Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement
UMR 7356 - CNRS
Université de La Rochelle

Habilitation à Diriger des Recherches

Proposée par :

Céline REMAZEILLES
Maître de Conférences, section 31
(IUT Génie Biologique)
5 juillet 2018

Corrosion des aciers en milieux naturels : Etude des produits de corrosion ferreux formés en milieux pauvres en oxygène

Membres du jury :

Philippe DILLMANN	Directeur de Recherche, CEA/CNRS
Damien FERON	Directeur de Recherche, CEA
Philippe REFAIT	Professeur, Université de La Rochelle
Véronique ROUCHON	Professeure, Muséum National d'Histoire Naturelle
Christian RUBY	Professeur, Université de Lorraine
Bruno VUILLEMIN	Professeur, Université de Bourgogne

Table des matières

Introduction 8

Première partie : Etude des hydroxysels ferreux, rôle déterminant de l'échantillon archéologique dans le regain d'intérêt de ces composés 11

A- Mise en évidence d'hydroxysels ferreux, études de cas 12

1. Une littérature peu abondante malgré une variété de contextes conduisant à la formation d'hydroxysels ferreux 12

2. Objets archéologiques vieillis en fonds marins 15

a. Barres de fer gallo-romaines 16

b. Une bombe en fonte (18ème s.) 17

3. Objets archéologiques vieillis en sols anoxiques 18

a. Clous vieillis dans un sol gorgé d'eau 18

b. Clous vieillis dans un sol anoxique en environnement littoral 20

B- Etude structurale, cristallographique et thermodynamique 23

1. Synthèse en laboratoire 23

a. Procédé général 23

b. Contraintes analytiques 24

c. Méthodologie pour l'étude thermodynamique 24

2. Le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ 25

a. Optimisation des conditions de synthèse 25

b. Caractérisation 26

c. Détermination de l'enthalpie libre standard de formation 30

d. Diagramme d'équilibre potentiel-pH 31

3. La chukanovite 32

a. Détermination des conditions de synthèse 32

b. Caractérisation 35

c. Détermination de l'enthalpie libre standard de formation 37

d. Diagramme d'équilibre potentiel-pH 39

4. Les hydroxysulfates de fer 41

a. Détermination des conditions de synthèse 41

b. Caractérisation 42

C- Processus d'oxydation des hydroxysels ferreux 46

1. Les procédés d'oxydation 46
a. L'oxydation ménagée 46
b. L'oxydation rapide 47
2. Composés obtenus par oxydation ménagée 47
a. Passage par la rouille verte 47
b. Oxydation sans intervention de la rouille verte 50
3. Composés obtenus par oxydation rapide 52
a. L'akaganéite 53
b. L'oxycarbonate de fer $Fe_2O_2CO_3$ 54
c. La schwertmannite 54

D- Bilan 57

Deuxième partie : Mécanismes de corrosion des aciers en milieux aqueux pauvres en oxygène 58

A- Processus électrochimiques anoxiques de corrosion des matériaux ferreux, le cas des sols 59
1. Influence des espèces inorganiques en milieux naturels 59
a. Hydroxysels ferreux vs $Fe(OH)_2$ 59
b. Hydroxysels ferreux vs rouilles vertes 61
c. Chukanovite vs sidérite 64
2. Le rôle de la cémentite 65
a. Illustration par l'échantillon archéologique 65
b. Siège de la réaction cathodique 66
3. Les hydroxysels ferreux peuvent apparaître à court terme 68

B- Corrosion anoxique des aciers en matrice organique, un caractère biologiquement actif potentiellement exacerbé 70
1. Contexte de l'étude et problématique 70
2. Processus d'évolution des sulfures de fer en conditions anoxiques, illustration à travers l'analyse de bois d'épaves archéologiques 72
a. Les épaves contenant la mackinawite et la greigite 72
b. Les épaves contenant la greigite et la pyrite 73
c. Processus d'évolution de la mackinawite 76
d. Quel impact pour les systèmes composites actuels ? 79

C- Bilan 80

Troisième Partie : Programme scientifique 82

A- Poursuivre et compléter l'existant 82

B- Affiner l'estimation de vitesses de corrosion dans les sols 85

Conclusion générale 90

Références 92

CV détaillé 102

Introduction

La corrosion des alliages ferreux, des aciers et des fontes est un vaste sujet d'étude et de recherches. En dehors de l'aspect élaboration et détermination de propriétés métallurgiques spécifiques, la durabilité est un enjeu majeur dans un contexte industriel très consommateur de ce type de matériaux et aussi très concurrentiel. Les disciplines associées, visant à estimer, contrôler, prédire leur évolution en milieux agressifs, sous contraintes aussi bien naturelles que provoquées, sont extrêmement variées. Mon activité de recherche est, elle, orientée dans une voie qui incite à comprendre les phénomènes et à proposer des mécanismes de dégradation qui mènent du métal à la rouille. On entend par rouille la couche de produits de corrosion recouvrant un alliage ferreux. Les phases qui la constitue sont nombreuses et variées. Or, les produits de corrosion formés de manière primaire c'est-à-dire issus directement de la réaction du métal peuvent aussi, pour diverses raisons, être amenés à se transformer en d'autres produits. Je m'attache donc pareillement à comprendre les mécanismes réactionnels des phases minérales à base de fer, qui peuvent à leur tour mener d'une rouille à une autre. Car il s'agit là d'un système extrêmement complexe, un monde en soi, voire même un écosystème. Non seulement la rouille se forme à partir d'un métal ferreux mais une fois formée elle évolue encore. Le fer natif n'existe pas sur la croûte terrestre. Par conséquent tout matériau issu de la réduction de minerai de fer n'est thermodynamiquement pas stable à l'atmosphère terrestre et aura une tendance naturelle à revenir à une forme oxydée. Seulement le résultat de cette oxydation est la plupart du temps bien loin du minerai initial, tout du moins à l'instant où on l'observe et compte-tenu de notre échelle humaine de temps. Car si on considère que l'état ultime revient finalement, sauf exception, à l'état initial, le processus phénoménologique global reliant ces deux états peut prendre une multitude de voies.

Mon travail de recherche revêt à la fois un caractère appliqué et un caractère fondamental. En même temps, il repose sur une forte activité expérimentale et analytique. Je m'applique à synthétiser les phases minérales, en l'occurrence des constituants de la rouille, que j'étudie et tente de retrouver dans des systèmes naturels, c'est à dire des couches de rouille d'objets vieillis dans des environnements naturels. Quoique variés, les environnements que je privilégie sont les sols, plus ou moins aérés ou gorgés d'eau, les milieux marin, fluvial, lacustre ou tout autre où un objet est immergé, et plus ou moins biologiquement actifs. Mon matériau d'étude peut également varier mais reste centré sur l'alliage ferreux. Il s'agit principalement de l'acier bas carbone. J'ai travaillé plus rarement sur des objets en fonte. J'ai également entamé une étude sur l'association bois-fer. Le caractère composite des assemblages bois-fer est source de phénomènes complexes où la corrosion du fer joue un rôle majeur quant à la dégradation de la matière organique, particulièrement en environnement gorgé d'eau. Malgré des caractéristiques différentes, tous ces milieux sont réunis par un point commun, crucial pour mon champ d'investigation. Il s'agit de milieux pauvres en oxygène dans lesquels la surface du métal peut se retrouver rapidement en conditions anoxiques. En effet l'oxygène qui diffuse depuis l'atmosphère à l'intérieur d'un milieu liquide ou poreux peut être rapidement consommée, soit par diverses réactions chimiques, soit lors de la respiration d'organismes vivants aérobies. D'autre part, l'oxygène piégé au moment de l'enfouissement d'un objet ou d'une structure en acier a pu participer au processus de corrosion, sinon l'amorcer, et se retrouver sous forme d'oxy(hydroxy)des de fer à la surface du métal. De fait, les processus de corrosion d'un acier enfoui ou immergé en milieu pauvre en oxygène deviennent anoxiques au bout d'un certain temps. L'oxygène ne

participe plus aux mécanismes réactionnels, l'oxydant étant alors l'eau ou le proton. De tels mécanismes génèrent des produits de corrosion ferreux, contrairement aux processus aérés qui favorisent la formation de composés ferriques. Or, les produits de corrosion ferreux sont instables une fois remis à l'atmosphère et ont naturellement tendance à s'oxyder dès leur exposition à l'oxygène de l'air. Ceci les rend, d'un point de vue pratique, difficiles à mettre en évidence dans les couches de rouille, compliqués à étudier et explique peut-être finalement le peu de données scientifiques existantes pour certains d'entre eux. Les produits de corrosion ferreux constituent donc le cœur de ma recherche dont l'objectif principal consiste à les synthétiser, les caractériser d'un point de vue structural, spectral, thermodynamique, à les mettre en évidence dans des systèmes naturels et à élucider les mécanismes réactionnels dans lesquels ils sont impliqués que ce soit d'un point de vue acido-basique ou oxydo-réducteur.

A présent ciblée, notons que les contours de ma recherche comportent quelques porosités. Je travaille aussi de manière plus anecdotique sur d'autres supports de travail comme par exemple des alliages cuivreux pour des problématiques de corrosion. Il m'arrive aussi de travailler sur l'étude d'oxy(hydroxy)des de fer dans des contextes autres que la corrosion comme par exemple le contexte géologique. Ceci se fait généralement par le biais de collaborations scientifiques externes au laboratoire. Ces travaux ne seront pas développés dans ce manuscrit car considérés annexes à ma recherche. Toutefois ils y ont leur importance car ils viennent très souvent l'alimenter en résultats et l'enrichir en connaissances.

Ainsi le fer accompagne mes travaux de recherche depuis quasiment le début. Le fer étant le quatrième élément le plus abondant sur la croûte terrestre, à la chimie si complexe qu'elle englobe des champs disciplinaires aussi variés que la physico-chimie inorganique, minérale, la chimie organique, la biochimie, la biologie, la médecine, il est alors peut-être difficile d'y échapper. Dès mon stage de DEA en 1997 j'ai dosé les gaz rares dans la météorite de fer Arlington. J'ai ensuite fait une thèse au LEMMA (Laboratoire d'Etudes des Matériaux en Milieux Agressifs) de l'Université de La Rochelle, soutenue en 2001, dont le sujet consistait à étudier les mécanismes de dégradation des manuscrits anciens par les encres ferrogalliques. J'ai travaillé sur cette même thématique lors de mon contrat post-doctoral en tant qu'ingénieure de recherche au CRCDG (Centre de Recherche sur la Conservation des Documents Graphiques, aujourd'hui Centre de Recherche sur la Conservation) au Muséum National d'Histoire Naturelle à Paris en 2002. Je l'ai abandonnée lors de mon recrutement en tant qu'ATER à l'IUT de La Rochelle au Département Génie Biologique en 2003. Ce recrutement a occasionné une reconversion thématique puisque c'est à ce moment-là que j'ai entamé un nouveau sujet, de retour au LEMMA, centré sur la corrosion des aciers en milieux chlorurés et sur l'étude de l'hydroxychlorure ferreux β-$Fe_2(OH)_3Cl$. S'est alors amorcée l'activité de recherche que je développe depuis mon recrutement en tant que Maître de Conférences en 2005 au LEMMA, devenu le LaSIE (Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement) en 2012, et qui sera largement décrite dans ce manuscrit. Malgré cette rupture dans mon parcours recherche, mon travail de thèse m'a toutefois été immédiatement profitable à cette époque pour construire mes cours. Enseignante en chimie analytique et chimie alimentaire au département Génie Biologique de l'IUT de La Rochelle, la dimension en chimie organique qu'il revêtait m'a permis de m'adapter rapidement à un enseignement centré sur la chimie des molécules, macromolécules et des polymères organiques que l'on retrouve dans les aliments bruts et transformés. Enseignement que je propose encore aujourd'hui à des étudiants inscrits pour le DUT Génie Biologique (option Industries Alimentaires et Biologiques). Aussi, je développe une thématique sur la dégradation des

assemblages composites bois-fer. Celle-ci fait appel à des mécanismes réactionnels extrêmement proches, voire identiques à ceux observés entre le fer de l'encre ferrogallique et la cellulose du papier. Elle fait donc se rejoindre mes travaux de thèse sur la dégradation des macromolécules organiques en présence de fer avec la corrosion des matériaux ferreux sur laquelle je travaille depuis mon recrutement. Je l'aborde donc, sans approfondir sur le matériau bois car je privilégie les phénomènes en relation plus directe avec les objets en acier, avec des connaissances étendues qui me permettent d'avoir une compréhension relativement exhaustive de toute la phénoménologie associée.
Ce manuscrit se décompose en trois parties. La première partie est consacrée aux hydroxysels ferreux, produits de corrosion ferreux proches de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ mais incorporant dans leurs structures des anions provenant de l'environnement. Etudiés de manière peu structurée auparavant, j'en ai fait un sujet de recherche à part entière. Cet approfondissement a été motivé par le fait qu'ils ont été mis en évidence en quantité significative et parfois importante dans les couches de rouille d'échantillons archéologiques. Cela m'a permis de les appréhender à la fois en tant que produit de corrosion naturel et en tant que phase minérale puisque je les synthétise au laboratoire.
La deuxième partie traite des mécanismes de corrosion mis en jeu en milieux pauvres en oxygène et intégrant les hydroxysels ferreux dans les processus. Elle fait appel à des données présentées dans la première partie. Les sulfures de fer sont d'autres produits de corrosion à base de fer(II) qui apparaissent en milieux anoxiques. Quoique largement étudiés avant que je m'y intéresse, je les aborde sous un angle original à travers l'étude de bois archéologiques gorgés d'eau et contaminés par le fer provenant de la corrosion des pièces d'assemblage. La présence de fer et la forte activité microbiologique anaérobie que prévoit une telle réserve organique font de ce type de milieu composite un réacteur très efficace pour la production de sulfures de fer, avec les conséquences néfastes sur le matériau bois que cela suppose. En troisième partie, je proposerai un ensemble de perspectives que j'estime nécessaires ou tout simplement logiques à développer. Entre autres, il s'agirait d'orienter mon travail, basé initialement sur l'utilisation de techniques d'analyses élémentaires et structurales, dans une voix où les techniques électrochimiques prendraient une place importante. Une méthode en particulier me séduit beaucoup, la voltamétrie autour du potentiel d'abandon (appelée VAOCP). Elle permet de déterminer de manière concomitante les vitesses de corrosion et les mécanismes mis en jeu. Ceci permettrait d'intégrer une dimension cinétique à tout l'aspect phénoménologique que j'ai privilégié dans un premier temps.

Première partie : Etude des hydroxysels ferreux, rôle déterminant de l'échantillon archéologique dans le regain d'intérêt de ces composés

Cette première partie est entièrement consacrée à l'étude des hydroxysels ferreux. L'existence de deux d'entre eux a été mise en évidence sur des systèmes de corrosion naturels. Il s'agit de l'hydroxychlorure ferreux β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et de l'hydroxycarbonate ferreux chukanovite de formule $Fe_2(OH)_2CO_3$. Un troisième de type hydroxysulfate ferreux fait l'objet pour l'heure d'une étude au LaSIE à partir du composé de synthèse. Bien que l'existence de ce dernier en tant que produit de corrosion n'ait jamais été démontrée (à ma connaissance il n'a pas été mis en évidence dans une couche de rouille), il existe en tant que phase minérale synthétisable en laboratoire. Les sulfates, comme les carbonates et les chlorures, sont des anions abondants dans la nature. Dans une logique de structuration de l'étude menée sur les hydroxysels ferreux, et à l'instar de celle menée précédemment sur les rouilles vertes (hydroxysels ferreux-ferriques), s'intéresser à ces trois anions est une évidence.
D'un point de vue général, les hydroxysels ferreux ont pour formule $\mathbf{Fe_x(OH)_{(2x-n)}A}$ où A représente l'anion A^{n-}. Ils résultent principalement d'un processus de corrosion anoxique. Toutefois les mécanismes décrits dans la littérature académique comme se produisant en absence d'oxygène ne mentionnent que la formation de l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$. Les hydroxysels ferreux sont absents de tout formalisme et de toute conceptualisation des processus de corrosion, tels qu'on les enseigne encore à l'heure actuelle. La formation de l'hydroxyde ferreux est admise mais son domaine de prédominance représenté dans les diagrammes potentiel-pH est très restreint (Chivot, 2004). D'ailleurs, les pH en milieux naturels sont rarement favorables à sa stabilité. La présence d'anions comme les chlorures, carbonates, sulfates va favoriser, au-delà d'une certaine teneur, la formation d'hydroxysels ferreux (voire ferreux-ferriques comme les rouilles vertes). De plus si on intègre la dimension biologique au phénomène de corrosion, nous serons alors en présence de sulfures de fer. La formation de $Fe(OH)_2$ s'avère au final peu représentative de ce qui se passe en milieux naturels. Il est donc primordial d'approfondir nos connaissances sur les phases autres que celle-ci. Or la littérature s'est avérée être une base de travail très peu consistante sur le sujet.

A- Mise en évidence d'hydroxysels ferreux, études de cas

Cette partie vise à démontrer que les hydroxysels ferreux sont des produits de corrosion relativement courants dès lors que la corrosion des aciers a lieu en environnements pauvres en oxygène. Elle repose sur une revue bibliographique remontant le plus loin possible dans le temps et plusieurs études de cas réalisées sur des objets archéologiques.

