raman ; (b) spectre 1 : mélange greigite(G) et mackinawite cristalline (Mc) ; (c) spectre 2 : mackinawite nanocristalline (Mnc) mélangée à la goethite (G*) ; (d) spectre 3 : mélange mackinawite contenant du fer(III) (M*) et pyrite (P) .....	101
Figure IV-17 : schéma du faciès de corrosion de l'échantillon CBCC .....	102
Figure IV-18 : (a) microscopie optique, coupe transverse, échantillon MCO 1202 Canne 3ter, partie 2 et (b) partie 1, (c) zoom sur la zone encadrée en pointillés rouge en (b) .....	103
Figure IV-19 : cartographies élémentaires acquises par MEB-EDS (15 keV) et associées à la zone encadrée en orange sur la Figure IV-18 (a). Vert : fer ; jaune : soufre ; cyan : chlore ; bleu : oxygène ; orange : Silicium.....	104
Figure IV-20 : cartographies élémentaires acquises par MEB-EDS (15 keV) et associées à la zone encadrée en vert sur la Figure IV-18 (b). Bleu : oxygène ; vert : fer ; cyan : chlore ; jaune : soufre ; orange : silicium ; rouge : magnésium. ....	106
Figure IV-21 : spectre $\mu$ Raman type obtenu dans les zones chlorées de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter. ....	107
Figure IV-22: cartographies élémentaires acquises par MEB-EDS (15 keV) et associées à la zone encadrée en rouge sur la Figure IV-18 (c) et en pointillés rouges sur la Figure IV-20. Vert : fer ; bleu : oxygène ; jaune : soufre ; rouge : carbone.....	108
Figure IV-23 : MCO 1202 Canne 3ter, partie1. (a) Cartographie en $\mu$ - Raman : rose pour la sidérite (S), vert pour la magnétite (Mgn) et jaune pour la mackinawite nanocristalline (Mnc) ; (b) spectre $\mu$ - Raman associé au point 1 ; (c) spectre $\mu$ - Raman associé au point 2 ; (d) spectre $\mu$ - Raman associé au point 3 ; (e) spectre $\mu$ - Raman associé au point 4. Le signal du verre provient de la cellule anoxie utilisée lors de l'analyse de cet échantillon en $\mu$ - Raman. ....	109
Figure IV-24 : schéma du faciès de corrosion de l'échantillon MCO1202 Canne 3ter (feston contenant des sulfures de fer).....	110
Figure IV-25 : couche de produits de corrosion, échantillon RH12-02 : (a) image optique ; (b) spectre Raman, magnétite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) spectrum; (c) spectre Raman, siderite (FeCO <sub>3</sub> ) ; (d) spectre Raman, chukanovite (Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	111
Figure IV-26 : échantillon RH12-03, section transverses. Cartographies élémentaires obtenues en MED-EDS (15 keV). Jaune : soufre ; vert : fer ; bleu : oxygène ; rouge : calcium ; cyan : silicium. ....	112
Figure IV-27 : (a) cartographies MEB-EDS (15 keV) du soufre d'une section transverse du clou GL12-140. (b) Micrographie optique de la zone encadrée en bleue en (a).....	113
Figure IV-28 : cartographie $\mu$ -Raman (b), section transverse du clou GL12-140 (blanc : mélange de greigite et mackinawite cristalline; magenta : carbonates) et spectres associés : (a) mackinawite cristalline (M) majoritaire mêlée à la greigite (G) et à la sidérite (S) ; (c) greigite (G) majoritaire mêlée à la mackinawite cristalline (M) et à la sidérite (S) ; (d) mélange de greigite (G) et de mackinawite cristalline (M). ....	114
Figure IV-29 : (a) = image optique, section transverse du clou RH12-02. Liseré doré de sulfures de fer ; (b) : spectre $\mu$ -Raman obtenu sur le liseré de sulfures de fer : greigite (G), mackinawite partiellement oxydée (M*) et magnétite (Mgn).....	114
Figure IV-30 : schéma du profil 1 observé sur les échantillons archéologiques des sites de Glinet et de Raadhushpladsen. ....	115