1. Une littérature peu abondante malgré une variété de contextes conduisant à la formation d'hydroxysels ferreux

Ce paragraphe présente une synthèse bibliographique antérieure à 2009. C'est en effet à partir de cette année-là que nous avons commencé à publier les résultats émanant notamment de programmes de recherche, à raison parfois de plusieurs articles par an. Certes la littérature s'est considérablement enrichie depuis. Mais nos articles y sont désormais quasi-systématiquement cités et constituent une référence en termes d'identification, de caractérisation ou de ressources à caractère thermodynamique dès lors que la chukanovite ou le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ sont mis en évidence dans des systèmes de corrosion.
En tant que composés exclusivement ferreux, les hydroxysels ferreux sont particulièrement réactifs à l'air car sensibles à l'action de l'oxygène. C'est probablement la principale raison pour laquelle ils sont longtemps passés presque inaperçus. Pourtant ils sont connus au moins depuis les années 1930 grâce aux travaux de Walter Feitknecht, professeur de chimie inorganique, chimie générale, chimie physique à l'Université de Berne (Suisse). Ses travaux ont été la source d'inspiration de chercheurs considérés aujourd'hui comme des références sur les composés du fer. Ils ont en effet été largement repris par Mackay, Misawa, Schwertmann et bien d'autres. Et paradoxalement, c'est le composé pour lequel on a le moins d'informations qui relève de la littérature la plus ancienne. Un « sulfate de fer(II) basique » est évoqué dans un article dès 1933 avec la proposition d'une formule de type $FeSO_4$,$3Fe(OH)_2$, soit $Fe_4(OH)_6SO_4$ (Feitknecht, 1933). Cet article traite au départ des hydroxysels de zinc et le composé ferreux n'est évoqué que par analogie avec l'hydroxysulfate de zinc $ZnSO_4$,$3Zn(OH)_2$. Par la suite le « chlorure de fer basique », noté $3Fe(OH)_2$,$FeCl_2$ (soit $Fe_2(OH)_3Cl$) est mentionné dans un article de 1950 (Feitknecht et Keller, 1950) reprenant des travaux de la thèse de Keller, soutenue en 1948 et qui semble constituer le point de départ à l'étude des rouilles vertes et de l'hydroxychlorure ferreux (Keller, 1948). Ce dernier est considéré comme précurseur d'un produit d'oxydation vert foncé, qui s'avère être la rouille verte chlorurée. Il est supposé se former par précipitation incomplète d'une solution de $FeCl_2$ avec NaOH et aurait la même structure que l'hydroxychlorure de cuivre(II) γ-$Cu_2(OH)_3Cl$, soit la paratacamite. L'hydroxychlorure ferreux a fait plus tard l'objet d'une étude structurale plus poussée qui a amené à mettre en évidence l'existence de deux composés de même formule $Fe_2(OH)_3Cl$ mais de structures cristallographiques différentes : α (hexagonal de type C6) et β (hexagonal-rhomboédrique de type β-$Co_2(OH)_3Cl$ et appartenant au groupe de la paratacamite) dont les modes opératoires de synthèse ont été également proposés (Oswald et Feitknecht, 1964). Enfin c'est le « carbonate de fer basique » noté « $Fe(OH)_2$,$FeCO_3$ », soit $Fe_2(OH)_2CO_3$ qui est prédit, sans avoir été synthétisé, dans un article de Stumm et Lee dédié à la chimie du fer en solution aqueuse et datant de 1960 (Stumm et Lee, 1960). En somme, ces premiers travaux relatifs aux hydroxysels ferreux

reposent soit sur des concepts de chimie théorique, soit sur des expériences effectuées à partir de phases de synthèse. Le système d'étude reste à cette époque dans un contexte de laboratoire.
Par la suite les hydroxysels ferreux ont longtemps été mis de côté au profit des rouilles vertes qui ont suscité alors un énorme engouement comme en témoignent l'article de Mc Gill et al., paru dans Nature en 1976, puis toutes les parutions entre autres de Génin et Refait dans les années 1990-2000. Entretemps, la littérature traitant des hydroxysels ferreux a été peu abondante, mis à part quelques articles dans lesquels ils sont cités ça et là, parmi d'autres composés, dans différents contextes, et encore lorsqu'ils ont été correctement identifiés. Mais ils n'ont plus jamais fait l'objet d'une étude spécifique. Comme en témoignent les articles de Misawa et al. (1969) et de Beaudouin et al. (1997), les spectres infrarouges obtenus par ces auteurs sur leurs échantillons respectifs ont été interprétés comme correspondant à la rouille verte alors qu'il s'agit dans les deux cas du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$. Ces interprétations erronnées reflètent clairement un manque de données de références.
Parmi les articles parus entre la moitié des années 1960 et 2009, deux en particulier ont été fondateurs pour ma recherche et continuent encore à la jalonner. Il s'agit tout d'abord de l'article de Refait et Génin datant de 1997. Associé à l'étude des rouilles vertes chlorurées, le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ a été caractérisé par spectroscopie Mössbauer. Sa réactivité en solution aqueuse aérée a été comprise. De fait, son caractère précurseur aux rouilles vertes a été confirmé de même que son caractère précurseur à l'akaganéite, voire à la goethite. Par ailleurs une enthalpie libre de formation a été déterminée (ΔG_0^f(β-$Fe_2(OH)_3Cl$) = -926 ± 6 kJ.mol^{-1}). Enfin, le mode opératoire de synthèse de l'hydroxychlorure ferreux, basé sur le jeu de deux rapports de concentrations R = $[Fe^{2+}]/[OH^-]$ et R' = $[Cl^-]/[OH^-]$, a été largement repris pour être transposé aux autres hydroxysels ferreux. Les modes opératoires appliqués pour la synthèse de l'hydroxycarbonate et de l'hydroxysulfate ferreux sont en effet basés sur le même rapport R et sur les rapports R' = $[CO_3^{2-}]/[OH^-]$ ou R' = $[SO_4^{2-}]/[OH^-]$. Cette démarche sera détaillée dans la suite du manuscrit. L'autre article crucial pour mes travaux concerne l'hydroxycarbonate ferreux chukanovite ($Fe_2(OH)_2CO_3$). Notons au passage que le nom de chukanovite a été approuvé par l'association internationale de minéralogie (IMA) en 2005 et répertorié sous le n° 2005-039 (cf. liste officielle des minéraux approuvés par l'IMA sur : http://nrmima.nrm.se//imalist.htm). Toutefois cette phase a été mise au jour bien plus tôt. L'article d'Erdös et Altorfer datant de 1976 est en fait le premier article resituant un hydroxysel ferreux dans un contexte de corrosion. Basé cette fois sur des données analytiques obtenues à partir de l'étude d'un système naturel, ces auteurs ont identifié un « carbonate de fer basique », associé à la sidérite ($FeCO_3$) dans la couche de rouille d'un échangeur d'eau chaude. L'analyse chimique a donné un composé de formule $Fe^{2+}_{1,8}Fe^{3+}_{0,2}(OH)_{2,2}CO_3$ résumée en $Fe_2(OH)_2CO_3$. Cet article repose sur des analyses chimiques, de diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge. Le spectre infrarouge publié dans cet article a été particulièrement utile car j'utilise abondamment cette méthode. Enfin des tests de thermogravimétrie sur cet hydroxycarbonate ferreux ont mis en évidence l'existence d'un composé issu de son oxydation. Composé que nous avons obtenu, nous aussi, mais de manière différente. Il s'agit de l'oxycarbonate (ferrique) $Fe_2O_2CO_3$.
L'article de Pekov et al. (2007) situe en apparence la chukanovite dans un contexte minéralogique. Toutefois il s'agit en fait d'un produit de corrosion de la météorite de fer Dronino, découverte en Russie en 2000. Les contextes dans lesquels les hydroxysels ferreux sont signalés sont plutôt variés mais c'est principalement en lien avec l'oxydation

d'un substrat ferreux (corrosion) qu'ils sont mis en évidence. Ghosh et al. (1966) ont évoqué l'éventualité de la précipitation de chukanovite à partir de fer dissous dans des eaux souterraines ferrugineuse sauf qu'ils ont repris mot pour mot les travaux de Stumm et Lee (1960) qui ne sont basés que sur des considérations théoriques. En revanche, dans les barrières perméables réactives utilisant des granulés de fer « à valence zéro » comme principe actif pour le traitement des contaminants dans les eaux souterraines, les conditions semblent réunies pour la précipitation de la chukanovite. Le pH peut monter jusqu'à 9 – 10 et plus, et les conditions au sein de ces barrières sont volontairement réductrices (Réseau SNOWMAN, Fondation SKB, 2014). Cette technologie a été mise en place à la fin des années 1980 aux Etats Unis et au Canada et le suivi de ces barrières est assuré à l'aide de carottages dans lesquels la chukanovite a effectivement été détectée (Paul et al., 2003 ; Kamolpornwijit et al., 2004 ; Kohn et al., 2005). Les conduites d'eaux sont aussi des lieux de développement de la chukanovite, en particulier pour le transport de l'eau chaude. Rappelons que la chukanovite a été détectée par Erdös et Altorfer dans un échangeur d'eau chaude. Elle a aussi été identifiée par Peev et al. (2001) dans un système de refroidissement. Le confinement et les fortes températures se retrouvent aussi dans la problématique de la corrosion par le CO_2. Ce phénomène est bien connu dans le domaine du transport de gaz et d'hydrocarbures, notamment à cause de la présence d'une armature de fils d'acier dans l'annulaire des conduites pétrolières flexibles. Les fluides transportés sont généralement des mélanges de liquides et de gaz sous pression. De la vapeur d'eau, du CO_2 (parfois mélangés avec du H_2S) sont présents et peuvent s'introduire par perméabilité au travers de la gaine interne des flexibles jusque dans l'espace annulaire (Ramita, 2007). Du fait d'un tel confinement et d'un milieu devenu aqueux, de fortes pressions partielles en CO_2 peuvent être atteintes ainsi que de fortes températures. Les enjeux étant colossaux, la corrosion par le CO_2 fait l'objet de nombreux travaux de recherche et bon nombre d'expériences de laboratoire ont amené à la formation de chukanovite, comme illustré par l'article d'Al-Hassan et al., dès 1998.

Au début des années 2000 émerge une thématique de recherche qui mobilise aujourd'hui beaucoup de chercheurs et dans laquelle se sont inscrits mes premiers travaux, dès mon recrutement sur un poste d'ATER au LEMMA. Le stockage des déchets radioactifs est à l'heure actuelle une problématique majeure et une des stratégies de recherche adoptée en France repose sur l'étude d'analogues archéologiques. Ceux-ci sont considérés comme les systèmes naturels les plus à même de prédire l'évolution des matériaux envisagés pour accueillir ces déchets et destinés à être enterrés durant plusieurs milliers d'années (David, 2001). L'analyse d'objets archéologiques ferreux et la compréhension des mécanismes de corrosion associés ont alors amené les hydroxysels ferreux au cœur des investigations. Le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ a été identifié dans des couches de rouilles de clous archéologiques extraits de sols anoxiques (Reguer, 2005; Reguer et al., 2005 ; Reguer et al., 2007). J'ai été amenée à être associée à l'étude approfondie de ce composé en rapport aux supports archéologiques dès 2006. Or la chukanovite a également été largement détectée dans les couches de rouilles d'objets archéologiques ferreux extraits de sols anoxiques. Pour la première fois, les deux composés étaient détectés simultanément sur un même type de supports et parfois sur un même échantillon. On prenait alors conscience que les hydroxysels ferreux étaient loin d'être marginaux et qu'une recherche fondamentale structurée, spécialement ciblée, devenait incontournable, d'autant plus que beaucoup de données structurales, analytiques et thermodynamiques manquaient encore. Cette période étant synchrone avec mon recrutement au poste de Maître de Conférences à l'Université de La Rochelle, ma recherche s'est orientée dans cette voie. Le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ étant chloruré, on peut supposer qu'il est présent sur les objets issus du milieu

marin mais l'étude des objets archéologiques n'a pu s'appuyer que sur une bibliographie très pauvre rapportée à ce contexte, souvent approximative car ancienne (Gilbert et Seeley, 1981) voire obsolète (ex : l'oxychlorure FeOCl (North et Pearson, 1978)). Le seul article relatant l'existence de cette phase sur un support exposé au milieu marin est une étude de cas datant de 2006. Poupard et al. (2006) ont détecté le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ dans l'armature d'un pilier en béton resté pendant 40 ans dans une zone de marnage.
Enfin il existe l'hibbingite. Troisième hydroxychlorure ferreux connu, de formule γ-$Fe_2(OH)_3Cl$, ce composé a été étudié dans un contexte géologique. Son nom minéralogique a été approuvé par l'IMA en 1991 sous le n° 1991-036 suite à sa découverte dans des carottes prélevées dans le Complexe de Duluth (Minnesota, USA) (Dahlbert et Saini-Eidukat, 1991). Présent dans des roches riches en magnésium et en fer, ce composé semble remplir des veines et s'associer à la kempite ($Mn_2(OH)_3Cl$), la serpentinite et l'olivine ($(Mg,Fe)_2SiO_4$) (Saini-Eidukat et al., 1994 ; Saini-Eidukat et al., 1998 ; Cawthorn et al., 2009). Cependant la littérature relative à l'hibbingite est aussi relativement pauvre. Mis à part quelques données minéralogiques et des analyses chimiques, il existe peu de résultats analytiques. Les spectres Raman et dans le moyen infrarouge ne sont pas établis. En outre, on peut suspecter dans certaines publications une confusion entre l'hibbingite et le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ (Buchwald et Koch, 1995 ; Buchwald, 2005). Il est par conséquent difficile d'évaluer, concernant l'hibbingite, ce qui peut être exploité ou transposé à une problématique corrosion.
Ce tour d'horizon démontre que les hydroxysels ferreux se retrouvent dans divers contextes où on assiste à l'oxydation de substrats ferreux. On peut donc être surpris de la méconnaissance de ces composés dans le monde de la corrosion. Toutefois ces contextes ont des points communs, à savoir un environnement aqueux pauvre en oxygène dont le caractère réducteur favorise la formation de produits de corrosion à base de Fe(II). L'extraction d'un objet ferreux de son milieu d'origine pauvre en oxygène et sa mise au contact de l'atmosphère a rapidement pour conséquence une oxydation et donc une transformation complète et irréversible des hydroxysels de Fe(II) initialement présents. Il se peut alors que ces composés aient été présents dans de nombreux systèmes naturels analysés auparavant, pour lesquels les résultats n'ont montré au final que la conséquence de leur oxydation, à savoir des composés ferriques ou de la magnétite. Notons aussi qu'avant le début des années 2000 les moyens analytiques n'étaient pas aussi performants que ceux dont nous disposons aujourd'hui. Les progrès technologiques, notamment en micro-analyses, dont ont bénéficié les techniques d'analyses physico-chimiques, ont rendu des méthodes comme les spectroscopies Raman et IRTF plus attractives et plus accessibles aux laboratoires. Les hydroxysels ferreux sont désormais plus aisés à mettre en évidence. Il reste que la conservation de ces composés garantissant leur maintien dans les couches de rouille et leur présence lors des analyses, malgré un délai parfois important entre la mise au jour des échantillons et leur étude, joue un rôle déterminant. Cela nécessite une attention toute particulière et un maintien rigoureux de la « chaîne de l'anoxie ».

2. Objets archéologiques vieillis en fonds marins

Il semblait admis que l'akaganéite (β-FeOOH) était le principal produit de corrosion chloruré apparaissant sur les matériaux ferreux exposés à un environnement marin. Cette phase était également associée au phénomène de reprise de corrosion, régulièrement rencontré par les restaurateurs d'objets du patrimoine. Mais au sein de cette profession, la présence d'akaganéite dans les couches de rouilles des objets *in situ* faisait polémique.

En effet les témoignages étaient unanimes sur le fait que les traitements de déchloruration étaient plus rapides et plus efficaces sur les objets fraîchement extraits plutôt que sur ceux qui avaient séjourné un temps à l'air. Cela pressentait une différence fondamentale entre l'état de la couche de rouille *in* et *ex situ*.
Ce paragraphe décrit les couches de corrosion d'objets archéologiques ayant vieilli au fond de la mer. Le soin a été pris d'empêcher au mieux une exposition à l'air entre la mise au jour et l'analyse en laboratoire afin de limiter l'apport d'oxygène qui aurait pour conséquence de transformer irréversiblement la couche de rouille. Afin d'étudier la couche de rouille de manière approfondie sur toute son épaisseur, les échantillons sont analysés en coupe transverse.

a. Barres de fer gallo-romaines

Les couches de rouille de barres de fer archéologiques ont été étudiées dans le cadre du Programme National de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel (PNRCC) ODéFA (Optimisation de la Déchloruration des Ferreux Archéologiques) coordonné par le laboratoire Arc'Antique et financé par le Ministère de la Culture et de la Communication (2006-2008). Ce programme visait à mieux connaître l'effet des bains alcalins, utilisés pour la déchloruration, sur la composition de la couche de rouille d'objets archéologiques ferreux afin d'optimiser les paramètres à appliquer lors des campagnes de traitements. La provenance et la métallurgie de ces barres gallo romaines en acier bas carbone, qui étaient en fait des demi-produits, ont été largement étudiées. Elles ont été extraites d'épaves échouées au large des Saintes Maries de la Mer et sont datées du 1er s. av. J.-C. au 1er s. ap. J.-C. (Long et Illouze, 2004 ; Cousture et al., 2006 ; Pagès, 2008). La figure 1 montre les résultats de l'analyse de la couche de corrosion d'une barre n'ayant subi aucun traitement (Rémazeilles et al., 2009). L'intérêt était d'en déterminer la composition, telle qu'elle était censée être *in situ*. La couche de corrosion est relativement fine. Elle n'atteint pas le millimètre sur tout le pourtour de la barre. Ce faciès est assez représentatif car il a été rare d'observer une couche épaisse de plusieurs millimètres sur les différentes barres étudiées durant le projet. Cette couche se compose de deux sous-couches délimitées par le pointillé sur la micrographie MEB de la figure 1c: (i) une couche externe, hétérogène et poreuse mélange produits de corrosion, concrétions calcaires et sédiments et (ii) une couche interne dense et très adhérente au métal dont la composition semble plus homogène. En fait cette couche interne est un mélange de β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et de cémentite. A part quelques inclusions siliceuses ou de wüstite (FeO) rattrapées par la corrosion, rien d'autre ne compose cette couche. L'akaganéite a été détectée dans la couche externe. Elle peut résulter de l'oxydation du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ soit *in situ*, soit après la mise au jour, durant le transport ou l'échantillonnage. Il reste qu'au regard de l'épaisseur de la couche de corrosion et en rapportant cela sur tout le pourtour de la barre, on peut affirmer qu'après 2000 ans au fond de la mer le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ est le produit de corrosion majoritaire, et non l'akaganéite.

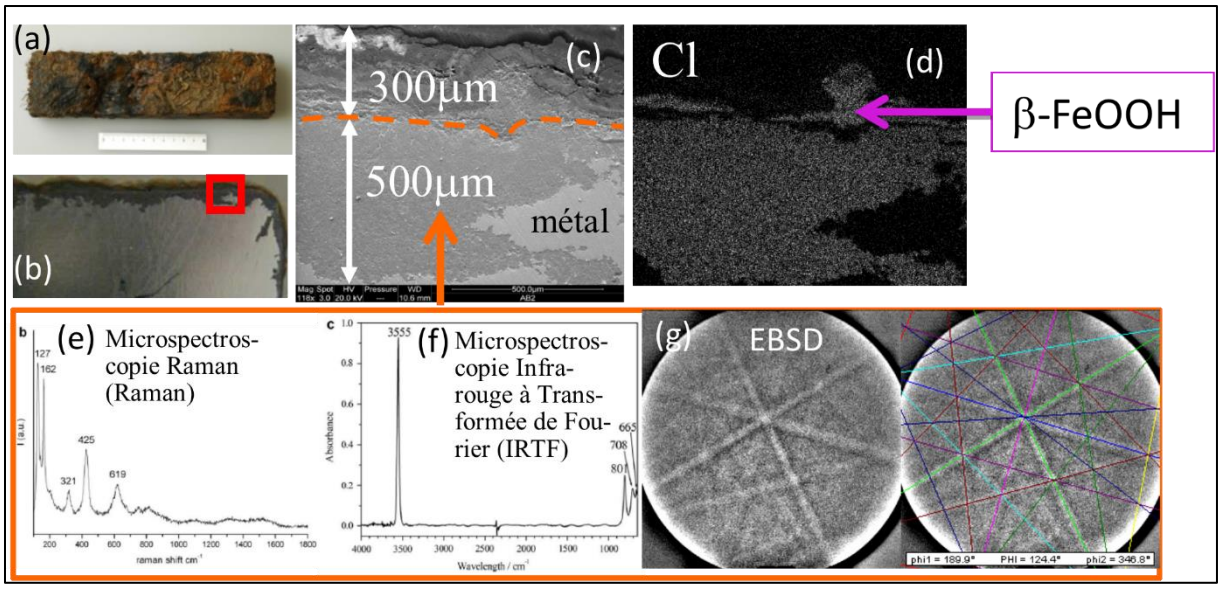


Figure 1 : Couche de rouille d'une barre de fer archéologique gallo-romaine étudiée en section transverse (a) photographie de la barre, (b) section transverse en lumière naturelle, (c) micrographie MEB en contraste chimique de la zone délimitée par le carré rouge, (d) cartographie du chlore, (e) spectre Raman du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$, (f) spectre infrarouge du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et (g) lignes de Kikushi (EBSD) du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ obtenus dans la couche interne de corrosion. La ligne en pointillés de l'image (c) délimite la couche externe et la couche interne de corrosion.

b. *Une bombe en fonte (18ème s.)*

La figure 2 montre les résultats de l'analyse de la couche de rouille d'une bombe en fonte, mise au jour lors de la campagne de fouille du vaisseau *Le Héros* (1752-1759) menée par le DRASSM (Département des Recherches Archéologiques Subaquatiques et Sous-Marines) en 2010 au large du Croisic. Des échantillons, découpés et enrobés dans de la résine, ont été fournis par Arc'Antique. La bombe est creuse par conséquent deux couches de corrosion se trouvent de part et d'autre du métal. Ces deux couches sont schématiquement assez semblables : (i) une couche brune en externe comprend des oxyhydroxydes de fer, des concrétions calcaires et du sédiment, (ii) une couche interne épaisse (env. 5 mm), en contact avec le métal, semble montrer 2 nuances de gris en lumière naturelle (figure 2b) supposant deux compositions différentes. Ces deux sous-couches sont séparées par les pointillés orange sur la figure 2b et 2c : (i) la sous-couche en contact avec la couche externe sera appelée interne-a, la sous-couche sous-jacente, directement en contact avec le métal sera appelée interne-b. Deux niveaux de gris se retrouvent aussi en microscopie électronique à balayage (figure 2c). La sous-couche interne-b est plus claire en analyse chimique signifiant que les éléments qui composent les produits de corrosion sont globalement plus lourds que ceux présents dans la sous-couche interne-a. L'observation au microscope électronique à balayage révèle également un réseau très dense de lamelles de graphite en noir. L'analyse chimique et structurale des produits de corrosion présents dans la couche interne montre qu'il s'agit de magnétite pour la sous-couche interne-a et de β-$Fe_2(OH)_3Cl$ dans la sous-couche interne-b (figures 2d et 2f). L'épaisseur de la sous-couche interne-b dans laquelle est réparti le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ est d'environ 3 mm ce qui, ramené à l'objet entier, implique que pour cette bombe restée 250 ans au fond de l'océan Atlantique la phase β-$Fe_2(OH)_3Cl$ est

le produit de corrosion majoritaire. Et comme les barres de fer mentionnées précédemment, l'akaganéite est totalement absente en interne.