Figure IV-31 : section transverse, clou T6Fl2Cl3; (a) image optique; (b) cartographies élémentaires de la zone encadrée en (a) obtenues en MEB-EDS (15 keV). Jaune : soufre ; bleu : oxygène ; vert : fer. ....	116
Figure IV-32 : (a) image optique obtenue en microscopie optique champ clair sur une section transverse du clou T6Fl2Cl3 ; (b) image optique de la zone encadrée en pointillés bleus en (a). ....	117
Figure IV-33 : (a) : cartographie $\mu$ Raman de la zone encadrée en rouge sur la Figure IV-32 (b). Jaune pour la pyrite, bleu pour la greigite majoritaire par rapport à la mackinawite et rouge pour la mackinawite cristalline majoritaire par rapport à la greigite. (b) Spectre $\mu$ Raman zone rouge. (c) Spectre $\mu$ Raman zone bleue. (d) Spectre $\mu$ Raman zone pyrite. M = mackinawite cristalline ; G = greigite ; P = pyrite. ....	117
Figure IV-34: section transverse, clou T7Ta3Cl3. Image optique, zone pyrite au sein du milieu transformé .....	118
Figure IV-35 : section transverse du clou T7Ta3Cl3 (a) Image optique de la section transverse du clou T7Ta3Cl3: observation de cellules de bois. (b) Cartographies EDS et image MEB en électrons secondaires acquis en MEB-EDS (15 keV) de la zone encadrée en rouge en (a). .	119
Figure IV-36 : schéma du profil 2 observé sur les échantillons archéologiques provenant du site d'Arles Rhône 3. ....	120
Figure IV-37 : variation du fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}$ en fonction de $K_{\text{corr}}$ .....	125
Figure IV-38 : valeurs de fractionnement isotopique obtenues selon le facteur correctif du QSA utilisé (pyrite, troilite, greigite ou global) pour chacune des sept acquisitions considérées. Les rectangles verts représentent les résultats obtenus pour « $a_{\text{global}}$ ». ....	130
Figure IV-39 : ToF-SIMS mode burst, variation du fractionnement isotopique du soufre ( $\delta^{34}\text{S}$ ) avec la modification de l'état de surface de l'échantillon : métallisé à l'or (20 nm) ou non.....	134
Figure IV-40 : ToF-SIMS mode burst, valeurs de fractionnement $\delta^{34}\text{S}$ obtenues à dose constante et réalisés sur la pyrite PLV en fonction de la taille de la zone analysée en pixels (a), du nombre de scans par cycle (b), du courant d'émission (c), de l'utilisation du floodgun (d) ou du nombre de pulses utilisé (e). ....	136
Figure IV-41 : acquisition 24091408 (PLV) accumulation sur : (a) 17 scans, $I(^{34}\text{S}) = 26642$ coups, 2 coups/pixels en $^{34}\text{S}$ ; (b) 100 scans, $I(^{34}\text{S}) = 408313$ coups, 33 coups/pixels en soufre 34.....	138
Figure IV-42 : évolution du fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}$ en fonction de la dose surfacique, échantillon PLV, ToF-SIMS mode burst, acquisition (a) 27041603 ; (b) 28041602.....	139
Figure IV-43 : ToF-SIMS mode burst, spectre de masse, zone $^{32}\text{S}$ avec représentation de tous les pulses, échantillon PLV .....	140
Figure IV-44 : échantillon GL12-140, section transverse, spectre de masse, zones $^{32}\text{S}$ et $^{16}\text{O}_2$ , ToF-SIMS mode burst.....	142
Figure IV-45 : section transverse du clou GL12-140, ToF-SIMS mode burst. Superposition des images ioniques du $^{32}\text{S}^-$ et du $^{16}\text{O}^-$ sur la ROI 2 et spectre de masse associé.....	144
Figure IV-46 : ToF-SIMS mode burst, spectres de masse bruts, et décomposition Peakfit, fonction EMG+GMG, zone $^{32}\text{S}$ et $^{16}\text{O}_2$ : (a) Echantillon de pyrite (PLV) ; (b) Echantillon GL12-140 .....	145
Figure IV-47 : micrographies optiques du clou archéologique GL1299. Localisation des zones mixtes sulfures de fer/carbonates A, B et C investiguées dans le cadre de l'étude sur l'effet de matrice. ....	147
Figure IV-48 : fractionnements isotopiques obtenus sur les zones A, B et C en ToF-SIMS avec une calibration sur la PLV et en nanoSIMS. Pour chaque zone, le rectangle vert correspond à la gamme de fractionnement isotopique obtenue en nanoSIMS. ....	148

Figure IV-49 : fractionnements isotopiques obtenus sur la zone A : en ToF-SIMS avec une calibration sur la zone B ou C ; en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones B et C ; et en nanoSIMS. Le rectangle vert correspond à la gamme de fractionnement isotopique obtenue en nanoSIMS sur la zone A. Les pointillés rouges délimitent la gamme de fractionnement isotopique obtenue en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones B et C. Pour chacune des gammes de fractionnements isotopiques obtenues en ToF-SIMS, les doubles flèches symbolisent le recouvrement avec la gamme de fractionnements isotopiques obtenues en nanoSIMS.....	150
Figure IV-50 : fractionnements isotopiques obtenus sur les zones B : en ToF-SIMS avec une calibration sur la zone A ou C ; en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones A et C ; et en nanoSIMS. Le rectangle vert correspond à la gamme de fractionnement isotopique obtenue en nanoSIMS sur la zone B. Les pointillés rouges délimitent la gamme de fractionnement isotopique obtenue en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones A et C. Pour chacune des gammes de fractionnements isotopiques obtenues en ToF-SIMS, les doubles flèches symbolisent le recouvrement avec la gamme de fractionnements isotopiques obtenues en nanoSIMS.....	151
Figure IV-51 : fractionnements isotopiques obtenus sur la zone C : en ToF-SIMS avec une calibration sur la zone A ou B ; en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones A et B ; et en nanoSIMS. Le rectangle vert correspond à la gamme de fractionnement isotopique obtenue en nanoSIMS sur la zone C. Les pointillés rouges délimitent la gamme de fractionnement isotopique obtenue en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur les zones A et B. Pour chacune des gammes de fractionnements isotopiques obtenues en ToF-SIMS, les doubles flèches symbolisent le recouvrement avec la gamme de fractionnements isotopiques obtenues en nanoSIMS.....	152
Figure IV-52 : schéma représentant les différents couples {précision et exactitude des mesures} possibles. ....	154
Figure IV-53 : fractionnements isotopique du soufre au sein des sulfates par rapport à la V-CDT. ALDS1 - 1 mois ; ALDS2 - 2 mois ; ALDS3 – 4 mois ; ALDS4 – 7 mois ; ALDS5 - 9 mois ; ALDS6 – 11 mois ; BLDS1(T ou I) – 1 mois ; BLDS2(T ou I) – 2 mois ; BLDS3(T ou I) – 4 mois ; BLDS4(T ou I) – 6 mois ; BLDS5(T ou I) – 8 mois ; BLDS6(T ou I) – 10 mois ; BCDS1(T ou I) – 3 jours ; BCDS2(T ou I) – 7 jours ; BCDS3(T ou I) 3 semaines ; BCDS4(T ou I) – 6 semaines ; BCDS5(T ou I) – 14 semaines.....	157
Figure IV-54: fractionnements isotopique du soufre au sein des sulfures de fer par rapport aux sulfates de la solution d’immersion : ALDS4 – 7 mois ; ALDS6 – 11 mois ; BCDS3I - 3 semaines ; BLDS1I – 1 mois ; BLDS2I – 2 mois ; BLDS3I – 4 mois ; BLDS4I – 6 mois ; BLDS5I – 8 mois.....	158
Figure IV-55 : échantillon CBCC : localisation sur une micrographie optique des zones analysées en nanoSIMS (a) et mesures de fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés par rapport aux sulfates de la solution synthétique (b). ....	161
Figure IV-56 : micrographie optique de l’échantillon MCO 1202 Canne 3ter.....	162
Figure IV-57 : localisation des pointés réalisés en nanoSIMS dans les festons A, B et C repérés sur la micrographie optique de la figure Figure IV-56. ....	162
Figure IV-58 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés aux pointés repérés en Figure IV-57 par rapport au sulfates de l’eau porale de Bures .....	163
Figure IV-59 : gammes des fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés aux différentes strates (interne, intermédiaire et externe) des festons A et B par rapport aux sulfates de l’eau porale de Bures.....	165