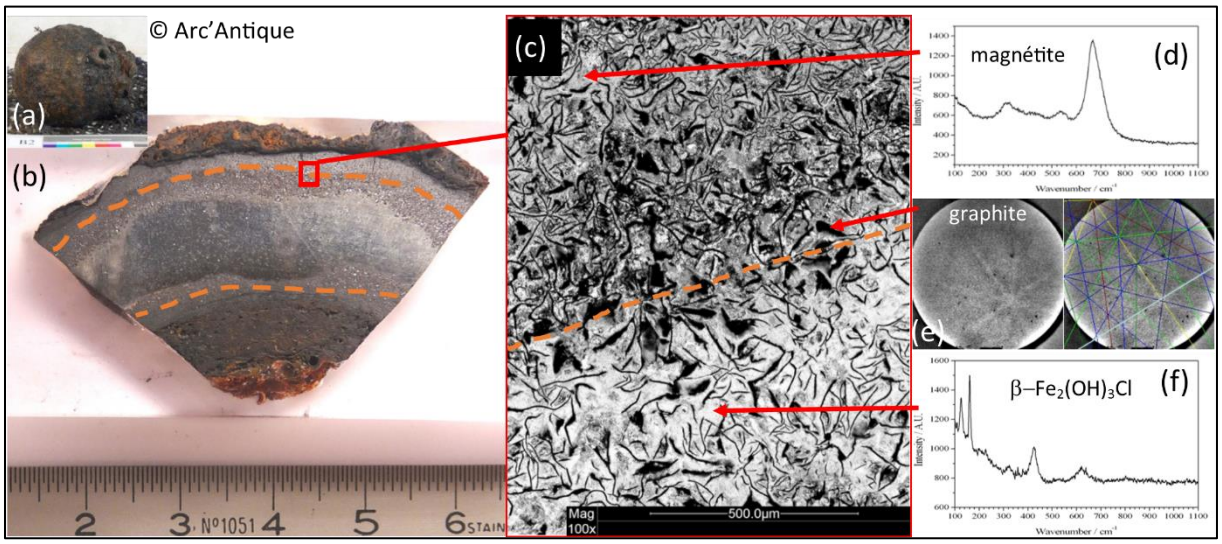


Figure 2 : Couche de rouille d'une bombe en fonte archéologique (18ème s.) étudiée en section transverse (a) photographie de la bombe, (b) section transverse en lumière naturelle, (c) micrographie MEB en contraste chimique de la zone délimitée par le rectangle rouge, (d) spectre Raman, (e) EBSD-lignes de Kikushi, (g) spectre Raman obtenus dans la couche interne de corrosion. Les lignes en pointillés des images (b) et (c) délimitent deux sous-couches dans la couche interne de corrosion.

3. Objets archéologiques vieillis en sols anoxiques

C'est dans la couche de rouille de clous archéologiques en fer ayant vieilli dans un sol anoxique que le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ a été identifié avec certitude la première fois (Reguer, 2005). Il était présent de manière très localisée dans la couche interne et se trouvait en contact direct avec le métal. Mais surtout il était, dans ce contexte environnemental, largement minoritaire comparé à la sidérite ($FeCO_3$). Les composés carbonatés constituent en effet, dans le cas d'échantillons archéologiques vieillis en sols anoxiques, l'essentiel de la couche de corrosion et de la gangue entourant le reste de noyau métallique.

a. Clous vieillis dans un sol gorgé d'eau

J'ai été amenée à analyser quelques clous en fer provenant du site archéologique de Glinet (Seine Maritime, 16ème s.) dans le cadre du projet ANR ARCOR (2006-2009) piloté par le Laboratoire Pierre Süe (aujourd'hui Laboratoire « Archéomatériaux et Prévision de l'Altération »). La morphologie générale de la couche de rouille avait été précédemment décrite suite à l'analyse de nombreux clous extraits du même site (Neff, 2003 ; Neff et al., 2005). De là avait été établi une terminologie que j'appliquerai par la suite et transposerai à des échantillons provenant d'autres sites: (i) la « couche de produits denses » ou CPD correspond à la couche de corrosion interne adhérente au métal, (ii) le « milieu transformé » ou MT correspond à la couche de corrosion externe poreuse en contact avec

le milieu extérieur et contenant des éléments provenant de ce milieu (grains de sable ou autres).
Ici aussi le soin a été pris d'empêcher la couche de corrosion d'être exposée à l'air entre la mise au jour et l'analyse. Les clous ont été prélevés en motte et mis au congélateur (-80°C) dès réception au laboratoire, jusqu'à leur analyse. La figure 3 montre la section de deux clous provenant du site archéologique de Glinet ainsi que les micrographies réalisées au microscope électronique à balayage en contraste chimique d'une zone de la couche de produits denses. La micrographie du clou 0754 (figure 3a) montre un contraste chimique avec deux niveaux de gris avec le métal en blanc. L'analyse en microspectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier a clairement distingué deux composés différents, la sidérite correspondant à la nuance de couleur gris foncé et la chukanovite correspondant à la nuance gris clair. La micrographie de la CPD du clou 0752 (figure 3b) montre en revanche trois niveaux de gris. L'analyse en microspectroscopie Raman a permis d'identifier la chukanovite et la sidérite autour du reste métallique mais on note également la présence localement de l'hydroxychlorure β-$Fe_2(OH)_3Cl$. Cette configuration est caractéristique de la CPD de l'ensemble des clous de Glinés analysés (Reguer, 2005 ; Saheb, 2010 ; Rémazeilles et Refait, 2009 ; Rémazeilles et al., 2010). La chukanovite et la sidérite sont toujours associées, quoique parfois la sidérite est présente seule. La chukanovite est toujours directement en contact avec le métal. La sidérite reste toutefois le produit de corrosion majoritaire de cette CPD. Le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ est présent très localement et toujours, lui aussi, en contact avec le métal.
La sidérite est aussi largement présente dans le milieu transformé, comme le montre la figure 4. Souvent bordé d'une couche de magnétite, le MT est essentiellement de nature carbonatée. La figure 4 montre la section d'un autre clou pour lequel le MT se compose essentiellement de sidérite et de carbonate de calcium. Les cartographies élémentaires du fer et du calcium montrent qu'ils sont le négatif l'un de l'autre. La sidérite et la calcite ($CaCO_3$) sont isomorphes (rhomboédriques), le fer et le calcium peuvent se substituer l'un l'autre.
En résumé, dans le cas des clous de Glinet, la couche de produits de corrosion est marquée par la présence conjointe de deux composés carbonatés et ferreux, la sidérite et la chukanovite. Si cette dernière est observée en moindre quantité par rapport à la sidérite, sa présence est récurrente dans la CPD donc peut être considérée comme représentative du mécanisme de corrosion mis en jeu. Ce mécanisme est accompagné d'un phénomène plus local impliquant les chlorures, comme l'atteste la présence restreinte et localisée du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$. De plus, les deux hydroxysels ferreux, chukanovite et β-$Fe_2(OH)_3Cl$ ne sont présents que dans la CPD.
Cela amène à un certain nombre de questions quand à cette coexistence. Quelles conditions environnementales amènent à cette configuration, à la formation préférentielle d'un composé ou d'un autre ? Existe-t-il un équilibre thermodynamique entre la chukanovite et la sidérite? Est-ce propre au site de Glinet? Notons toutefois que dans toutes les études menées sur des problématiques corrosion à partir de systèmes naturels ou de laboratoire et amenant à la formation de chukanovite, la sidérite est toujours présente. A l'inverse, dans certains cas la sidérite a pu être observée seule (en tous cas la chukanovite n'est pas mentionnée).

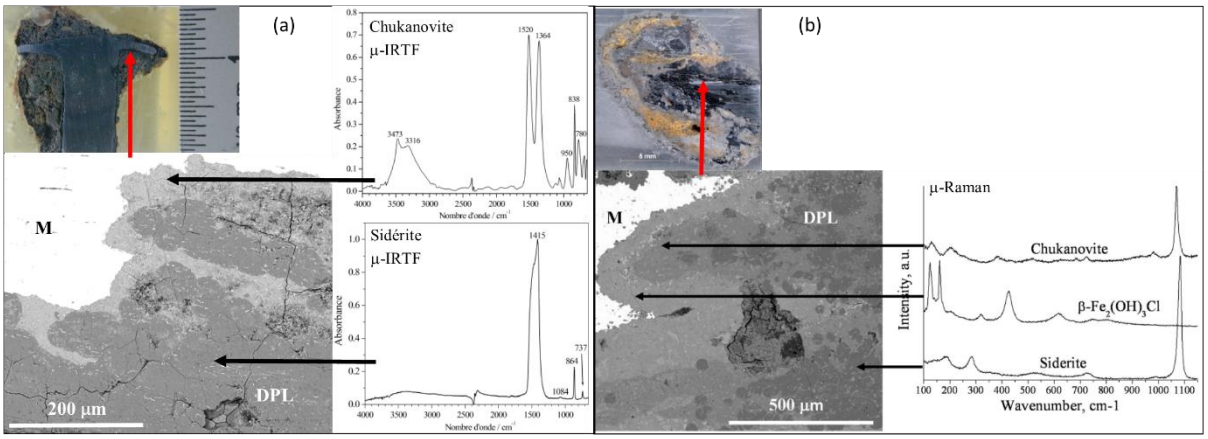


Figure 3 : Analyse de la couche de produits denses (CPD) de deux clous archéologiques en fer du 16ème s., extraits d'un sol gorgé d'eau (site de Glinet), analysés en section transverse. (a)=clou 0754 analysé en microspectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier. (b)=clou 0752 analysé en microspectroscopie Raman. M=métal.

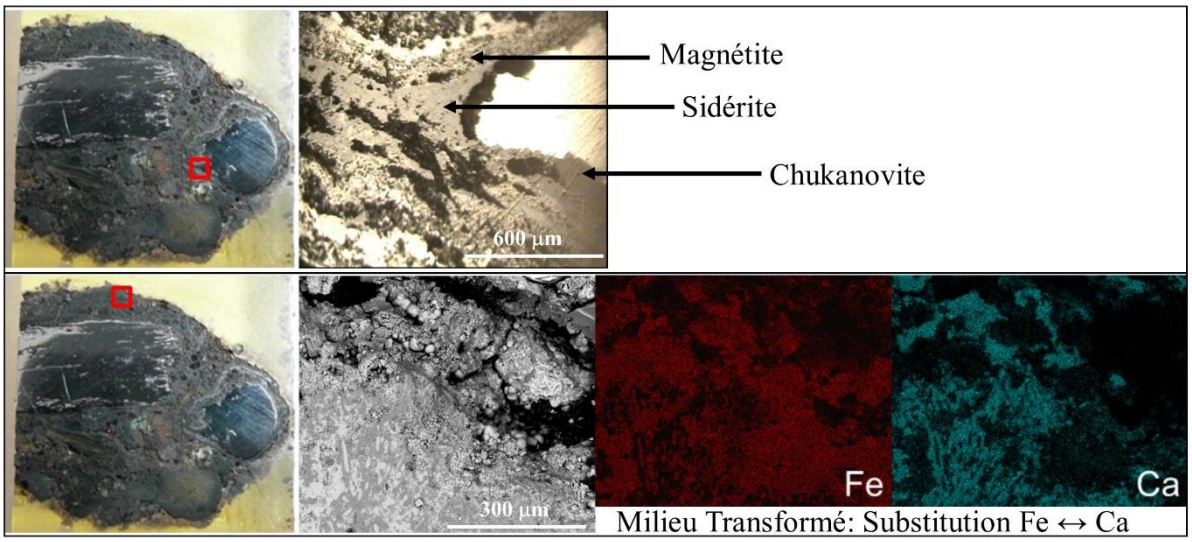


Figure 4 : Clou archéologique en fer du 16ème s., extrait d'un sol gorgé d'eau (site de Glinet), analysé en section transverse. Ligne du haut, analyse de la couche de produit dense (CPD). Ligne du bas, analyse du milieu transformé (MT).

b. *Clous vieillis dans un sol anoxique en environnement littoral*

Ce cas traite d'un ensemble de clous datant de l'Antiquité, fourni par l'association Archéaunis et extraits d'un site de fouille dans une propriété privée au Port du Loiron, dans la commune d'Angoulins. Cette commune se situe sur la côte atlantique en Charente-Maritime au sud de la Rochelle. Afin de protéger les clous de l'atmosphère entre la mise au jour et l'analyse, ils ont été conservés dans un flacon rempli d'hexane et fermé hermétiquement.

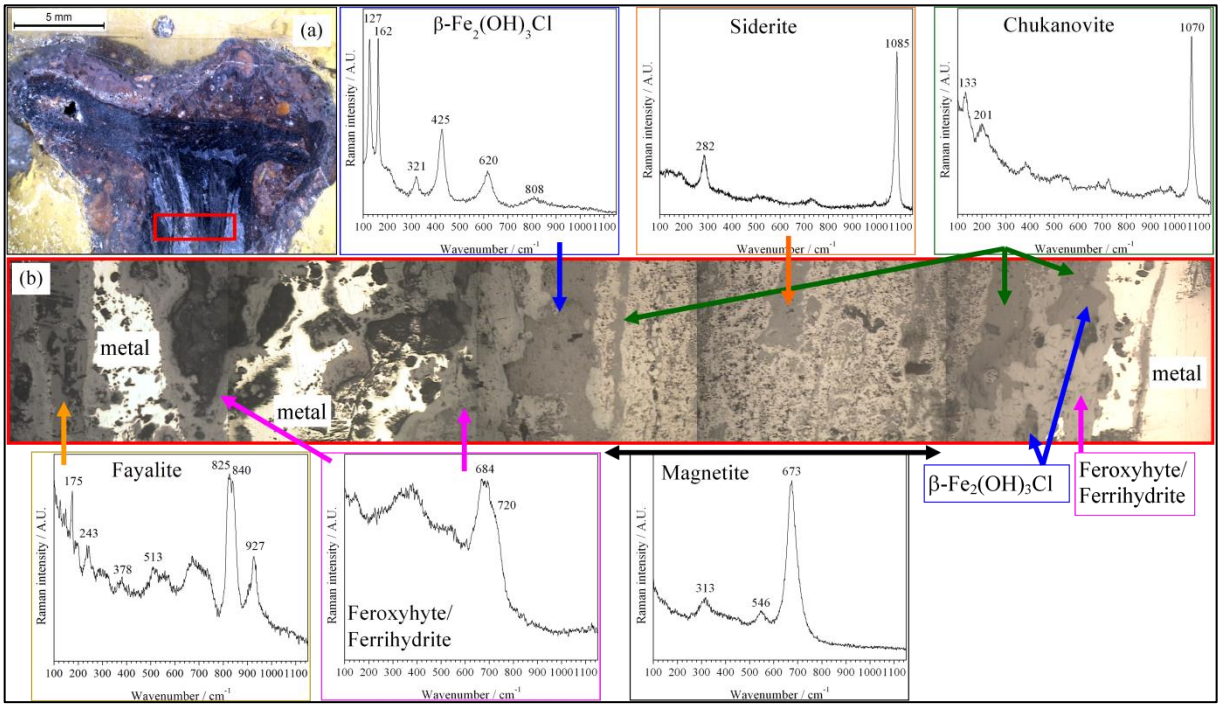


Figure 5 : Analyse d'une section transverse d'un clou archéologique en fer datant de l'Antiquité, extrait d'un sol anoxique situé sur le littoral atlantique. (a) section du clou, (b) zone analysée encadrée en rouge.

Les résultats de l'analyse d'un de ces clous (figure 5) montrent que la chukanovite et le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ sont également simultanément présents dans la CPD. Ces clous sont beaucoup plus anciens que les clous de Glinet. Du métal, il ne reste plus grand-chose. Pour la plupart des clous la forme persiste mais le métal est presque totalement remplacé par de la magnétite. Toutefois des composés ferreux peuvent être observés au cœur de l'objet. La sidérite est largement présente, mêlée à la magnétite.
La présence de phases mal cristallisées, ferriques, dans la CPD (essentiellement la feroxyhyte) en contact avec le métal paraît étrange. Ce genre de phases est plutôt attendu en externe, dans les zones ayant subi une oxydation aérée. La feroxyhyte, en l'occurrence, est connue pour être le résultat de l'oxydation rapide de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ (Rémazeilles et Refait, 2008). Or la présence naturelle de $Fe(OH)_2$ dans la CPD paraît aussi suspecte. De plus, comme nous pouvons le voir sur la figure 5b, ces phases ferriques s'intercalent entre le métal et le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ accompagné d'autres produits de corrosion de la CPD qui sont la sidérite, la chukanovite et la magnétite, à savoir des composés ferreux ou ferreux/ferriques. Cette observation semble donc défier la logique. Une explication en particulier paraît cohérente. Il s'agirait en fait d'une maladresse de manipulation des objets. Cela pourrait être dû à un procédé de conservation mal choisi des échantillons archéologiques au laboratoire, entre leur réception et l'analyse. Celui-ci consistait en une immersion dans de l'hexane, milieu choisi pour éviter l'exposition à l'air et empêcher les processus aqueux de transformation des produits de corrosion ferreux. Or ceci n'était peut-être pas judicieux. En effet, les halogènes et notamment les chlorures peuvent se solubiliser dans les solvants organiques non polaires. Il se peut donc qu'une immersion prolongée du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ dans l'hexane amène à sa déchloruration et à sa disparition. Sans s'accompagner d'une oxydation du fer, il pourrait alors se transformer en un autre solide ferreux, soit $Fe(OH)_2$. Dans un deuxième temps, la découpe exposerait les sections d'échantillons à un apport brutal d'oxygène, notamment les zones

d'hydroxyde $Fe(OH)_2$ néoformé, d'autant plus que l'hexane imbibant l'objets, très volatile, s'évapore très rapidement. De telles circonstances sont propices à une oxydation de $Fe(OH)_2$ en feroxyhyte. Cette explication, tout à fait plausible, supposerait alors une présence initiale du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ dans les échantillons d'Angoulins plus importante que ce qui a été mis en évidence. Ceci peut être corroboré d'une part par le fait que le site de fouille était en bord de mer, avec un sol naturellement riche en chlorures, d'autre part par le fait que les zones de la couche de rouille où a été détectée la feroxyhyte correspondent à des zones ou le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ peut être attendu. L'échantillon présenté en figure 5 montre d'ailleurs la feroxyhyte et le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ au contact l'un de l'autre. Si l'éventualité d'une déchloruration du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ par l'hexane, bien qu'hypothèse privilégiée, reste spéculatoire, ceci amène à mesurer à quel point la conservation et la procédure d'échantillonnage sont des points cruciaux pour la préservation des hydroxysels ferreux dans les couches de rouille. Aujourd'hui l'utilisation d'un solvant organique pour la conservation des objets archéologiques est bannie. Entretemps, le laboratoire a investi dans une boîte à gants donc soit nous conservons les échantillons en boîte à gants sous argon, soit nous les congelons soigneusement emballés, si possible en motte.

B- Etude structurale, cristallographique et thermodynamique

Les exemples décrits dans le chapitre précédent démontrent que quel que soit l'environnement considéré, milieu marin ou sol, la présence d'hydroxysels ferreux dans les couches de rouille des objets ferreux est récurrente. Ces exemples ne concernent ici que des objets archéologiques. Pour autant, cela ne signifie pas que leur présence est restreinte à ce type de systèmes. La revue bibliographique du paragraphe A.1. confirme que les hydroxysels ferreux sont aussi présents dans des systèmes contemporains. Ces composés ne sont donc pas marginaux. Il faut désormais intégrer le fait qu'à partir du moment où l'oxygène devient rare dans un milieu naturel, leur présence à la surface du métal est prévisible. Ils doivent donc être considérés comme faisant partie intégrante des mécanismes de corrosion qui ont lieu dans ces conditions. Cela implique d'une part une réflexion au préalable dès lors qu'un prélèvement sur site est envisagé afin de les conserver dans leur couche de rouille entre l'extraction et l'analyse et afin d'éviter ou de restreindre au mieux leur transformation lors de l'analyse. D'autre part cela motive un approfondissement des connaissances fondamentales à leur sujet tant les données sont insuffisantes encore à l'heure actuelle. Pour cela, un travail de laboratoire en conditions paramétrées a été entamé, et ce dès mon recrutement.