Figure IV-60 : micrographie optique d'une section transverse du clou T6F12C13. Localisation des zones analysées en nanoSIMS. ....	167
Figure IV-61 : échantillon T6F12C13, fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport à la référence CDT. P5 et P6 : points localisés dans la zone pyrite (Figure IV-60) ; GM10 et GM20 : points localisés dans la zone de mélange Greigite/Mackinawite (Figure IV-60).....	168
Figure IV-62 : micrographies optiques de l'échantillon GL1299. Localisation des zones analysées en nanoSIMS ou en ToF-SIMS.....	169
Figure IV-63 : micrographies optiques de l'échantillon GL0743. Localisation des zones analysées en nanoSIMS.....	170
Figure IV-64 : micrographies optiques de l'échantillon GL12140. Localisation de la zone analysée en nanoSIMS. ....	170
Figure IV-65 : fractionnements isotopiques des sulfures de fers associées aux zones repérées sur les Figure IV-62, Figure IV-63 et Figure IV-64 par rapport aux sulfates de la solution interstitielle actuelle. ....	171
Figure V-1: schémas des profils observés sur systèmes réels. (a) CBCC ; (b) MCO 1202 Canne 3ter ; (c) clous archéologiques des sites de Glinet et Raadhuspladsen ; (d) clous archéologiques du site d'Arles-Rhône 3 .....	172
Figure V-2 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport aux sulfates en fonction des échantillons .....	183
Figure V-3 : schéma de détermination de la gamme maximale de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés à partir des ions $S^{2-}$ issus de la dissolution de la pyrite par rapport à la CDT ( $\Delta_{\max}(\delta^{34}S_{FeS_{inorganique-CDT}})$ ) et comparaison avec la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés au sein des produits de corrosion par rapport à la CDT .....	188
Figure V-4 : évolution du fractionnement isotopique moyen du soufre au sein des sulfures produits et des sulfates restants en système fermé lorsque $^{32}SO_4^{2-}$ est réduit 1,024 fois plus vite que $^{34}SO_4^{2-}$ (Thode, 1991b) .....	190
Figure V-5 : hypothèse d'évolution du fractionnement isotopique local du soufre au sein des sulfures de fer formés en système fermé. ....	191
Figure V-6: échantillons du site de Glinet : fractionnements isotopiques du soufre obtenus par nanoSIMS et ToF-SIMS au sein des sulfures de fer par rapport aux sulfates de la solution interstitielle actuelle du site. La flèche bleue représente l'évolution potentielle de la composition isotopique du soufre depuis l'enfouissement des échantillons il y a 400 ans à leur excavation (pointillés rouges). ....	195
Figure V-7 : schéma des différents cas pour lesquels la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés au sein des produits de corrosion par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}S_{FeS-CDT})$ ) n'est pas incluse dans la gamme maximale de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés à partir des ions $S^{2-}$ issus de la dissolution de la pyrite par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}S_{minéraux-CDT}) \pm 10 \text{ ‰}$ ). ....	200
Figure V-8 : exemple d'un cas pour lequel la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés au sein des produits de corrosion par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}S_{FeS-CDT})$ ) s'étend sur moins de 10 ‰ et n'est pas incluse dans la gamme maximale de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés à partir des ions $S^{2-}$ issus de la dissolution de la pyrite par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}S_{minéraux-CDT}) \pm 10 \text{ ‰}$ ). ....	201
Figure V-9 : exemple d'un cas pour lequel la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés au sein des produits de corrosion par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}S_{FeS-CDT})$ ) s'étend sur plus de 10 ‰ et n'est pas incluse dans la gamme maximale de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés à partir des ions $S^{2-}$ issus de la dissolution de la pyrite par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}S_{minéraux-CDT}) \pm 10 \text{ ‰}$ ). ....	202