1. Synthèse en laboratoire

a. Procédé général

Le préalable à une étude en laboratoire est d'être capable de synthétiser les composés mais surtout de maîtriser les conditions leur assurant une relative stabilité. Etant sensibles à l'oxygène, les hydroxysels ferreux $Fe_x(OH)_{(2x-n)}A$ doivent être synthétisés à l'abri de l'air. Ils sont donc fabriqués et conservés dans des flacons, à l'intérieur d'une boîte à gants (Jacomex) sous atmosphère d'argon. La matière première, à savoir les réactifs et l'eau, sont également conservés dans la boîte à gants. Le mode opératoire est inspiré des travaux de Refait et Génin (1997). Il repose sur l'utilisation de rapports de concentrations $R = [Fe^{2+}]/[OH^-]$ et $R' = [A^{n-}]/[OH^-]$ où la concentration en ion hydroxyde OH^- est choisie pour toute la gamme de précipités fabriqués. La synthèse se fait donc selon des mécanismes de condensation et précipitation après le mélange d'une solution ferreuse et d'une base. Ce procédé avait déjà été proposé par Feitknecht et Keller (1950). Dans un premier temps, les meilleures conditions de précipitation sont approchées en faisant varier les rapports R et R' de manière plus ou moins empirique. Ces conditions peuvent être vérifiées en analysant régulièrement le précipité obtenu. Une petite quantité de matière est prélevée à des temps de vieillissement choisis et est immédiatement analysée en spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier, spectroscopie Raman et Diffraction des rayons X. Cela permet de voir si le composé recherché est présent, seul ou non, de constater des évolutions du précipité avec le temps et de fournir des données structurales.
Vu que ce procédé consiste à dissoudre au départ des sels ferreux et non du fer solide, l'équilibre chimique en solution repose sur le couple Fe^{3+}/Fe^{2+}. De fait, il faut garder à l'esprit que des ions Fe^{3+} peuvent être présents et également précipiter. Nous verrons par la suite l'incidence que cela peut avoir sur les produits formés.

b. *Contraintes analytiques*

Dans ce chapitre, le volet caractérisation sera restreint aux trois méthodes d'analyses complémentaires que j'utilise systématiquement pour cela, à savoir la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman. L'étude des précipités repose sur une attention à les préserver de l'air durant l'analyse. Pour cela des dispositifs et procédures « maison » ont été mis en place pour chaque type d'appareillage classiquement utilisés au LaSIE. Ainsi pour l'analyse en spectroscopie infrarouge par Transformée de Fourier, l'analyse s'effectue en mode réflexion totale atténuée (ATR). Une capsule recouvrant le cristal de l'accessoire ATR a été fabriquée. Celle-ci consiste en une cloche comprenant une arrivée de gaz et une évacuation. De l'azote est injecté dans la cloche une fois que le produit de synthèse, rapidement filtré, rincé à l'eau puis à l'éthanol est déposé encore pâteux sur le cristal. Le produit sèche ensuite sous azote. Une visualisation du spectre en temps réel via le logiciel d'acquisition OMNIC (pour la marque Thermo des spectromètres du laboratoire) permet de déterminer le moment de lancer l'acquisition en vérifiant que l'éthanol est complètement évaporé et que le signal du produit apparaît. Pour l'analyse en spectroscopie Raman, le produit est filtré, rincé à l'eau, séché et mis dans une cellule de quartz fermée hermétiquement, le tout dans la boîte à gants. La cellule est sortie de la boîte à gants et le produit est analysé à travers la paroi en prenant garde que le signal du quartz n'apparaisse pas sur le spectre. Enfin, pour l'analyse en DRX, le produit une fois filtré et rincé à l'eau est mélangé à du glycérol puis déposé sur le porte-échantillon du diffractomètre, le tout encore une fois dans la boîte à gants. Le porte-échantillon, sorti de la boîte à gants, est ensuite disposé dans la chambre d'analyse sans protection supplémentaire. Le glycérol s'avère efficace pour empêcher le produit de s'oxyder durant l'acquisition du diffractogramme qui dure entre 1/2h et 1h30.

c. *Méthodologie pour l'étude thermodynamique*

Il existe plusieurs façons de déterminer l'enthalpie libre standard de formation ($\Delta_f G^0$) d'un composé (T=25°C et P=1bar). Nous utilisons cette donnée pour ensuite établir un diagramme d'équilibre potentiel-pH (de Pourbaix). La démarche méthodologique que nous avons utilisée pour la chukanovite est décrite ci-après. Un équilibre thermodynamique est recherché avec une autre phase ferreuse mieux connue, en l'occurrence pour laquelle le jeu de données thermodynamiques fourni par la littérature est suffisant. Pour cela les suspensions fabriquées sont laissées à vieillir plusieurs mois à l'intérieur de la boîte à gants afin que le système se stabilise. Un tel équilibre est pressenti au bout d'un certain temps de vieillissement, de par la détermination d'une coexistence de la chukanovite et d'un autre composé ferreux dans le précipité. Dans ce cas les rapports R et R' sont affinés et choisis de manière à pouvoir accéder au calcul de données thermodynamiques. Le pH est aussi régulièrement mesuré dans le liquide surnageant, à l'intérieur du flacon dans lequel le solide a décanté. Cette donnée est primordiale car la réaction d'équilibre entre deux solides ferreux est à caractère uniquement acido-basique et conduit à une droite verticale sur le diagramme de Pourbaix. D'une part, la constante d'équilibre K de la réaction s'exprime classiquement selon le rapport des produits de l'activité des produits sur le produit de l'activité des réactifs, chaque activité étant élevée à une puissance correspondant au coefficient stœchiométrique qui lui est associé dans la réaction d'équilibre. L'activité de l'eau et des solides étant considérée en théorie égale à 1, pK=-logK se simplifie et devient fonction du pH mais aussi du logarithme décimal de

l'activité des autres espèces en solution. Les activités de ces espèces sont déterminées à l'aide d'un logiciel de thermodynamique (nous utilisons MINTEQA2 ou PHREEQC). D'autre part l'enthalpie libre standard de la réaction d'équilibre est liée à la constante d'équilibre K par la formule $\Delta_r G^0 = -R.T.\ln K$. Cette formule peut aussi s'écrire $\Delta_r G^0 = -R.T.\ln 10.\log K = 2{,}303.R.T.pK$ mais encore $\Delta_r G^0 = \Sigma \nu_i \Delta_f G^0{}_i$produits - $\Sigma \nu_i \Delta_f G^0{}_i$reactifs avec le $\Delta_f G^0$ du composé étudié parmi les produits ou les réactifs. Une relation d'égalité peut être établie entre les deux expressions du pK déterminées indépendamment l'une de l'autre. Ainsi avec le pH mesuré, les activités des espèces en solution calculées, les $\Delta_f G^0$ des autres espèces connues, la valeur de $\Delta_f G^0$ du composé étudié devient au final la seule inconnue au problème.

2. Le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$

a. Optimisation des conditions de synthèse

Le mode opératoire de synthèse du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ est directement repris des travaux de Refait et Génin (1997). Ils ont démontré qu'en mélangeant une solution ferreuse de $FeCl_2,4H_2O$ et une solution de soude, avec un rapport R'= 5 (R = 2,5) et une concentration $[OH^-]$ = 0,4 $mol.L^{-1}$, le précipité ferreux obtenu est composé seulement de β-$Fe_2(OH)_3Cl$. Un large excès de chlorures est nécessaire à sa formation alors que d'un point de vue stœchiométrique il est l'atome le moins abondant. Une étude ultérieure a permis d'approcher davantage le rapport minimum R'_{min} pour lequel le précipité obtenu est composé seulement de l'hydroxychlorure ferreux. Nous avons démontré qu'à un rapport R' = 1,6, après 24h de vieillissement le précipité est un mélange de $Fe(OH)_2$ et β-$Fe_2(OH)_3Cl$. Pour R' = 2,25 et après 24h, le précipité n'est composé que de la phase β-$Fe_2(OH)_3Cl$ (figure 6) (Rémazeilles et Refait, 2008). R'_{min} est donc compris entre les deux.

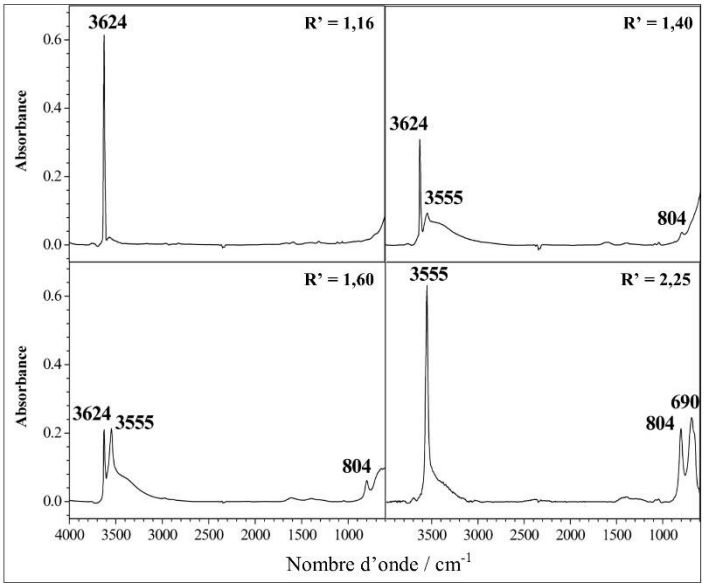


Figure 6 : Spectres infrarouge des précipités obtenus par mélange d'une solution de $FeCl_2,4H_2O$ et d'une solution de soude à 0,4 $mol.L^{-1}$ pour les rapports R' = 1,16 ; 1,40 ; 1,60 ; 2,25 après 24h de vieillissement. $Fe(OH)_2$ caractérisé par la bande à 3624 cm^{-1}. β-$Fe_2(OH)_3Cl$ caractérisé par les bandes à 3555, 804 et 690 cm^{-1}.

D'après Refait et Génin (1997), la formation de β-$Fe_2(OH)_3Cl$ se fait à partir d'un composé métastable précurseur qui se transforme très rapidement en β-$Fe_2(OH)_3Cl$ puisqu'après 48h de vieillissement il a disparu de la suspension préparée avec R'=8. Il s'agirait aussi d'un hydroxychlorure ferreux puisque son oxydation rapide à l'eau oxygénée donne de l'akaganéite comme le fait β-$Fe_2(OH)_3Cl$ (Rémazeilles et Refait, 2008). Oswald et Feitknech (1964), citant Keller (1948), mentionnent aussi l'existence d'un premier composé qui se forme dès le mélange des solutions de soude et de chlorure ferreux. Celui-ci, nommé α-$Fe_2(OH)_3Cl$, est dit comme se transformant en un solide blanc plus stable, β-$Fe_2(OH)_3Cl$. Le composé précurseur mentionné par Refait et Génin pourrait alors être α-$Fe_2(OH)_3Cl$. Nous n'avons jusqu'à présent pas réussi à le caractériser par les méthodes utilisées au LaSIE.
Notons que, comme dit plus haut, le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ est supposé être blanc. Or tous nos précipités sont bleu clair. Ceci est certainement dû au fait que l'on part d'une solution ferreuse fabriquée à partir d'un sel ferreux ($FeCl_2$,$4H_2O$). L'équilibre des composés solubles du fer repose alors sur le couple Fe^{3+}/Fe^{2+}, impliquant la présence d'ions Fe^{3+} dans la solution. Ces ions peuvent participer à la précipitation, en l'occurrence d'une très faible quantité de rouille verte chlorurée. De couleur bleu foncé, cette dernière peut donner la nuance bleutée au précipité.

b. Caractérisation

Les seules données analytiques fiables, au départ de mon étude, pour identifier β-$Fe_2(OH)_3Cl$ étaient la fiche JCPDS 34-0199 et le spectre Mössbauer (Refait et Génin, 1997). Ainsi le diffractogramme a servi de donnée de base pour déterminer les spectres infrarouge et Raman. Le produit de synthèse a été analysé par DRX (figure 7a) et par spectroscopie d'absorption X (XAS) sous rayonnement synchrotron, sur la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL afin d'en affiner les caractéristiques structurales. Le composé naturel extrait de couches de rouilles d'échantillons archéologiques a également été analysé (figure 7b). Les résultats confirment que le composé synthétisé est bien β-$Fe_2(OH)_3Cl$. L'affinement Rietveld du diffractogramme du composé archéologique (figure 7c) et les données structurales XAS (tableau 1) ont démontré que d'un point de vue structural, les composés archéologiques et de synthèse étaient exactement les mêmes, confirmant une maille rhomboédrique et l'appartenance au groupe d'espace R-3m (figure 8) (Reguer et al., 2015). Les environnements locaux autour du fer et du chlore sont identiques mêmes si les tailles de grains sont différentes. En effet la taille de grains du composé de synthèse a été estimée à 200 nm, celle du composé archéologique à 500 nm.

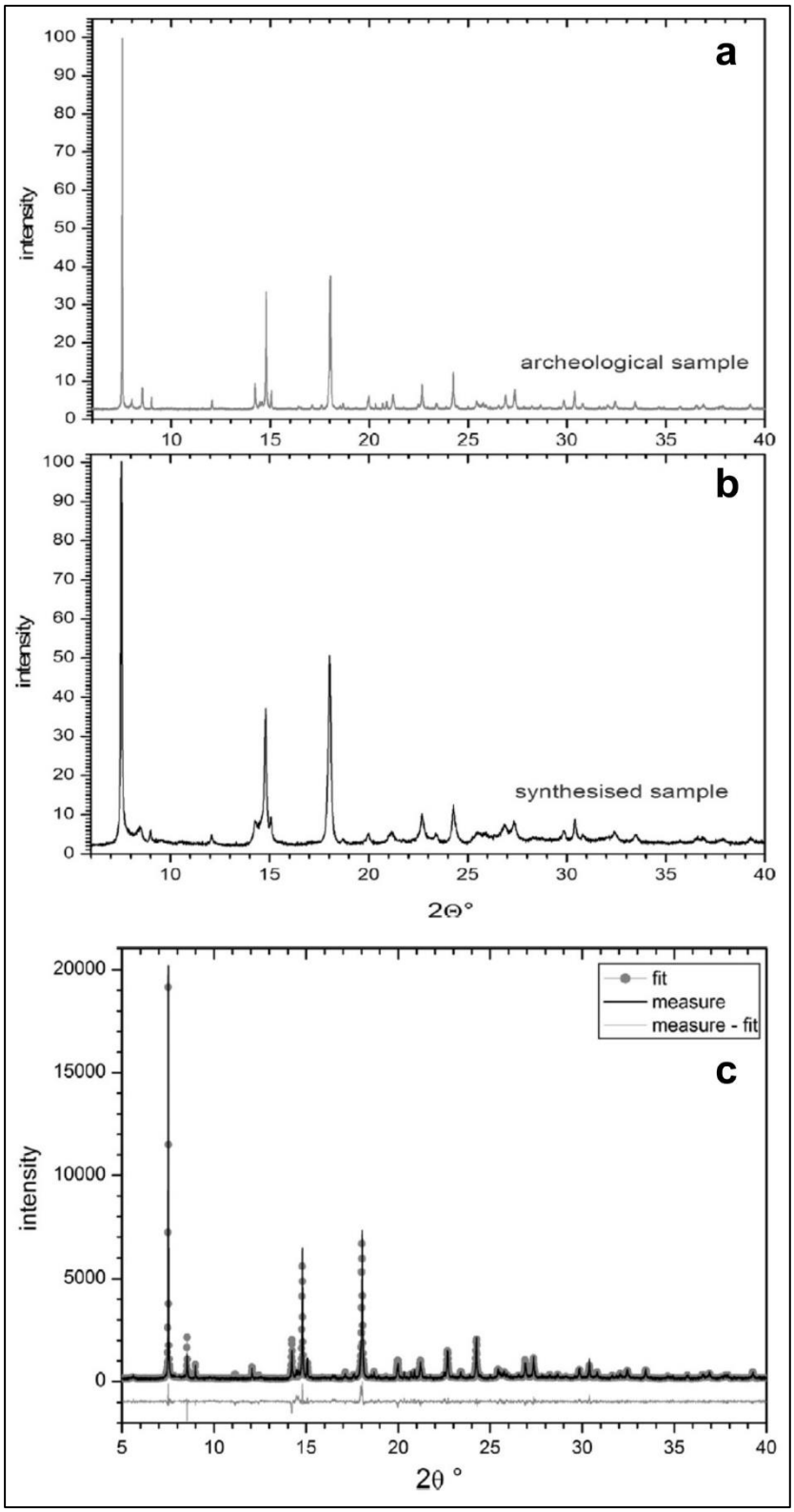


Figure 7 : Comparaison des diffractogrammes haute résolution (λ=0,71 Å) du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ obtenus sous rayonnement synchrotron, (a) du composé extrait d'une couche de rouille d'objets archéologiques, (b) de synthèse, (c) affinement Rietveld du diffractogramme du composé archéologique (Reguer et al., 2015).

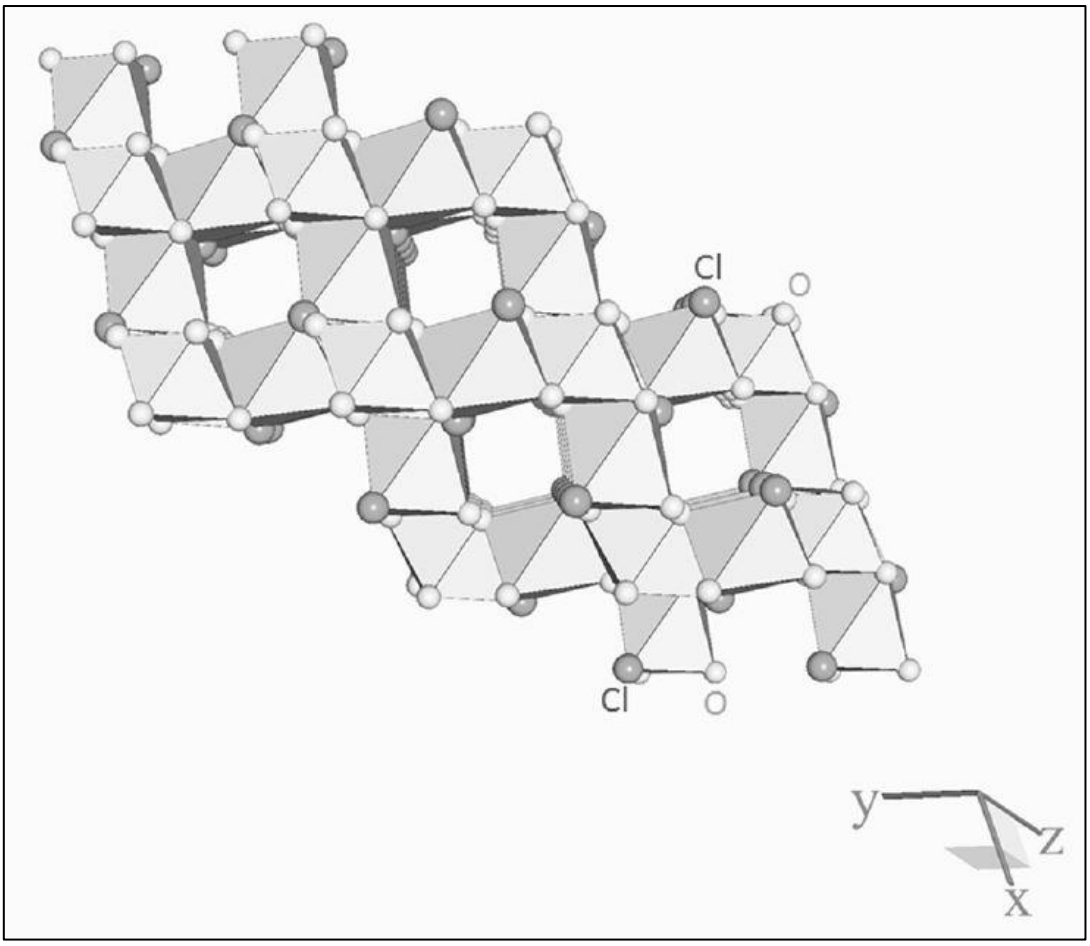


Figure 8 : Arrangement octaédrique du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$. Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (Reguer et al., 2015).

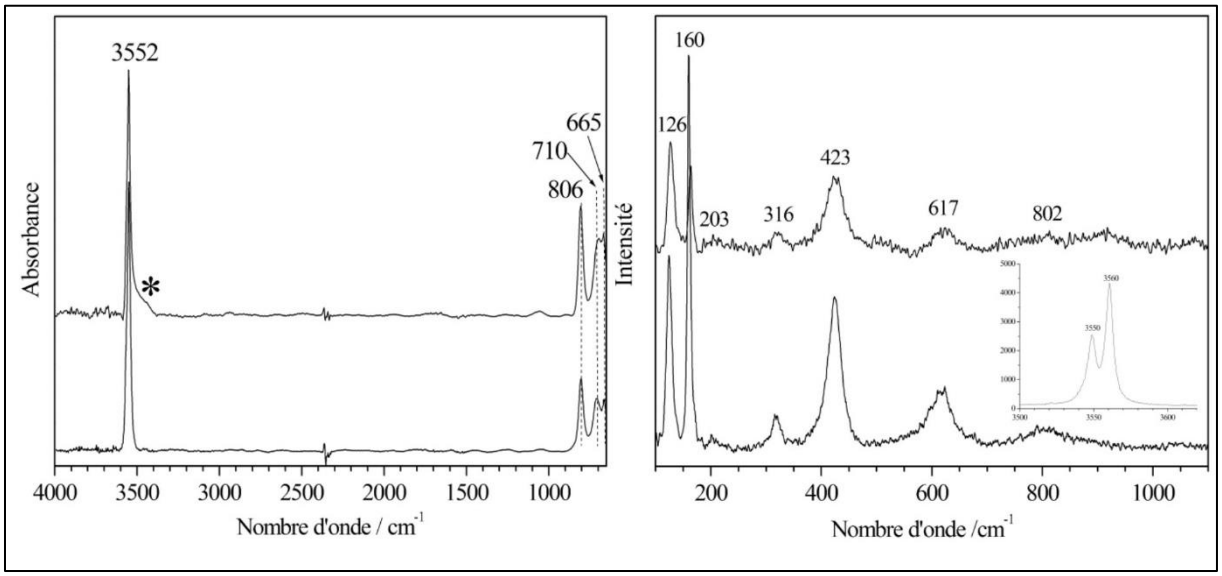


Figure 9 : Spectres infrarouge (gauche) et Raman (droite) du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ de synthèse (haut) et analysé dans les couches de rouille d'objets archéologiques (bas). L'étoile représentée sur le spectre infrarouge du composé de synthèse correspond à une bande de vibration occasionnée par la présence de rouille verte chlorurée. Le médaillon du diagramme de droite correspond à la zone spectrale des hauts nombres d'ondes dans le moyen IR.

La figure 9 compare également les spectres infrarouge et Raman obtenus pour le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ de synthèse avec ceux du même composé extrait de couches de rouille d'objets archéologiques. Ils sont parfaitement concordants. L'interprétation des bandes spectrale (tableau 1) a été réalisée par analogie au composé β-$Co_2(OH)_3Cl$, de même structure cristallographique, dont les spectres IR et Raman sont très semblables (Liu et al., 2011).

Moyen IR		Raman	
cm^{-1}	Mode de vibration	cm^{-1}	Mode de vibration
3555	élongation OH	3560	élongation OH
806	déformation Fe-O-H	3550	élongation OH
710	déformation Fe-O-H	802	déformation Fe-O-H
665	combinaison ou harmonique de modes fondamentaux?	617	déformation Fe-O-H
		423	élongation symétrique O-Fe-O
		316	déformation O-Fe-O
		203	déformation O-Fe-O
		160	élongation symétrique Cl-Fe-Cl
		126	déformation Cl-Fe-Cl

Tableau 1 : Interprétation proposée des bandes de vibration infrarouge et Raman du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$.

Notons que les spectres du composé archéologique montrent des bandes plus fines et mieux définies que les spectres du composé de synthèse. Ceci peut s'expliquer par le niveau de cristallisation. Le composé archéologique est mieux cristallisé qu'une suspension qui n'a vieilli que quelques heures ou quelques mois. Ceci est particulièrement flagrant sur les diffractogrammes haute résolution obtenus sur la ligne DiffAbs (figure 7). Par ailleurs, l'étoile sur le spectre infrarouge de la figure 9, vers 3380 cm^{-1}, désigne un épaulement à la bande intense et fine du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ à 3555 cm^{-1}. Cette bande est due aux vibrations d'élongation OH d'un autre composé, à savoir la rouille verte chlorurée. Ceci démontre que notre procédé de synthèse peut en occasionner la formation. En revanche la rouille verte n'a pas été détectée par DRX et XAS. Il faut admettre alors que notre procédé de synthèse du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ n'est pas suffisamment robuste pour garantir à coup sûr une présence de rouille verte chlorurée inférieure au seuil de détection des instruments utilisés. Le tableau 2 résume les données structurales du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$.

Données structurales (Reguer et al., 2015)	a(Å) = 6,928 c(Å) = 14,761			
	Atomes	Positions atomiques		Taux d'occupation
		X	Y	Z	
	Fe (Fe1)	0,000	0,000	0,500	0,25
	Fe (Fe2)	0,500	0,000	0,000	0,75
	O	0,196	0,803	0,076	1,5
	Cl	0,000	0,000	0,217	0,5

Tableau 2 : Données structurales du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$.

c. *Détermination de l'enthalpie libre standard de formation*

La détermination de $\Delta_fG^0(\beta\text{-}Fe_2(OH)_3Cl)$ a reposé sur les conditions d'équilibre que nous avons observées entre $\beta\text{-}Fe_2(OH)_3Cl$ et $Fe(OH)_2$ et qui sont exprimées par la réaction (1).

$\beta\text{-}Fe_2(OH)_3Cl + H_2O \Leftrightarrow 2Fe(OH)_2 + H^+ + Cl^-$ (Rémazeilles et Refait, 2008) (1)

Après un vieillissement de 6 mois, les suspensions étaient au final composées de $Fe(OH)_2$ seul pour $R' \leqslant 1{,}16$ et de $\beta\text{-}Fe_2(OH)_3Cl$ seul pour $R' \geqslant 1{,}5$. Les deux phases coexistent donc dans l'intervalle $1{,}16 \leqslant R' \leqslant 1{,}5$ pour lequel les conditions sont supposées être proche de l'équilibre (1) correspondant. Les pH mesurés à ces valeurs extrêmes étaient respectivement 7,6 et 7,4. Le pH à l'équilibre a dont été estimé à 7,5 ± 0,1. Par ailleurs la réaction (1) implique que la seule espèce en solution est Cl^-. La concentration $[Cl^-]$ à l'équilibre a été estimée égale à 0,53 ± 0,07 $mol.L^{-1}$.

Rapporté aux expressions du pK (2) et (3) :

$pK = pH - \log(a_{Cl^-})$ (2)

et

$pK = [2\Delta_fG^0(Fe(OH)_2) + \Delta_fG^0(Cl^-) - \Delta_fG^0(H_2O) - \Delta_fG^0(\beta\text{-}Fe_2(OH)_3Cl)]/5{,}708$ (3)

Les valeurs de $\Delta_fG^0(Fe(OH)_2)$, $\Delta_fG^0(Cl^-)$ et $\Delta_fG^0(H_2O)$ sont connues. Les valeurs utilisées sont respectivement -492, -131,2 et -237,18 $kJ.mol^{-1}$.
Ainsi $\Delta_fG^0(\beta\text{-}Fe_2(OH)_3Cl) = -923{,}5 \pm 0{,}9$ $kJ.mol^{-1}$ (Rémazeilles et Refait, 2008)

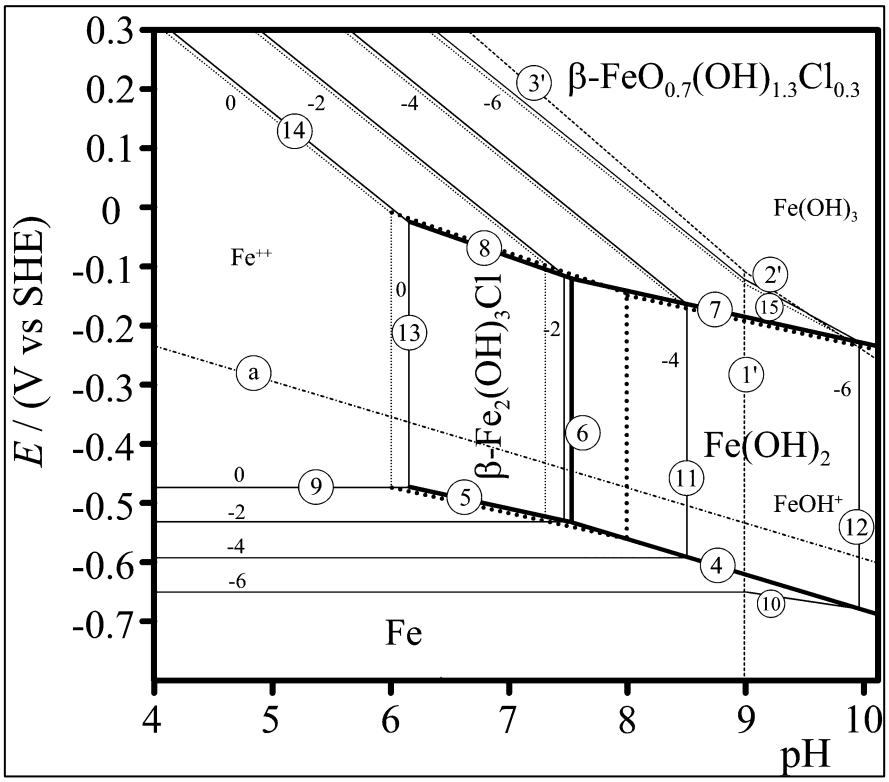


Figure 10 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du fer en milieu chloruré (a_{Cl^-} = 0,35 en traits pleins, a_{Cl^-} = 1 en pointillés) à 25°C et 1bar.

d. *Diagramme d'équilibre potentiel-pH*

Un diagramme d'équilibre potentiel-pH du fer en milieu chloruré incluant β-$Fe_2(OH)_3Cl$ a donc pu être tracé pour une température de 25°C, une pression atmosphérique de 1bar, des activités en chlorures égales à 1 et 0,35 (caractéristique de l'eau de mer), et comprenant l'akaganéite β-$FeO_{0,7}(OH)_{1.3}Cl_{0.3}$ (figure 10). La rouille verte chlorurée n'a pas été considérée pour la construction de ce diagramme.
Les réactions d'équilibres utilisées pour la construction de ce diagramme sont rassemblées dans le tableau 3. On remarque sur le diagramme de la figure 10 que le domaine de stabilité du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ est centré à pH = 7 pour une activité en chlorure typique de l'eau de mer et correspond aux concentrations en fer les plus importantes. Il s'étend vers des pH plus basiques lorsque l'activité en chlorures augmente. Le pH de l'eau de mer est égal en moyenne à 8,2. A 25°C, β-$Fe_2(OH)_3Cl$ est donc métastable vis-à-vis de $Fe(OH)_2$ dans l'eau de mer. Sa présence à la surface de l'acier suppose donc probablement une baisse du pH ou/et une forte concentration en chlorures et en fer. Ces circonstances peuvent être liées. On peut en effet imaginer des zones de confinement comme des piqûres ou bien une couche de corrosion ou de concrétions préalablement formées qui auraient un effet barrière pour la diffusion des espèces en solution. Dans ce cas les ions Fe^{2+} auront tendance à se concentrer et contribueront à acidifier le milieu dans ces zones confinées ($Fe^{2+} + H_2O \Longleftrightarrow FeOH^+ + H^+$, pKa = 7,9). Les ions chlorures venant de l'eau de mer viendront aussi se concentrer dans ces zones pour compenser l'excès de charges positives. La solution restant localement acide, au-delà d'un seuil de concentrations en l'une et l'autre espèce, le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ pourra alors précipiter.

Ligne n°	**Equations**
Eau	
(a)	$H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2\ e^-$
	$E_h = 0.000 - 0.059\ pH$
Système Fe - H_2O	
(1')	$Fe^{2+} + H_2O \Leftrightarrow FeOH^+ + H^+$
	$8.98 = \log [Fe^{2+}] - \log [FeOH^+] + pH$
(2')	$FeOH^+ + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 2H^+ + e^-$
	$E_h = 0.951 - 0.0591 \log [FeOH^+] + 0.0591 \log [Fe(OH)_3] - 0.1183\ pH$
(3')	$Fe^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$
	$E_h = 1.483 - 0.0591 \log [Fe^{2+}] + 0.0591 \log [Fe(OH)_3] - 0.1774\ pH$
(4)	$Fe + 2\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_{2(s)} + 2\ H^+ + 2\ e^-$
	$E_h = -0.091 - 0.0591\ pH$
(5)	$2\ Fe + 3\ H_2O + Cl^- \Leftrightarrow \beta\text{-}Fe_2(OH)_3Cl_{(s)} + 4\ e^- + 3\ H^+$
	$E_h = -0.209 - 0.0148 \log [Cl^-] - 0.0443\ pH$
(6)	$\beta\text{-}Fe_2(OH)_3Cl_{(s)} + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H^+ + Cl^-$
	$7.97 = pH - \log [Cl^-]$
(7)	$Fe(OH)_{2(s)} + 0.3\ Cl^- \Leftrightarrow \beta\text{-}FeO_{0.7}(OH)_{1.3}Cl_{0.3(s)} + 0.7\ H^+ + e^-$
	$E_h = 0.180 - 0.0177 \log [Cl^-] - 0.0414\ pH$
(8)	$\beta\text{-}Fe_2(OH)_3Cl_{(s)} + H_2O \Leftrightarrow 2\ (\beta\text{-}FeO_{0.7}(OH)_{1.3}Cl_{0.3(s)}) + 0.4\ Cl^- + 2.4\ H^+ + 2\ e^-$
	$E_h = 0.416 + 0.0118 \log [Cl^-] - 0.0709\ pH$
(9)	$Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$
	$E_h = -0.474 + 0.0296 \log [Fe^{2+}]$
(10)	$Fe + H_2O \Leftrightarrow FeOH^+ + H^+ + 2\ e^-$
	$E_h = -0.21 + 0.0296 \log [FeOH^+] - 0.0296\ pH$
(11)	$Fe^{2+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_{2(s)} + 2\ H^+$
	$12.94 = \log [Fe^{2+}] + 2\ pH$
(12)	$FeOH^+ + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H^+$

	$3.96 = \log [FeOH^+] + pH$		
(13)	$2\ Fe^{2+} + Cl^- + 3\ H_2O \Leftrightarrow \beta\text{-}Fe_2(OH)_3Cl_{(s)} + 3\ H^+$		
	$17.91 = 2 \log [Fe^{2+}] + \log [Cl^-] + 3\ pH$		
(14)	$Fe^{2+} + 2\ H_2O + 0.3\ Cl^- \Leftrightarrow \beta\text{-}FeO_{0.7}(OH)_{1.3}Cl_{0.3(s)} + 2.7\ H^+ + e^-$		
	$E_h = 0.95 - 0.0591 \log [Fe^{2+}] - 0.0177 \log [Cl^-] - 0.1596\ pH$		
(15)	$FeOH^+ + H_2O + 0.3\ Cl^- \Leftrightarrow \beta\text{-}FeO_{0.7}(OH)_{1.3}Cl_{0.3(s)} + 1.7\ H^+ + e^-$		
	$E_h = 0.41 - 0.0591 \log [FeOH^+] - 0.0177 \log [Cl^-] - 0.1005\ pH$		
Données thermodynamiques utilisées			
Espèces	Degré d'oxydation	$\Delta G°_f$ /kj.mol^{-1}	Références
α-Fe	0	0	
$Fe(OH)_{2(s)}$	+ 2	-492	Kelsall et Williams, 1991
$\beta\text{-}Fe_2(OH)_3Cl_{(s)}$	+ 2	-923.5 ± 1	Rémazeilles, 2008
$\beta\text{-}FeO_{0.7}(OH)_{1.3}Cl_{0.3(s)}$	+ 3	-514	Calculé à partir de Biedermann, 1966
H_2O	-	-237.18	Kelsall et Williams, 1991
Fe^{2+}_{aq}	+2	-91.5	Kelsall et Williams, 1991
$FeOH^+$	+2	-277.4	Kelsall et Williams, 1991
Fe^{3+}_{aq}	+3	-16.7	Kelsall et Williams, 1991
$Fe(OH)_3$	+3	-660.0	Kelsall et Williams, 1991
Cl^-	-	-131.2	Wagman et al., 1982

Tableau 3 : Equations d'équilibres et données thermodynamiques utilisées pour la construction du diagramme E/pH.

3. La chukanovite

L'étude de la chukanovite $Fe_2(OH)_2CO_3$ a été entamée après celle du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$. De fait, l'approche de cet hydroxysel ferreux carbonaté a été largement inspirée par ce qui avait été fait avec l'hydroxysel ferreux chloruré, avec l'intuition que les interprétations expérimentales amèneraient à des conclusions peu éloignées. Il s'avère que cela nous a préalablement amenés à quelques fausses pistes. Nous avons alors rapidement compris qu'à part le mode de synthèse, très peu de choses peuvent être transposables d'un composé à l'autre.

a. Détermination des conditions de synthèse

Le mode opératoire de synthèse appliqué pour l'hydroxycarbonate ferreux a été inspiré de celui utilisé pour synthétiser le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$, à savoir mélanger une solution ferreuse et une solution diluée de soude pour fabriquer le solide par précipitation. La particularité pour cette phase était la maîtrise du rapport R' = $[CO_3^{2-}]/[OH^-]$, non lié au rapport R car le groupement carbonate ne pouvait provenir du réactif ferreux. Des tests préalables ont démontré que la chukanovite peut être fabriquée à partir de chlorure de fer, de soude et avec des sels carbonatés comme $NaHCO_3$ ou Na_2CO_3. Seulement le caractère acido-basique des espèces HCO_3^-/CO_3^{2-} joue sur la concentration en ions hydroxyde OH^- et peut fausser le rapport R'. Notre choix s'est porté sur l'utilisation de $Na_2CO_3,10H_2O$ car une fois mélangé à la soude l'espèce carbonatée reste stable sous la forme CO_3^{2-}, avec conservation de la matière et de la charge. Ainsi, le rapport R' peut être considéré conforme au rapport initialement choisi. Le mode de synthèse de la chukanovite établi consiste donc à mélanger dans un premier temps une solution à base de $Na_2CO_3,10H_2O$ et de soude puis de mélanger cette solution basique avec une solution ferreuse de $FeCl_2,4H_2O$ (Rémazeilles et Refait, 2009) ou de $FeSO_4,7H_2O$.

Le jeu des rapports R et R' conduit à différentes situations, en particulier (i) un déficit en fer et/ou en carbonates par rapport aux ions hydroxydes OH^- conformément à la stœchiométrie de la chukanovite qui correspond à R=1 et R'=0,5 (ii) l'égalité par rapport à la stœchiométrie de la chukanovite, (iii) un excès d'ions ferreux et/ou de carbonates par rapport à la stœchiométrie de la chukanovite.

(i) Tant qu'au moins un des rapports R et R' reste inférieur au rapport stœchiométrique correspondant, le précipité vieilli 24h est un mélange de chukanovite et de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ (Rémazeilles et Refait, 2009 ; Azoulay et al., 2012). Ceci est formalisé par la réaction (4). Nous verrons toutefois qu'après un vieillissement de plusieurs mois certains précipités conservaient un mélange, d'autres non car la coexistence entre les deux phases répond à un équilibre thermodynamique.

$$2RFe^{2+} + 2OH^- + 2R'CO_3^2 \leftrightarrow \beta Fe_2(OH)_2CO_3 + \alpha Fe(OH)_2 + (2R'-\beta)CO_3^{2-} + (2R-\alpha-2\beta)\,Fe^{2+} \quad (4)$$

Où $\alpha+\beta = 1$
La formation de chukanovite sera limitée par la teneur en carbonates si $\beta=2R'$ ou par la teneur en ions ferreux si $\alpha+2\beta=2R$ soit $\beta=2R-1$.