Figure V-10 : schéma du cas pour lequel la gamme de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés au sein des produits de corrosion par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS-CDT}})$ ) est incluse dans la gamme maximale de fractionnements isotopiques des sulfures de fer formés à partir des ions $\text{S}^{2-}$ issus de la dissolution de la pyrite par rapport à la CDT ( $\Delta(\delta^{34}\text{S}_{\text{minéraux-CDT}}) \pm 10 \text{ ‰}$ ). .....	203
Figure V-11 : méthode de détermination de l'origine des sulfures de fer selon les informations à disposition.....	207
Figure V-12 : image en électrons secondaires obtenue en MEB (15 keV) sur une coupe transverse du clou GL12140 .....	210
Figure V-13 : schéma du mécanisme de formation de sulfures de fer en externe de la couche de produits de corrosion – faciès 1 – Etapes 1 (a), 2 (b) et 3 (c).....	211
Figure V-14 : images en électrons secondaires obtenues en MEB (15 keV) sur une coupe transverse de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter. (a) zone étendue ; (b) zoom sur la zone encadrée en rouge sur (a). .....	213
Figure V-15 : schéma du mécanisme de formation de sulfures de fer en interne de la couche de produits de corrosion – faciès 2.....	215
Figure V-16 : diagrammes de spéciation du fer en fonction : (a) de la concentration en carbonates ( $\text{pH} = 6,7$ ; $\text{Eh} = 0,134 \text{ mV/ESH}$ ) (Saheb-Djahromi, 2010); (b) du pH ( $\text{Eh} = 0,1 \text{ V/ESH}$ ; $[\text{HCO}_3^-] = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) (Leon et al., 2014). .....	217
Figure V-17 : diagramme E-pH du fer en milieu chloruré tracé à $25 \text{ °C}$ ; ( $\text{Cl}^-$ ) = 0,35 et ( $\text{Fe}^{2+}$ ) = $1 \cdot 10^{-2}$ et $1 \cdot 10^{-4}$ en présence de $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ et $\beta\text{-FeOOH}$ ; domaine de stabilité de l'eau compris entre les droites (a) et (b) ; (Chivot, 2004; Kergourlay, 2012; Rémazeilles et al., 2009).....	219
Figure V-18 : schéma de la localisation des sulfures de fer par rapport aux festons dans le cas d'un mécanisme de corrosion galvanique Fe/FeS (a) et de l'échantillon MCO 1202 Canne 3ter (b) .....	221
Figure V-19: schéma de l'impact d'une diminution du potentiel apparent du couple anodique sur le potentiel de corrosion. ....	223
Figure V-20 : schéma général du montage expérimental réalisé pour la synthèse de la mackinawite .....	248
Figure V-21 : spectre Raman du produit obtenu à l'issu de la synthèse de la mackinawite. Les pics obtenus ( $232 \text{ cm}^{-1}$ ; $252 \text{ cm}^{-1}$ ; $310 \text{ cm}^{-1}$ ; $316 \text{ cm}^{-1}$ ; $[330\text{-}375] \text{ cm}^{-1}$ ) sont caractéristiques de la mackinawite partiellement oxydée .....	249
Figure V-22 : schéma général du montage expérimental réalisé pour la synthèse de la greigite .....	250
Figure V-23 : spectre Raman du produit obtenu à l'issu de l'essai de synthèse de greigite. Les pics à $338 \text{ cm}^{-1}$ et à $376 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à la pyrite ; ceux à $219 \text{ cm}^{-1}$ et à $471 \text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques du coufre élémentaire. ....	251
Figure V-24 : micrographies optiques. (a) coupon BCDS1T (3 jours) ; (b) coupon BCDS2T (7 jours) ; (c) coupon BCDS3T (3 semaines) ; (d) coupon BCDS4T-C1 (6 semaines) ; (e) coupon BCDS5T-C1 (14 semaines).....	252
Figure V-25 : observation en électrons secondaires au MEB (15 keV) de la surface du coupon : (a) BCDS3T (3 semaines); (b) spectre EDS associé au point rouge sur (a) ; (c) BCDS4T (6 semaines) ; (d) zoom sur les cristaux observés figure (c) ; (e) spectre EDS associé au point rouge sur (d). ....	253
Figure V-26 : spectre Raman type obtenu en surface du coupon : (a) BCDS1T (3 jours) ; (b) BCDS2T (7 jours) ; (c) BCDS3T (3 semaines) ; (c) BCDS4T (6 semaines).....	254
Figure V-27 : cartographies élémentaires du soufre réalisées en MEB-EDS sur coupe transverse du coupon BCDS1T (3 jours) .....	255

Figure V-28 : cartographies élémentaires du soufre réalisées en MEB-EDS sur coupe transverse du coupon BCDS2T .....	255
Figure V-29 : cartographies élémentaires du soufre réalisées en MEB-EDS sur coupe transverse du coupon .....	255
Figure V-30 : micrographies optiques : (a) coupon BLDS1T (1 mois) ; (b) coupon BLDS2T (2 mois) ; (c) coupon BLDS3T (4 mois) ; (d) coupon BLDS4T (6 mois); (e) coupon BLDS5T (8 mois) ; (f) coupon BLDS6T (10 mois).....	256
Figure V-31 : spectres $\mu$ Raman obtenus : sur toute la surface du coupon BLDS5T (a) ; localement sur le coupon BLDS5T (b) ; sur toute la surface du coupon BLDS6T (c) ; localement sur le coupon BLDS6T (d). .....	257
Figure V-32 : (a) micrographie optique d'une coupe transverse du clou T6F12C13 ; (b) spectre $\mu$ Raman de la zone cerclée en rouge sur (a). .....	259
Figure V-33 : (a) micrographie optique d'une coupe transverse du clou T6F12C13 ; (b) spectre $\mu$ Raman de la zone encadrée en rouge sur (a) ; (c) micrographie optique d'une coupe transverse du clou RH1203 ; (d) spectre $\mu$ Raman du liseré doré pointé par une flèche sur (c). .....	260
Figure V-34 : dérivées premières des spectres de la pyrite, de la mackinawite et de la greigite obtenus au seuil de fer Fe-MVV. ....	262
Figure V-35 : dérivées premières des spectres de la pyrite, de la mackinawite et de la greigite obtenus au seuil de fer S-KLL.....	262
Figure V-36 : dérivées secondes des spectres de la pyrite, de la mackinawite et de la greigite obtenus au seuil de fer S-KLL.....	263
Figure V-37 : schéma de la distribution des intensités en soufre sur une cartographie nanoAuger .....	264