(ii) et (iii) Lorsque les deux rapports sont simultanément supérieurs ou égaux aux rapports stœchiométriques, soit $R\geqslant 1$ et $R'\geqslant 0,5$, plusieurs situations vont conduire soit à la précipitation de la chukanovite seule, soit à un mélange de sidérite/chukanovite.
Cela revient à écrire la réaction (5).

$$2RFe^{2+} + 2OH^- + 2R'CO_3^{2-} \leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_3 + 2(R-1)Fe^{2+} + (2R'-1)CO_3^{2-} \quad (5)$$

(ii) Ainsi pour R=1 et R'=0,5 la reaction s'écrit : $2Fe^{2+} + 2OH^- + CO_3^{2-} \leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_3$ (6)

(iii) En cas d'excès d'ions ferreux et de carbonates répondant à R>1 et R'>0,5, on a un effet antagoniste des deux espèces sur le pH du milieu. Etant donné que la précipitation de chukanovite nécessite la présence d'ions hydroxyde, la sidérite ne précipitera pas en cas d'excès d'ions carbonates par rapport aux ions ferreux. Ainsi le précipité sera un mélange de chukanovite et de sidérite si les ions ferreux sont en excès par rapport aux ions carbonates, à savoir si $R-R'\geq 0,5$, conformément à la réaction bilan (7).

$$2RFe^{2+} + 2OH^- + 2R'CO_3^{2-} \leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_3 + (2R'-1)FeCO_3 + 2(R-R'-0,5)Fe^{2+} \quad (7)$$

Mais si les ions carbonates sont en excès par rapport aux ions ferreux, de la chukanovite pourra précipiter à nouveau selon la réaction (8) subséquente à la réaction (5), mais seulement si R>2 et R'>1.

$$2(R-1)Fe^{2+} + (2R'-1)CO_3^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_3 + 2(R-2)Fe^{2+} + 2(R'-1)CO_3^{2-} + 2H^+ \quad (8)$$

Enfin, on peut envisager que la reaction (8) conduise à la formation de sidérite selon la réaction bilan (9), si $R-R'\geq 1$.

$2RFe^{2+} + 2OH^- + 2R'CO_3^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow 2Fe_2(OH)_2CO_3 + 2(R'-1)FeCO_3 + 2(R-R'-1)Fe^{2+} + 2H^+$ (9)

La composition des précipités synthétisés en mélangeant une solution ferreuse, une solution carbonatée et de la soude en fonction des rapports R et R' peut être résumée dans le tableau 4. Notons que tous les cas de figure n'ont pas été validés expérimentalement. Mais pour les cas de figure testés les résultats expérimentaux sont concordants pour une concentration en ions hydroxydes $[OH^-]=0,2$ mol.L^{-1} (Azoulay et al., 2012).
Notons que la sidérite est apparue dans les précipités après plusieurs mois de vieillissement, alors que ces mêmes précipités vieillis seulement 24h ne montraient apparemment que de la chukanovite. Nous avions pensé dans un premier temps que la présence de sidérite était due à un équilibre thermodynamique entre la chukanovite et la sidérite. Les expériences réalisées avec des rapports R et R' grands visaient en fait à étudier cet équilibre thermodynamique. Mais les résultats obtenus, comme nous le verrons plus loin, n'ont pas permis d'en démontrer l'existence. La présence de sidérite est donc due à une coprécipitation chukanovite/sidérite. Celle-ci s'effectue en deux temps, la chukanovite précipite en premier, la sidérite précipite dans un deuxième temps en cas d'excès d'ions ferreux et carbonates, dès que les conditions de pH se réajustent favorablement (pH<7).

Ce procéde de synthèse peut être confronté à celui utilisé par Kirsch et al., qui ont synthétisé la chukanovite seule, également par précipitation, en mélangeant uniquement une solution de chlorure de fer à 0,4 mol.L^{-1} et une solution de carbonate de sodium $Na_2CO_3,10H_2O$ à 0,8 mol.L^{-1}, sans soude (Kirsch et al., 2011). Il est donc possible de fabriquer la chukanovite sans apport volontaire d'hydroxyde. On constate dans ce protocole qu'un très large excès de carbonate de sodium est utilisé par rapport au chlorure de fer. Dans ces conditions, il est en apparence difficile de raisonner selon les rapport R et R' comme nous le faisons mais le caractère basique que revêt ce mélange semble suffisant pour conduire à la précipitation de la chukanovite. Toutefois, on peut se retrouver dans une situation comparable à des rapports R et R' très grands (très largement supérieurs à 2 et 1 respectivement) où R' est supérieur à R, de sorte que R-R'<1. Dans ce cas, de la chukanovite seule précipite selon la voie correspondant à la réaction (8).

R' / R	R'<0,5	R'=0,5	0,5<R'<1	R'=1	R'>1
R<1	**HF + C** (4)	**HF + C** **(4)**	**HF + C** **(4)**	HF + C (4)	**HF (+ C)** (4)
R=1	HF + C (4)	**C** (5)	C (5)	**C** (5)	**C** (5)
1<R<2	**(HF +) C** (4)	**C** (5)	**C si R-R'<0,5** (5) C + S si R-R'≥0,5 (7)	C si 1<R<1,5 (5) C + S si 1,5≤R<2 (7)	C (5)
R=2	HF + C (4)	C (5)	C + S (7)	**C + S** (7)	C si R'>1,5 (5) C + S si 1<R'≤2 (7)
R>2	HF + C (4)	**C** (5)	C + S (7)	**C + S** (7)	**C si R-R'<1** (9) **C + S si R-R'≥1** (9)

Tableau 4 : Composition des précipités synthétisés en mélangeant une solution ferreuse, une solution carbonatée et de la soude en fonction des rapports R et R'. C=chukanovite, HF=hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$, S=sidérite. Les chiffres en indice dans chaque case correspondent à la réaction de précipitation concernée. Les cases en gras correspondent à des situations validées expérimentalement. Les parenthèses signifient que le composé considéré n'a pas été observé expérimentalement.

b. *Caractérisation*

La fiche JCPDS 33-0650, concernant le composé « Iron Carbonate hydroxide » de formule $Fe_2(OH)_2CO_3$, est tirée des données publiées dans l'article de Erdös et Altorfer (Erdös et Altorfer, 1976). Ce dernier fait part également du spectre infrarouge. Les précipités ferreux ont été analysés principalement par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et les spectres obtenus ont permis de confirmer la nature du composé de synthèse. Cela a permis également d'en déterminer le spectre Raman. Pekov et al. ont effectué l'affinement Rietveld du diffractogramme obtenu sous rayonnement synchrotron à partir d'un prélèvement effectué sur une météorite (Pekov et al., 2007). Ils ont déterminé la structure monoclinique appartenant au groupe d'espace $P2_1/a$ et ont inclus la chukanovite dans le groupe minéral de la rosasite-malachite. En fait les données analytiques disponibles dans la littérature n'ont été obtenues qu'à partir du composé trouvé dans des systèmes naturels. Il s'agissait donc ici de les établir pour le composé de synthèse. Si le diffractogramme de la chukanovite de synthèse est conforme à la fiche JCPDS 33-0650, l'affinement Rietveld a été tenté par Natale Perchiazzi (professeur en Sciences de la Terre à l'Université de Pise et coauteur de l'article Pekov et al.) à qui nous avons envoyé des capillaires de poudre séchée pour qu'il procède à l'analyse sous rayonnement synchrotron (synchrotron Elettra). Cela s'est soldé par un échec car le composé n'était pas suffisamment bien cristallisé pour obtenir des pics de diffraction suffisamment fins. A l'instar du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$, il semble que le mode de synthèse par précipitation de la chukanovite ne soit pas adapté pour obtenir une cristallinité compatible avec un affinement Rietveld réalisé à partir de diffractogrammes. Pignatelli et al (2014) ont pu affiner la structure de la chukanovite en combinant des techniques de diffraction d'électrons appliquées à la phase formée sur des coupons d'acier.

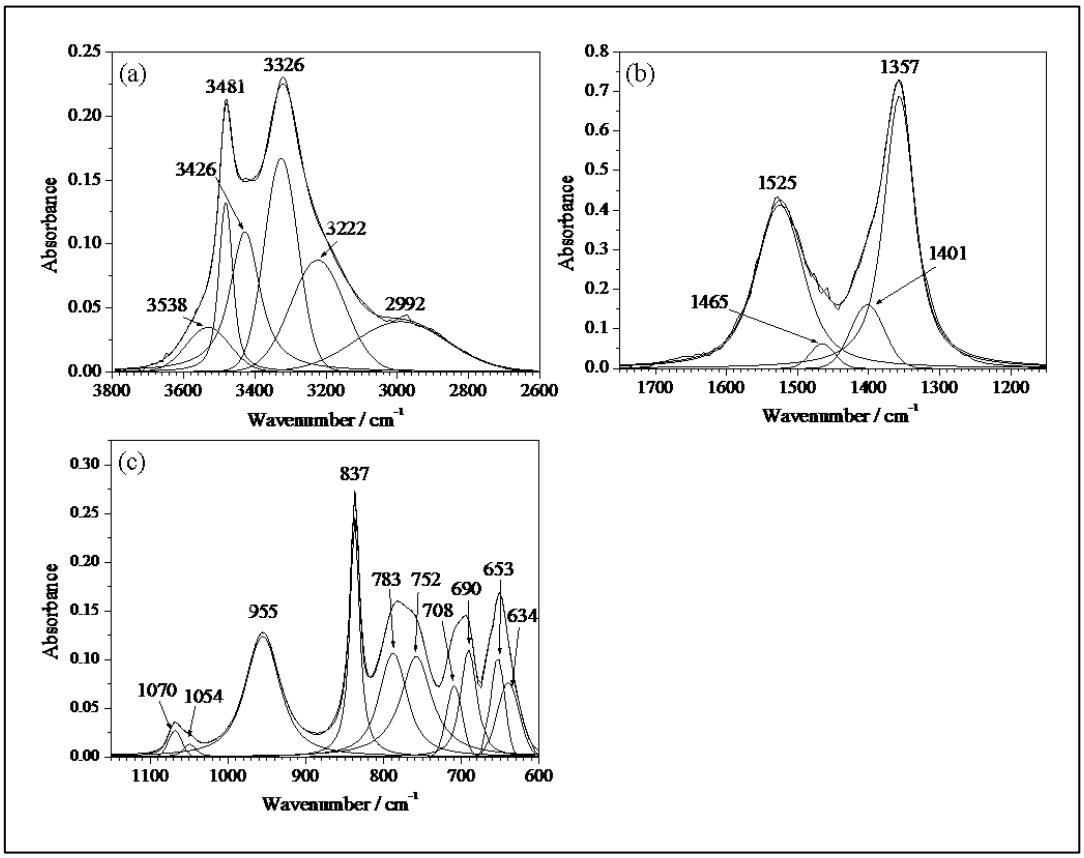


Figure 11 : Bandes de vibrations de la chukanovite de synthèse en spectroscopie IRTF.

Le spectre infrarouge a en revanche été complètement interprété via la déconvolution des bandes dans le domaine du moyen infrarouge (Rémazeilles et Refait, 2009). La figure 11 montre les bandes infrarouges déconvoluées. Le spectre Raman est présenté sur la figure 12. Le tableau 5 associe les interprétations vibrationnelles aux spectres infrarouge et Raman. L'interprétation des bandes Raman a été réalisée par comparaison avec les signaux Raman de minéraux du groupe de la rosasite (Frost et al., 2007). Malheureusement l'analogie n'a pu être faite que dans le moyen infrarouge. Les bandes apparaissant dans le lointain infrarouge, en deçà de 400 cm^{-1}, n'ont pu être associées à un mode de vibration.

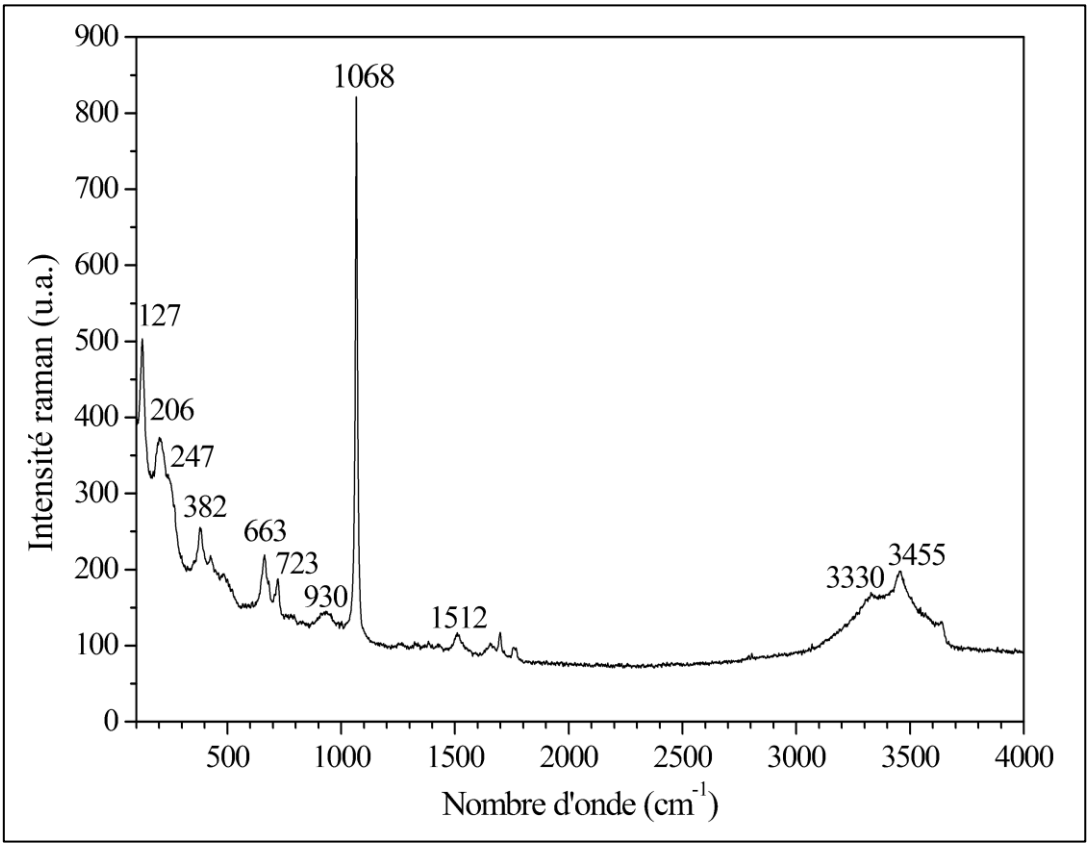


Figure 12 : Spectre Raman de la chukanovite de synthèse

Moyen IR		Raman	
cm^{-1}	Mode de vibration	cm^{-1}	Mode de vibration
3538	élongation OH	3455	élongation OH
3481	élongation OH	3330	élongation OH
3426	élongation OH	1512	élongation antisymétrique ν_3 du groupement CO_3^{2-}
3326	élongation OH	1068	élongation symétrique ν_1 du groupement CO_3^{2-}
3222	H_2O adsorbée	930	déformation OH ?
2992	H_2O adsorbée	723	déformation ν_4 du groupement CO_3^{2-}
1525	élongation antisymétrique ν_3 du groupement CO_3^{2-}	663	déformation ν_4 du groupement CO_3^{2-}
1465	élongation antisymétrique ν_3 du groupement CO_3^{2-}	382	?
1401	élongation antisymétrique ν_3 du groupement CO_3^{2-}	247	?
1357	élongation antisymétrique ν_3 du groupement CO_3^{2-}	206	?
1070	élongation symétrique ν_1 du groupement CO_3^{2-}	127	?
1053	déformation OH		
955	déformation OH		
840	déformation ν_2 du groupement CO_3^{2-} ou déformation OH		
836	déformation ν_2 du groupement CO_3^{2-}		
788	déformation ν_4 du groupement CO_3^{2-}		
755	déformation ν_4 du groupement CO_3^{2-}		
708	déformation ν_4 du groupement CO_3^{2-}		
690	déformation ν_4 du groupement CO_3^{2-}		
654	déformation ν_4 du groupement CO_3^{2-}		
642	déformation ν_4 du groupement CO_3^{2-}		

Tableau 5 : Interprétation proposée des bandes de vibration infrarouge et Raman de la chukanovite

c. *Détermination de l'enthalpie libre standard de formation*

Ce paragraphe reprend des résultats de la thèse d'Ilanith Azoulay, publiés dans l'article d'Azoulay et al. en 2012.
L'utilisation de faibles rapports R et R', inférieurs aux rapports stœchiométriques R=1 et R'=0,5 amène à la précipitation, après 24 h, d'un mélange de chukanovite et d'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$. Il a par ailleurs également été démontré qu'un apport de carbonates à de l'hydroxyde ferreux déjà formé conduisait à la transformation de celui-ci en chukanovite (Rémazeilles et Refait, 2009). L'enjeu était donc de démontrer qu'il peut exister un équilibre entre ces deux phases. Pour cela les précipités fabriqués pour déterminer les conditions de synthèse ont été vieillis dans leurs flacons respectifs, hermétiquement fermés. Ils ont été analysés au bout de 6 mois et les précipités pour lesquels la chukanovite

et l'hydroxyde ferreux coexistaient encore ont été considérés être dans un état proche de l'équilibre.
L'équilibre peut être décrit par la réaction (10):

$$Fe_2(OH)_2CO_3 + 2H_2O \Leftrightarrow 2Fe(OH)_2 + 2H^+ + CO_3^{2-} \quad (10)$$

Les expressions du pK ont été établies comme suit (11) et (12) :

$$pK = 2pH - \log(a_{CO3^{2-}}) \quad (11)$$

et

$$pK = [2\Delta_fG^0(Fe(OH)_2) + \Delta_fG^0(CO_3^{2-}) - 2\Delta_fG^0(H_2O) - \Delta_fG^0(Fe_2(OH)_2CO_3)]/5{,}708 \quad (12)$$

Les valeurs de $\Delta_fG^0(Fe(OH)_2)$, $\Delta_fG^0(CO_3^{2-})$ et $\Delta_fG^0(H_2O)$ sont connues. Les valeurs utilisées sont respectivement -492, -527,9 et -237,18 kJ.mol^{-1}.
Les pH de chaque surnageant ont été mesurés et les activités respectives en carbonates ont été déterminées à l'aide du logiciel PHREEQC (version 2.18.0). Le tableau 6 regroupe les données et résultats pour chaque couple (R,R') concerné. Une moyenne a été faite, soit $\Delta_fG^0(Fe_2(OH)_2CO_3)$ = -1171,5 ± 3,0 kJ.mol^{-1} (Azoulay et al., 2012). Cette valeur est proche d'autres valeurs proposées dans la littérature, déterminées expérimentalement à partir de conditions d'équilibre différentes. La première, proposée par Lee et Wilkin selon l'équilibre avec les espèces dissoutes ($Fe_2(OH)_2CO_3 + 2H^+ \Leftrightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O + CO_3^{2-}$) est égale à -1174,4 ± 6,0 kJ.mol^{-1} (Lee et Wilkin, 2010). L'autre, calculée par Nishimura et Dong selon la relation d'équilibre proposée entre la chukanovite et la sidérite ($Fe_2(OH)_2CO_3 + HCO_3^- + H^+ \Leftrightarrow 2FeCO_3 + 2H_2O$) est égale à -1169 kJ.mol^{-1} (Nishimura et Dong, 2009). Cette dernière valeur est proche de celle que nous avons déterminée puisqu'elle rentre dans notre intervalle d'acceptabilité. Toutefois, nos expériences n'ont pas permis de mettre en évidence un équilibre thermodynamique entre la sidérite et la chukanovite, de la même façon que nous avons prouvé l'existence d'un équilibre thermodynamique entre la chukanovite et l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$. Notre démarche était similaire pour un équilibre comme pour l'autre. Les enthalpies libres standard de formation de $Fe(OH)_2$, $FeCO_3$, des ions carbonates ou hydrogénocarbonates et de l'eau sont connues. Ainsi, l'idée était qu'en appliquant le même ensemble de valeurs aux équilibres supposés chukanovite/$Fe(OH)_2$ et chukanovite/sidérite, les calculs devaient au final aboutir à une même valeur de $\Delta_fG^0(Fe_2(OH)_2CO_3)$, et ce de deux manières indépendantes.

R	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8	0,8
R'	0,3	0,5	0,7	0,9	0,5	0,7	0,9
pH (±0,05)	10,58	10,74	10,83	10,91	10,26	10,59	10,73
($[H_2CO_3]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]$) mol.L^{-1}	0,04	0,08	0,12	0,16	0,04	0,08	0,12
log a(CO_3^{2-}) (±0,005)	-2,397	-2,136	-1,998	-1,907	-2,499	-2,203	-2,054
pK (±0,11)	23,56	23,62	23,66	23,73	23,02	23,38	23,51
$\Delta G^0_f(Fe_2(OH)_2CO_3)$ / kJ mol^{-1}	-1171,9	-1172,3	-1172,5	-1172,9	-1168,8	-1170,9	-1171,8

Tableau 6 : Données utilisées pour la détermination de $\Delta_fG^0(Fe_2(OH)_2CO_3)$ à partir de précipités synthétisés selon les couples (R,R') mentionnés. pH = mesurés, concentrations en espèces carbonatées = calculées, activités en carbonates = déterminées par le logiciel PHREEQC, pK = calculés, $\Delta_fG^0(Fe_2(OH)_2CO_3)$ = calculés.

Pour R<1 et R'<0,5, la coprécipitation chukanovite/$Fe(OH)_2$ a été immédiate (24 h). Pour R>1 et R>0,5, les ions Fe^{2+} et CO_3^{2-} sont en excès par rapport à la stoechiométrie de la chukanovite, conformément à la réaction (5). Or les expériences (mentionnées au paragraphe A.3.a de la première partie) ont montré que pour des rapports supérieurs aux rapports stoechiométriques (R=1, R'=0,5), après 24h, la sidérite ne s'était pas formée. Les précipités étaient composés seulement de chukanovite dans tous les cas. Après deux ans de vieillissement, la sidérite était apparue dans certains précipités seulement, selon un jeu de rapports R et R' certes supérieurs aux rapports stoechiométriques, mais répondant à des conditions encore plus restrictives. De plus les calculs n'avaient pas abouti à des valeurs de $\Delta_f G^0(Fe_2(OH)_2CO_3)$ cohérentes. Cette impasse nous a amenés à considérer que la chukanovite et la sidérite ne pouvaient coexister du fait d'un équilibre thermodynamique entre les deux phases. Cette coexistence a donc une, voire plusieurs origines. En effet, elle semble régie d'une part par les réactions (7) ou (9) qui ne formalisent pas un équilibre thermodynamique. Mais la sidérite peut aussi résulter d'une transformation spontanée de la chukanovite si cette dernière est métastable vis-à-vis de la sidérite dans les conditions experimentales considérées. Ceci expliquerait pourquoi la sidérite semble précipiter dans un deuxième temps car l'espèce métastable précipite toujours en premier. La démonstration de cette piste est développée en deuxième partie de ce manuscrit dans le paragraphe A.1.c.

d. Diagramme d'équilibre potentiel-pH

Un diagramme d'équilibre potentiel-pH du fer en milieu carbonaté incluant la chukanovite peut alors être tracé pour une température de 25°C, une pression atmosphérique de 1bar.

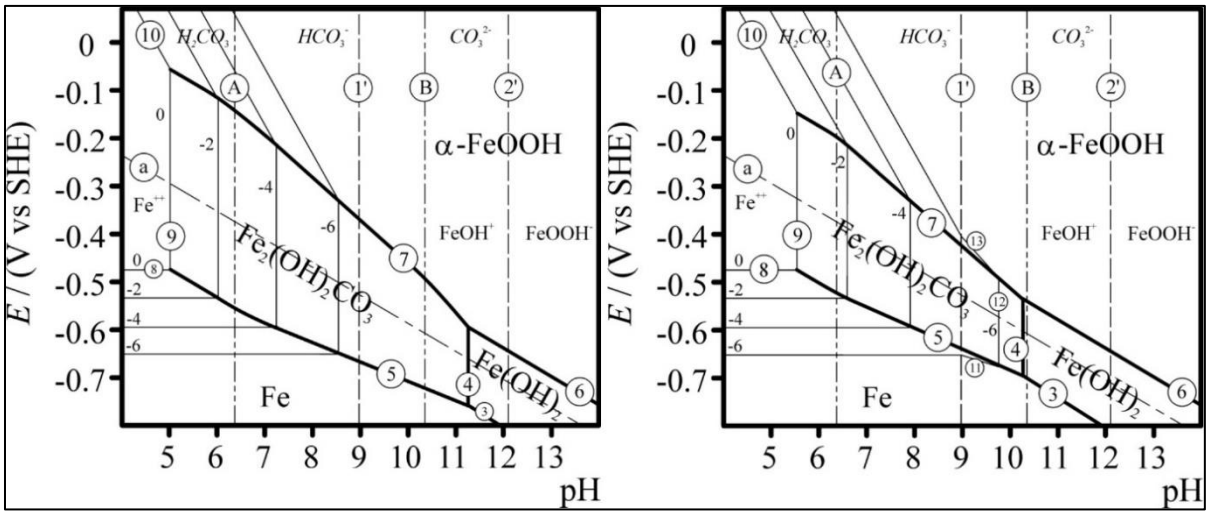


Figure 13 : Diagrammes d'équilibre potentiel-pH du fer en milieu aqueux carbonaté (gauche : a_{CO32-} = 0,1 ; droite : a_{CO32-} = 0,001) à 25°C et 1bar, tracés en considérant la chukanovite (sans la sidérite ni la rouille verte carbonatée).

Deux valeurs d'activités en carbonates ont été choisies pour comparer les domaines de stabilité en fonction de la teneur en carbonates du milieu, à savoir 0,1 et 0,001 (figure 13). Les réactions d'équilibres utilisées pour la construction de ces diagrammes sont rassemblées dans le tableau 7. On observe que le domaine de stabilité, situé à un potentiel négatif signifiant un milieu réducteur, s'étend de pH peu acides à alcalins et rétrécit

lorsque l'activité en carbonates diminue. En l'occurrence la verticale schématisant l'équilibre chukanovite-$Fe(OH)_2$ se déplace vers des pH de moins en moins alcalins.

Ligne n°	Equations
Système Fe - H_2O	
(1')	$Fe^{2+} + H_2O \Leftrightarrow FeOH^+ + H^+$
	$8.98 = \log [Fe^{2+}] - \log [FeOH^+] + pH$
(2')	$FeOH^+ + H_2O \Leftrightarrow FeOOH^- + 2H^+$
	$12.10 = 0.5 \log [FeOH^+] - 0.5 \log [FeOOH^-] + pH$
(3)	$Fe + 2\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-$
	$E_h = - 0.091 - 0.0591\ pH$
(4)	$Fe_2(OH)_2CO_3 + 2H_2O \Leftrightarrow 2\ Fe(OH)_2 + 2\ H^+ + CO_3^{2-}$
	$23.46 = 2\ pH - \log [CO_3^{2-}]$
(5)	(a) $2\ Fe + H_2CO_3 + 2\ H_2O \Leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_3 + 4\ H^+ + 4\ e^-$
	$E_h = -0.192 - 0.0148 \log [H_2CO_3] - 0.0591\ pH$
	(b) $2\ Fe + HCO_3^- + 2\ H_2O \Leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_3 + 3\ H^+ + 4\ e^-$
	$E_h = -0.286 - 0.0148 \log [HCO_3^-] - 0.0443\ pH$
	(c) $2\ Fe + CO_3^{2-} + 2\ H_2O \Leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_3 + 2\ H^+ + 4\ e^-$
	$E_h = -0.439 - 0.0148 \log [CO_3^{2-}] - 0.0296\ pH$
(6)	$Fe(OH)_2 \Leftrightarrow \alpha\text{-}FeOOH + H^+ + e^-$
	$E_h = 0.069 - 0.0591\ pH$
(7)	(a) $Fe_2(OH)_2CO_3 + 2\ H_2O \Leftrightarrow 2\ \alpha\text{-}FeOOH + H_2CO_3 + 2\ H^+ + 2\ e^-$
	$E_h = 0.270 + 0.0295 \log [H_2CO_3] - 0.0591\ pH$
	(b) $Fe_2(OH)_2CO_3 + 2\ H_2O \Leftrightarrow 2\ \alpha\text{-}FeOOH + HCO_3^- + 3\ H^+ + 2\ e^-$
	$E_h = 0.458 + 0.0295 \log [HCO_3^-] - 0.0887\ pH$
	(c) $Fe_2(OH)_2CO_3 + 2\ H_2O \Leftrightarrow 2\ \alpha\text{-}FeOOH + CO_3^{2-} + 4\ H^+ + 2\ e^-$
	$E_h = 0.764 + 0.0295 \log [CO_3^{2-}] - 0.1182\ pH$
(8)	$Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2\ e^-$
	$E_h = - 0.474 + 0.0296 \log [Fe^{2+}]$
(9)	(a) $2\ Fe^{2+} + H_2CO_3 + 2\ H_2O \leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_3 + 4\ H^+$
	$19.11 = 4\ pH + \log [H_2CO_3] + 2 \log [Fe^{2+}]$
	(b) $2\ Fe^{2+} + HCO_3^- + 2\ H_2O \leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_3 + 3\ H^+$
	$12.73 = 3\ pH + \log [HCO_3^-] + 2 \log [Fe^{2+}]$
(10)	$Fe^{2+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow \alpha\text{-}FeOOH + 3\ H^+ + e^-$
	$E_h = 0.835 - 0.0591 \log [Fe^{2+}] - 0.1773\ pH$
(11)	$Fe + H_2O \Leftrightarrow FeOH^+ + H^+ + 2\ e^-$
	$E_h = - 0.208 + 0.0296 \log [FeOH^+] - 0.0296\ pH$
(12)	$2\ FeOH^+ + HCO_3^- \Leftrightarrow Fe_2(OH)_2CO_3 + H^+$
	$-5.24 = pH + 2 \log [FeOH^+] + \log [HCO_3^-]$
(13)	$FeOH^+ + H_2O \Leftrightarrow \alpha\text{-}FeOOH + 2\ H^+ + e^-$
	$E_h = 0.303 - 0.0591 \log [FeOH^+] - 0.1182\ pH$
(14)	(a) $Fe + H_2CO_3 \Leftrightarrow FeCO_3 + 2H^+ + 2\ e^-$
	$E_h = -0.300 - 0.0296 \log [H_2CO_3] - 0.0591\ pH$
	(b) $Fe + HCO_3^- \Leftrightarrow FeCO_3 + H^+ + 2\ e^-$
	$E_h = -0.488 - 0.0296 \log [HCO_3^-] - 0.0296\ pH$
	(c) $Fe + CO_3^{2-} \Leftrightarrow FeCO_3 + 2\ e^-$
	$E_h = -0.793 - 0.0296 \log [CO_3^{2-}]$
(15)	$FeCO_3 + 2\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2\ H^+ + CO_3^{2-}$
	$23.73 = 2\ pH - \log [CO_3^{2-}]$
(16)	(a) $FeCO_3 + 2H_2O \Leftrightarrow \alpha\text{-}FeOOH + H_2CO_3 + H^+ + e^-$
	$E_h = 0.486 + 0.0591 \log [H_2CO_3] - 0.0591\ pH$
	(b) $FeCO_3 + 2H_2O \Leftrightarrow \alpha\text{-}FeOOH + HCO_3^- + 2\ H^+ + e^-$
	$E_h = 0.863 + 0.0591 \log [HCO_3^-] - 0.1182\ pH$
	(c) $FeCO_3 + 2H_2O \Leftrightarrow \alpha\text{-}FeOOH + CO_3^{2-} + 3\ H^+ + e^-$
	$E_h = 1.473 + 0.0591 \log [CO_3^{2-}] - 0.1773\ pH$
(17)	(a) $Fe^{2+} + H_2CO_3 \Leftrightarrow FeCO_3 + 2\ H^+$
	$5.90 = \log [Fe^{2+}] + \log [H_2CO_3] + 2\ pH$
	(b) $Fe^{2+} + HCO_3^- \Leftrightarrow FeCO_3 + H^+$

	$-0.47 = \log [Fe^{2+}] + \log [HCO_3^-] + pH$		
Système H_2O - carbonates			
(a)	$H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2\ e^-$		
	$E_h = 0.000 - 0.059\ pH$		
(A)	$H_2CO_3 \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+$		
	$6.37 = \log[H_2CO_3] - \log[HCO_3^-] + pH$		
(B)	$HCO_3^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$		
	$10.34 = \log[HCO_3^-] - \log[CO_3^{2-}] + pH$		
Données thermodynamiques utilisées			
Espèces	Degré d'oxydation	$\Delta G°_f$ /kj.mol^{-1}	Références
α-Fe	0	0	
$Fe(OH)_{2(s)}$	+ 2	-492	Kelsall et Williams, 1991
$FeCO_{3(s)}$	+ 2	-681	Refass et al., 2006
α-$FeOOH_{(s)}$	+ 3	-485.3	Beverskog and Puigdomenech, 1996
H_2O	-	-237.18	Kelsall et Williams, 1991
Fe^{2+}_{aq}	+2	-91.5	Kelsall et Williams, 1991
$FeOH^+$	+2	-277.4	Kelsall et Williams, 1991
$FeOOH^-$	+2	-376.4	Kelsall et Williams, 1991
H_2CO_3	-	-623.2	Wagman et al., 1982
HCO_3^-	-	-586.8	Wagman et al., 1982
CO_3^{2-}	-	-527.9	Wagman et al., 1982

Tableau 7 : Equations d'équilibres et données thermodynamiques utilisées pour la construction du diagramme E/pH.

4. Les hydroxysulfates de fer

Les travaux présentés dans ce qui suit sont considérés comme juste entamés, bien que beaucoup d'expériences aient été réalisées avec l'aide d'Ilanith Azoulay et de stagiaires. A l'heure de l'écriture de ce manuscrit, rien n'est clairement finalisé et n'a été publié, à commencer par le mode de synthèse. Et encore une fois la connaissance capitalisée à partir des résultats obtenus sur le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et la chukanovite nous est peu profitable pour les composés sulfatés, tant cette étude révèle que d'un point de vue général les propriétés sont très différentes d'un hydroxysel ferreux à l'autre. De fait, ce paragraphe ne contiendra que deux parties traitant de travaux inachevés sur le mode de synthèse et la caractérisation des composés obtenus. Les constantes et propriétés thermodynamiques ne sont pas déterminées. Comme dit dans la partie A-1., la littérature concernant l'hydroxysulfate de fer(II) est la plus ancienne comparée à celle du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et de la chukanovite. Pourtant la variété sulfatée est celle rassemblant le moins de données. Par ailleurs, je rappelle qu'un composé susceptible de correspondre à un hydroxysulfate ferreux n'a jamais été mentionné dans un contexte de corrosion du fer. Les travaux publiés ne concernent que des expériences de laboratoire. Or l'étude entamée semble mettre au jour une forte complexité.

a. Détermination des conditions de synthèse

Le protocole de synthèse repose sur le mélange de sulfate de fer $FeSO_4,7H_2O$ et de soude diluée. Ainsi, R=R'. Deux concentrations $[OH^-]$ ont été testées, 0,2 mol.L^{-1} et 0,4 mol.L^{-1} et trois rapports R= $[Fe^{2+}]/[OH^-]$= R'= $[SO_4^{2-}]/[OH^-]$=1, 2 et 3. Tout a été exécuté en boîte à gants, la préparation des solutions, le mélange et le vieillissement. Les précipités sont restés dans leurs solutions, dans leurs flacons, dans la boîte à gants. Des prélèvements ont

été réalisés entre 24h et 6 mois pour analyses. D'après la littérature, il semble que plusieurs hydroxysulfates ferreux existent (Feitknecht, 1933 ; Takada et al., 1968). On doit donc s'attendre à plusieurs types de signaux caractéristiques susceptibles de les différentier. Le choix des rapports R, R' et des concentrations [OH^-] vise d'une part à mettre en relation $Fe(OH)_2$ avec au moins un hydroxysulfate ferreux du côté des plus faibles concentrations, d'autres part à accéder à plusieurs hydroxysulfate ferreux en balayant une gamme de concentrations [Fe^{2+}] et [SO_4^{2-}] comprise entre 0,2 et 1,2 $mol.L^{-1}$ (tableau 8).

[Fe^{2+}]=[SO_4^{2-}]($mol.L^{-1}$) [OH^-]($mol.L^{-1}$)	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2
0,2	R=R'=1	R=R'=2	R=R'=3		
0,4		R=R'=1		R=R'=2	R=R'=3

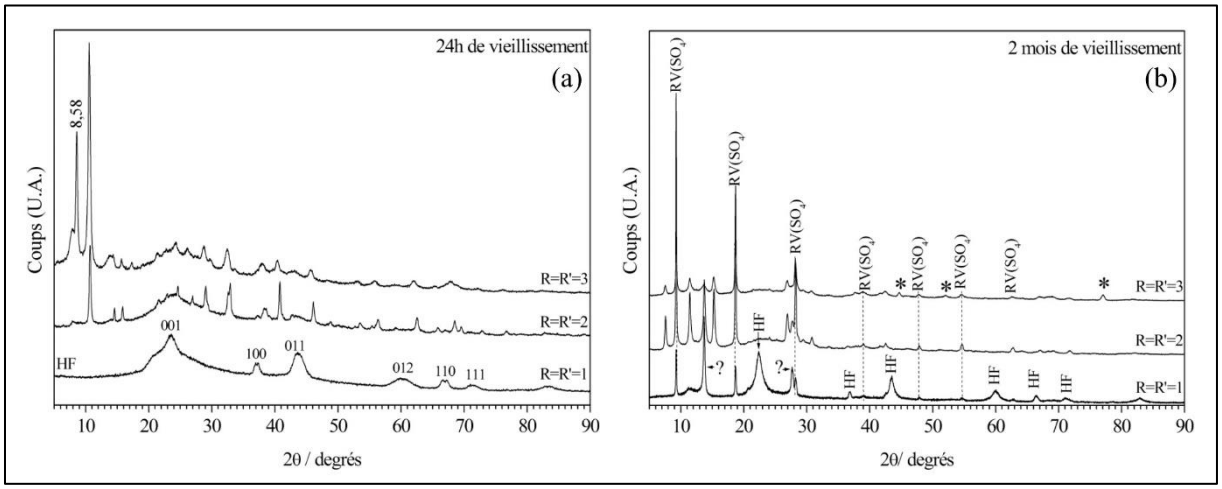
Tableau 8 : Concentration des réactifs testées pour la synthèse d'hydroxysulfates ferreux

La littérature ne fournissant aucun spectre ni diffractogramme, nous n'avons pas de données caractéristiques sur lesquelles nous appuyer. D'un point de vue visuel, les précipités obtenus sont bleu ciel, couleur rappelant celle du précipité synthétique β-$Fe_2(OH)_3Cl$. Les hydroxydes et hydroxysels ferreux sont généralement de couleur blanche. La couleur bleue peut être due à un peu de rouille verte, difficile à éviter selon notre procédé de fabrication. Un peu de solide a été prélevé de chaque flacon, filtré, rincé, sorti de la boîte à gants et laissé à l'air. Il a bruni immédiatement une fois exposé à l'atmosphère ambiante, prouvant une forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène.

b. Caractérisation

Les résultats analytiques présentés dans ce paragraphe visent dans un premier temps à démontrer que les précipités obtenus sont de nature ferreuse, hydroxylée et sulfatée. Ils ne concernent que les précipités pour lesquels [OH^-]=0,2 $mol.L^{-1}$.
Par diffraction des rayons X, on peut confirmer la nature ferreuse des précipités obtenus. La figure 14 montre les diffractogrammes correspondant aux précipités R=R'=1, 2 et 3 à 24h et 2 mois de vieillissement (note : la bande large centrée sur 24° correspond au glycérol). Le diffractogramme du précipité R=R'=1 vieilli 24h correspond au composé $Fe(OH)_2$ (figure 14a). Après 2 mois de vieillissement, les pics observés sur la figure 14b montrent un mélange de $Fe(OH)_2$ et de rouille verte sulfatée. D'autres pics non identifiés apparaissent sur le diffractogramme (13,7° et 27,8°). L'oxydation de $Fe(OH)_2$ en rouille verte sulfatée, suite au mélange $FeSO_4$ + NaOH, où l'eau solvante joue le rôle d'oxydant, a déjà été démontrée (Bessière et al., 1999. Dans cet article R=R'=0,6). Dans notre cas comme dans l'article de Bessière et al., le rapport utilisé (ici R=R'=1) amène à un excès d'ion ferreux et sulfates par rapport à la stoechiométrie de l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ (R=0,5). Ces espèces se retrouvent dissoutes et interviennent alors dans le processus d'oxydation de l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ en rouille verte sulfatée selon la réaction proposée: $5Fe(OH)_2 + Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \Leftrightarrow Fe_6(OH)_{12}SO_4 + H_2$ (13). Les diffractogrammes des précipités R=R'=2 et 3 vieillis 24h montrent le même ensemble de pics (sauf celui à 8,58° qui s'ajoute pour R=R'=3) suggérant que ces précipités ont la même composition (tableau 9). La ou les phases correspondantes sont non identifiables par les bases de données JCPDS et COD.
Les diffractogrammes des mêmes précipités vieillis 2 mois montrent également le même ensemble de pics mais différent de celui observé à 24h de vieillissement. On observe

notamment sur les diffractogrammes de la figure 14b les pics de la rouille verte sulfatée. Cette dernière n'était pas présente à 24h (figure 14a). De plus les pics observés à 24h de vieillissement ont tous disparu. Ceci suggère que le précipité initial obtenu pour R=R'=2 et R=R'=3, comme $Fe(OH)_2$, n'est pas stable thermodynamiquement dans l'électrolyte residuel et s'est transformé en rouille verte sulfatée. Notons que le précipité a été fabriqué en atmosphère anoxique à partir d'un sel ferreux. Par ailleurs, un dégazement a été observé dans les premiers temps du vieillissement, à l'intérieur des flacons fermés et conservés en boîte à gants, par la formation de bulles partant du solide et traversant le surnageant vers la surface (ceci avait été aussi observé dans le flacon de $Fe(OH)_2$). Il est donc très probable qu'il s'agisse d'un dégagement d'hydrogène dû à une réaction d'oxydoréduction implicant la réduction de l'eau et l'oxydation du solide en rouille verte sulfaté. Il semble donc que le phénomène d'oxydation en rouille verte observé pour $Fe(OH)_2$ se produise aussi pour le précipité obtenu pour R=R'=2 et 3, qui ne contient pas $Fe(OH)_2$. Pour ces raisons, l'hypothèse d'une nature exclusivement ferreuse de ces précipités est privilégiée.