## Table des tableaux

Tableau I-1 : mode de gestion française des déchets radioactifs en fonction de leur niveau de radioactivité (Andra, 2005) .....	11
Tableau II-1: formes cristallines des sulfures de fer (Marchal, 1999) .....	18
Tableau II-2 : mécanismes de corrosion impliquant les BSR .....	28
Tableau III-1 : association souche bactérienne et conditions de culture.....	48
Tableau III-2 : composition des milieux de culture .....	49
Tableau III-3 : tests de croissance .....	50
Tableau III-4 : bilan des durées de vieillissement des coupons BCDSi (I ou T) ce qui signifie Biotique Courte Durée en Solution + i, numéro de l'échéance + Inoculé (I) ou Témoin (T). 53	
Tableau III-5 : bilan des durées de vieillissement des coupons BLDSi (I ou T) ce qui signifie Biotique Longue Durée en Solution + i, numéro de l'échéance + Inoculé ou Témoin.....	57
Tableau III-6 : composition de la solution d'immersion.....	58
Tableau III-7 : bilan des durées de vieillissement des coupons ALDSi ce qui signifie Abiotique Longue Durée en Solution + numéro de l'échéance .....	59
Tableau III-8 : composition chimique de l'eau synthétique en mmol/L.....	61
Tableau III-9 : composition de l'eau synthétique à 25°C de l'essai MCO "Etat de corrosion/Gravimétrie" en mmol/L (Necib et al., 2016) .....	63
Tableau III-10: caractéristiques des sites archéologiques d'où proviennent les échantillons étudiés.....	66
Tableau III-11 : raies Raman associées aux composés soufrés reportés dans la littérature (en gras souligné : les articles dont sont issus les spectres Raman présentés) .....	72
Tableau III-12 : caractéristiques des trois techniques de spectrométrie de masse à ions secondaires mises en oeuvre .....	78
Tableau IV-1 : bilan des phases de sulfures de fer formés sur les systèmes modèles .....	98
Tableau IV-2 : bilan des caractérisations des systèmes réels étudiés : échantillons archéologiques, CBCC et MCO 1202 Canne 3ter. Les phases en gras correspondent aux sulfures de fer.....	121
Tableau IV-3 : facteurs correctifs du QSA obtenus pour la pyrite, la troilite et la greigite selon la campagne d'analyse considérée. ....	127
Tableau IV-4 : valeurs de fractionnement isotopique obtenues selon le facteur correctif du QSA utilisé (pyrite, troilite, greigite ou global). ....	129
Tableau IV-5 : Conditions d'acquisitions employées lors des tests effectués sur l'influence des paramètres d'acquisition sur les valeurs de fractionnements isotopiques obtenues.....	135
Tableau IV-6 : fractionnements isotopiques obtenus sur la PLV en fonction du nombre de pulses pris en compte en $^{32}\text{S}$ et $^{34}\text{S}$ .....	141
Tableau IV-7 : fractionnements isotopiques obtenus sur les zones A, B et C en ToF-SIMS avec une calibration sur la PLV et en nanoSIMS.....	148
Tableau IV-8 : fractionnements isotopiques obtenus sur les zones A, B et C : en ToF-SIMS avec une calibration sur la zone A, B ou C ; en ToF-SIMS en réalisant la moyenne pondérée des valeurs obtenues en calibrant sur 2 des 3 zones étudiées ; et en nanoSIMS.....	150
Tableau IV-9 : fractionnements isotopique du soufre au sein des sulfates par rapport à la V-CDT. ALDS1 - 1 mois ; ALDS2 - 2 mois ; ALDS3 - 4 mois ; ALDS4 - 7 mois ; ALDS5 - 9 mois ; ALDS6 - 11 mois ; BLDS1(T ou I) - 1 mois ; BLDS2(T ou I) - 2 mois ; BLDS3(T ou I) - 4 mois ; BLDS4(T ou I) - 6 mois ; BLDS5(T ou I) - 8 mois ; BLDS6(T ou I) - 10 mois ; BCDS1(T ou I) - 3 jours ; BCDS2(T ou I) - 7 jours ; BCDS3(T ou I) 3 semaines ; BCDS4(T ou I) - 6 semaines ; BCDS5(T ou I) - 14 semaines .....	158

Tableau IV-10 : fractionnements isotopique du soufre au sein des sulfures de fer par rapport aux sulfates de la solution d’immersion : ALDS4 – 7 mois ; ALDS6 – 11 mois ; BCDS3I - 3 semaines ; BLDS1I – 1 mois ; BLDS2I – 2 mois ; BLDS3I – 4 mois ; BLDS4I – 6 mois ; BLDS5I – 8 mois.....	159
Tableau IV-11 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés aux zones 1, 2 et 3 repérées sur l’image optique de la Figure IV-55 (a), par rapport aux sulfates de la solution synthétique .....	161
Tableau IV-12 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés aux pointés repérés en Figure IV-57 par rapport à la CDT .....	162
Tableau IV-13 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer associés aux pointés repérés en Figure IV-57 par rapport aux sulfates de l’eau porale de Bures.....	164
Tableau IV-14 : échantillon T6F12C13, fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport à la référence CDT. P5 et P6 : points localisés dans la zone pyrite (Figure IV-60) ; GM10 et GM20 : points localisés dans la zone de mélange Greigite/Mackinawite (Figure IV-60).....	168
Tableau IV-15 : fractionnements isotopiques des sulfures de fers associées aux zones repérées sur les Figure IV-62, Figure IV-63 et Figure IV-64 par rapport aux sulfates de la solution interstitielle actuelle. ....	171
Tableau V-1 : bilan des caractérisations de sulfures de fer au sein des systèmes réels étudiés : échantillons archéologiques, CBCC et MCO 1202 Canne 3ter. ....	173
Tableau V-2 : fractionnements isotopiques des sulfures de fer par rapport aux sulfates en fonction des échantillons .....	182



## Résumé :

Ce travail de thèse avait pour objectif de développer une méthode basée sur l'étude de la composition isotopique du soufre ( $\delta^{34}\text{S}$ ) permettant de déterminer l'origine, biotique/abiotique, des sulfures de fer au sein des couches de produits de corrosion (CPC). Puis, il s'agissait d'appliquer la méthodologie développée à des systèmes réels afin de déterminer les mécanismes de formation de ces sulfures de fer.

Des méthodes d'analyse isotopique du soufre adaptées aux liserés de sulfures de fer micrométriques observés dans les systèmes réels ont été développées en nanoSIMS et ToF-SIMS. L'étude de sulfures de fer formés en milieu carbonaté anoxique en présence, ou non, d'une souche bactérienne sulfato-réductrice a permis de valider l'emploi de ces méthodes pour la détermination de l'origine des sulfures de fer.

L'application de ces méthodes isotopiques couplées à la caractérisation fine des sulfures de fer dans les systèmes réels a mis en évidence 2 faciès. Le faciès 1 pour lequel les sulfures de fer sont situés en externe de la CPC. Ils résultent de la migration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  produits au niveau du métal jusqu'aux zones riches en ions  $\text{S}^{2-}$  d'origine biotique. Les vitesses de corrosion y sont inférieures à 20  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour les systèmes de laboratoire et à 5  $\mu\text{m}/\text{an}$  pour les objets archéologiques. Et le faciès 2 pour lequel la forte présence de phases conductrices dans la CPC entraîne une délocalisation des électrons, conduisant à la migration des ions  $\text{S}^{2-}$  d'origine biotique vers le métal où ils précipitent sous forme de sulfures de fer. Ce faciès présente de fortes vitesses de corrosion ( $\sim 100 \mu\text{m}/\text{an}$ ) qui seraient dues à l'accumulation de phénomènes de corrosion par les chlorures et de biocorrosion.

Mots clés : fractionnement isotopique ; sulfures de fer ; corrosion anoxique ; biocorrosion ; nanoSIMS ; ToF-SIMS

## **Determination of sulfur isotopic composition for the study of iron sulfides origin, biotic or abiotic, in anoxic corrosion**

### Abstract:

The first goal of this project was to develop a methodology based on the study of the sulfur isotopic composition enabling the determination of iron sulfides origin, biotic or abiotic, within the corrosion products layers (CPL). Then, the aim was to apply this methodology to real corrosion systems in order to determine the mechanisms of iron sulfides formation.

Sulfur isotopic analyses methodologies, adapted to micrometric iron sulfides layers observed in real corrosion systems, were developed in nanoSIMS and ToF-SIMS. The study of iron sulfides formed in anoxic carbonated medium with or without sulphate-reducing bacteria validated the use of these methods for the determination of iron sulfides origin.

The application of these methods coupled with the precise characterization of iron sulfides formed in the real corrosion systems show two kind of corrosion pattern. In pattern 1, the iron sulfides are localized in the external part of the CPL. They result from the  $\text{Fe}^{2+}$  migration from the metal surface to areas rich in biotic  $\text{S}^{2-}$ . In this pattern, corrosion rates are lower than 20  $\mu\text{m}/\text{year}$  for laboratory systems, and lower than 5  $\mu\text{m}/\text{year}$  for archaeological objects. In pattern 2, the large presence of conductive phases in the CPL results in the delocalization of electrons, and so a disequilibrium of the charges at the metal's surface. That leads to the migration of biotic  $\text{S}^{2-}$  in the CPL till the metal where they precipitate in iron sulphides. This pattern shows high corrosion rates ( $\sim 100 \mu\text{m}/\text{an}$ ) that might be resulting from the accumulation of biocorrosion and chloride corrosion mechanisms.

Keywords: isotopic fractionation; iron sulfides; anoxic corrosion; biocorrosion; nanoSIMS; ToF-SIMS