*La figure 14 : Diffractogrammes correspondant aux précipités R=R'=1, 2 et 3 à (a) 24h et (b) 2 mois de vieillissement. HF = $Fe(OH)_2$, RV(SO_4) = rouille verte sulfatée, * = pics dus au porte échantillon, ? = pics non interprétés pour R=R'=1 vieilli 2 mois. $\lambda_{Co\text{-}K\alpha}$ = 0.17903 nm.*

d_{hkl} (Å)	Intensité (%)	2theta (°)	**d_{hkl} (Å)**	Intensité (%)	2theta (°)
9,59	100	10,71	**2,29**	27	46,07
7,07	17	14,54	**2,16**	7	48,89
6,48	21	15,88	**2,02**	4	52,73
4,80	9	21,5	**1,99**	8	53,44
4,50	9	22,97	**1,93**	5	55,35
4,20	15	24,61	**1,90**	14	56,29
3,84	10	26,99	**1,82**	5	59,01
3,57	31	29,02	**1,72**	18	62,57
3,19	31	32,6	**1,65**	7	65,83
3,16	43	32,92	**1,62**	4	66,99
2,80	6	37,26	**1,59**	15	68,47
2,73	16	38,3	**1,57**	8	69,46
2,57	50	40,79	**1,51**	5	72,85

Tableau 9 : Données relatives aux pics de diffraction du précipité obtenu en mélangeant $FeSO_4,7H_2O$ et NaOH pour les rapports R=R'=2 vieilli 24h. $\lambda_{Co\text{-}K\alpha}$ = 0.17903 nm.

Par spectroscopie IRTF, nous pouvons démontrer la présence de groupements hydroxyles et sulfates. La figure 15 regroupe les spectres infrarouges des précipités R=R'=1,2,3

vieillis 24h, 1 semaine, 3 semaines, 1 mois et 2 mois. Le phénomène observé par DRX, à savoir l'instabilité des précipités, est aussi démontré par spectroscopie IRTF. Le précipité obtenu pour R=R'=1 après 24h correspond à $Fe(OH)_2$, identifiable par le pic à 3632 cm^{-1}. Un massif centré à 1103 cm^{-1} apparaît dès une semaine de vieillissement, accompagné d'une bande large centrée à 3400 cm^{-1}. Le premier correspond au groupement SO_4^{2-}, la deuxième à la vibration d'élongation OH. Le composé correspond à de la rouille verte sulfatée. Les précipités obtenus pour R=R'=2 et 3 montrent un spectre identique après 24h de vieillissement. Les spectres évoluent également avec le temps et les modifications structurales semblent similaires dans les deux cas. Concernant le spectre correspondant à R=R'=2 et 24h de vieillissement, l'ensemble des bandes est répertorié dans le tableau 10. Ce spectre montre un doublet de bandes fines à 3640 et 3533 cm^{-1} associé à une bande plus large à 3429 cm^{-1}. Ceci correspond à des bandes d'élongations de groupements hydroxyles OH. Les bandes les plus fines peuvent signifier que le composé correspond à un hydroxyde, la bande large peut indiquer qu'en plus il est hydraté. Une bande très faible située à 1650 cm^{-1} est observable et indique la présence d'eau. Mais celle-ci peut aussi avoir été adsorbée sur le solide. Les bandes associées au massif à 1134 cm^{-1} correspondent au groupement sulfate SO_4^{2-}. Il s'agit donc bien d'un composé ferreux sulfaté, hydroxylé, éventuellement hydraté. Les spectres correspondant à R=R'=2 et 3 et 2 mois de vieillissement sont semblables signifiant que les précipités sont composés de la même phase ou du même mélange de phases.

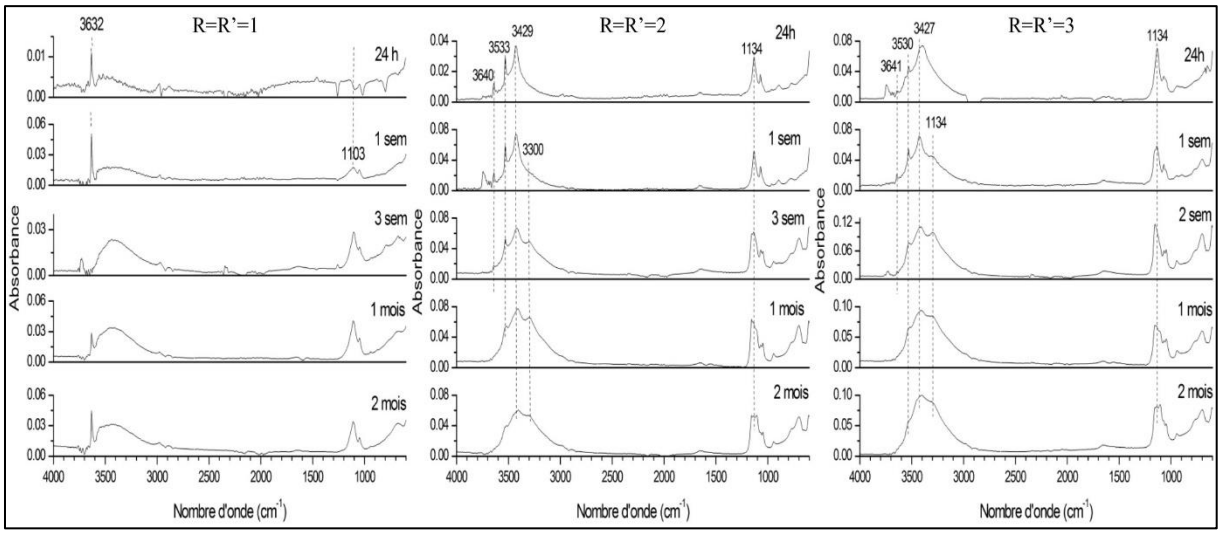


Figure 15 : Spectres infrarouges des précipités préparés en mélangeant $FeSO_4,7H_2O$ et NaOH pour les rapports R=R'=1, 2, 3 vieillis 24h, 1 semaine, 3 semaines, 1 mois et 2 mois.

L'idée a alors été de chercher les spectres infrarouges et diffractogrammes d'autres hydroxysulfates métalliques et de les comparer avec le spectre infrarouge du précipité R=R'=2 vieilli 24h. Les spectres infrarouges de la langite ($Cu_4(OH)_6SO_4,2H_2O$), la kobyashevite ($Cu_5(OH)_6(SO_4)_2,4H_2O$), l'antlérite ($Cu_3(OH)_4SO_4$), la mooreite ($Mg_{15}(OH)_{26}(SO_4)_2,8H_2O$) montrent effectivement des similitudes, avec le même type de doublets fins situé dans la zone des hauts nombres d'onde associée à la vibration d'élongation OH (cf. Base de données « The RRUFF™ Project » sur : http://rruff.info).
Le précipité a été analysé en microspectroscopie de fluorescence X afin de proposer une formule chimique. Pour cela, une petite quantité de solide obtenu pour R=R'=2 a été prélevée à 24h de vieillissement et sortie de la boîte à gants. Une moyenne du rapport atomique Fe/S a été déterminée à partir d'une dizaine de points de mesures. Le rapport

%atFe/%atS obtenu est proche de 6. Ceci conduit à un composé de formule $Fe_6(OH)_{10}SO_4,nH_2O$. Or il existe la redgillite ($Cu_6(OH)_{10}SO_4,H_2O$) et la montetrisaite ($Cu_6(OH)_{10}SO_4,2H_2O$) dont notre composé pourrait être isomorphe.
Il semble donc qu'un hydroxysulfate ferreux, de formule $Fe_6SO_4(OH)_{10},nH_2O$, se forme pour R=R'>1 et, dans les conditions expérimentales appliquées, se transforme spontanément en rouille verte sulfatée. Cette transformation s'opère via un composé intermédiaire, soit ferreux, soit ferreux-ferrique.

3640 cm^{-1}	élongation OH
3533 cm^{-1}	élongation OH
3429 cm^{-1}	élongation OH de l'eau
1650 cm^{-1}	déformation de la molécule d'eau
1134 cm^{-1}	élongation antisymétrique ν_3 du groupement SO_4^{2-}
1106 cm^{-1}	élongation antisymétrique ν_3 du groupement SO_4^{2-}
1069 cm^{-1}	élongation antisymétrique ν_3 du groupement SO_4^{2-}
896 cm^{-1}	déformation OH
777 cm^{-1}	déformation OH

Tableau 10 : Interprétation des bandes de vibration infrarouge du précipité obtenu en mélangeant $FeSO_4,7H_2O$ et NaOH pour les rapports R=R'=2 vieilli 24h.

C- Processus d'oxydation des hydroxysels ferreux

Les hydroxysels ferreux, sensibles à l'oxygène, ont tendance à s'oxyder au contact de l'air. Il est donc important de déterminer et de comprendre leurs processus d'oxydation, d'identifier le composé ferrique final et d'éventuels composés intermédiaires accompagnant leur transformation.

1. Les procédés d'oxydation

Nous procédons selon deux variantes :
- de façon dite ménagée : l'oxydant (oxygène) est amené de façon progressive et continue.
- de façon dite rapide : un réactif oxydant est choisi de manière à provoquer une transformation brutale et violente de l'hydroxysel.

a. L'oxydation ménagée

Après mélange des réactifs et un éventuel vieillissement de la suspension en conditions désaérées, le tout est versé dans une cellule en verre maintenue dans un bain d'eau thermostaté à 25°C pour associer l'expérience à l'état standard. La suspension est agitée grâce à un agitateur magnétique réglé typiquement à 600 tr/min. Un suivi continu du potentiel redox et du pH de la solution en fonction du temps est réalisé en temps réel. Un système d'acquisition, piloté par une application créée sous le logiciel LabVIEW, est relié à un potentiomètre ainsi qu'à un pH-mètre. Les deux appareils combinent un système de trois électrodes qui sont une électrode de référence au calomel saturée, une électrode de platine et une électrode de pH combinée à une sonde en température. Le barreau aimanté mesure 4 cm de long et 8 mm de diamètre. Pour l'étude des mécanismes d'oxydation par l'oxygène dissous, nous avons utilisé deux types de cellules différents pour comparer l'apport d'oxygène, un bécher ouvert de 400 mL et une cellule de 300 mL pouvant se fermer hermétiquement. Le flux d'oxygène n'est pas mesuré en soi mais l'apport relatif en oxygène de l'air dépend du degré d'ouverture des cellules. La vitesse de rotation du barreau aimanté influe sur le flux d'oxygène également. Cela joue sur la cinétique du processus réactionnel et sa durée totale mais nous avons observé que cela ne modifiait pas le mécanisme mis en jeu. La vitesse choisie résulte d'un compromis garantissant un certain confort de manipulation, à savoir un temps raisonnable d'expérience et l'affranchissement de certains désagréments dus à une vitesse trop rapide (éclaboussures de la suspension, détérioration des électrodes par des chocs, etc.).
Ce procédé simule les situations favorables à une oxydation que peut subir un composé ferreux dans un milieu aqueux ouvert à l'oxygène dans lequel l'oxygène diffuse naturellement dépendamment des conditions environnementales. Les courbes obtenues sont généralement composées de sauts et de paliers. On peut ainsi suivre l'évolution du solide à travers les évolutions à caractère rédox et acido-basique de la solution. Par exemple, un saut vers les potentiels plus positifs marque la fin de la transformation d'une espèce en une autre ayant subi une oxydation. L'évolution du pH renseigne sur le caractère acido-basique de cette réaction d'oxydation et du milieu dans lequel un composé peut exister. Un palier signifie que la réaction est en cours. Les valeurs de potentiel de ce palier correspondent à un potentiel mixte. Il combine l'oxydation du fer et la réduction de l'oxygène dissous. Il ne correspond pas, en théorie, au potentiel d'équilibre

associé à la réaction d'oxydation seule. Le potentiel mesuré par l'électrode de platine lors d'une oxydation ménagée correspond à un potentiel mixte combinant les couples Fe(III)/Fe(II) et O_2/H_2O. Dans notre dispositif, il augmente avec la vitesse de rotation du barreau aimanté agitant la suspension et régulant l'apport d'oxygène gazeux. Par conséquent il est possible d'approcher le potentiel d'équilibre en diminuant la vitesse d'agitation de la suspension (Bourdoiseau et al., 2012).
Aussi, le procédé d'oxydation ménagée renseigne sur le caractère plus ou moins oxydant ou réducteur du milieu dans lequel une phase peut exister. Enfin, il favorise la plupart du temps les processus de dissolution-recristallisation.

b. L'oxydation rapide

Il s'agit ici de provoquer une oxydation quasi-instantanée du fer dans le solide en suspension. Pour cela un oxydant puissant, typiquement le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), est versé sous agitation dans le récipient de la suspension. Cette réaction est violente et très exothermique. Elle peut occasionner la formation d'une mousse ou un bouillonnement, voire un dégagement de fumée.
Ce procédé simule les situations favorables à une oxydation que peut subir un composé ferreux lorsqu'il est exposé brutalement à un flux très important d'oxygène comme un séchage très rapide par exemple. Mais il a surtout l'avantage de pouvoir parfois « figer » la structure cristalline. Ainsi le composé ferrique obtenu peut dans certains cas conserver, totalement ou partiellement, la structure cristalline du composé ferreux initial. En effet, ce procédé favorise les processus de transformation solide-solide du composé ferreux au composé ferrique sans passer par d'éventuels composés intermédiaires comme les rouilles vertes.

2. Composés obtenus par oxydation ménagée

Les processus d'oxydation ménagée peuvent différer, à l'image des courbes de potentiel qui ne se ressemblent pas forcément d'un hydroxysel ferreux à l'autre alors que les conditions expérimentales restent inchangées.

a. Passage par la rouille verte

Ce processus s'applique au composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et aux hydroxysulfates ferreux. Pour le premier, cela avait déjà été démontré par Refait et Génin (Refait et Génin, 1997).
La courbe d'oxydation de β-$Fe_2(OH)_3Cl$ montre trois paliers et trois sauts de potentiels signifiants deux composés intermédiaires entre le composé ferreux et le composé ferrique final. Il s'agit de deux rouilles vertes chlorurées. La première formée, nommée RV(Cl^-), correspond à la formule $[Fe^{II}_3Fe^{III}(OH)_8]^+[Cl^-,nH_2O]^-$, soit 25% du fer contenu dans la structure est sous forme ferrique. La deuxième, nommée RV(Cl^-)*, montre en toute logique un taux d'oxydation supérieur ; sa formule $[Fe^{II}_{3-x}Fe^{III}_{1+x}(OH)_8]^{(1+x)+}[Cl^-,nH_2O]^{(1+x)-}$ fait intervenir un terme x dont la valeur peut aller jusqu'à 1/3. Cela amène la teneur en fer ferrique à hauteur de 33% dans la structure. Par ailleurs Refait et Génin ont aussi démontré que le produit ferrique final dépend du rapport R' (=2R car le précipité ferreux est préparé à partir de $FeCl_2,4H_2O$) (Refait et Génin, 1993 ; Refait et Génin, 1997). Pour R'=1 (R=0,5) le précipité initial est $Fe(OH)_2$ et le composé final est la magnétite (Fe_3O_4). La transformation se fait sans passer par la rouille verte RV(Cl^-). Lorsque R' augmente,

entre 1,11 et 1,75, le produit final est la lépidocrocite et RV(Cl^-) intervient en composé intermédiaire à la transformation. Mais entretemps le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ apparaît dans le précipité initial puisque nous avons montré qu'il était présent avec $Fe(OH)_2$ pour R'=1,4 et seul à R'=2,25 (Rémazeilles et Refait, 2008). Lorsque l'excès en chlorures devient important (ex : R'=5, R=2,5), le produit final est la goethite et la rouille verte RV(Cl^-)* s'ajoute dans le processus d'oxydation. Enfin pour de plus grandes valeurs de R', typiquement R'=8, le produit final est l'akaganéite. Ceci démontre que le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ ne s'oxyde pas forcément en akaganéite. La figure 16 montre un exemple de courbes de potentiel et de pH, extrait de l'article de Refait et Génin (Refait et Génin, 1997) pour R'=8, reproduites à plusieurs reprises durant mes expériences, vu que nous nous sommes énormément appuyés sur les résultats présentés ci-dessus pour étudier plus en détail la formation de l'akaganéite (Rémazeilles et Refait, 2007).

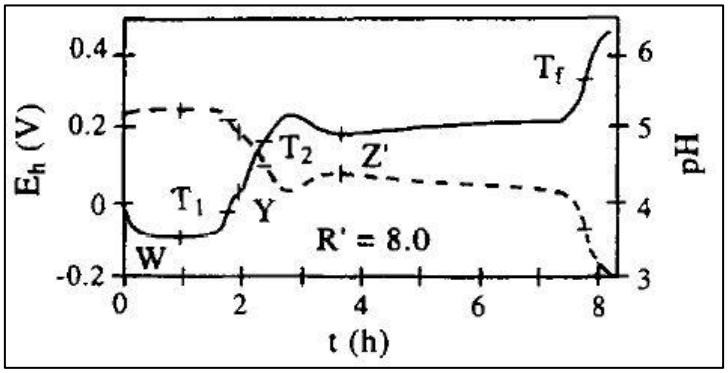


Figure 16 : Courbes de potentiel (trait plein) et de pH (pointillé) obtenues lors de l'oxydation ménagée de β-$Fe_2(OH)_3Cl$ (Refait et Génin, 1997).

Une très forte teneur en chlorures est donc primordiale pour amener à la formation d'akaganéite. Une expérience complémentaire a permis de mettre au jour un paramètre déterminant (Rémazeilles et Refait, 2007). Deux électrodes d'acier ont été plongées dans deux solutions différentes contenant la même concentration en chlorures à 2 $mol.L^{-1}$. Une solution a été fabriquée par dissolution de NaCl, l'autre par dissolution de $FeCl_2,4H_2O$. Les électrodes ont été laissées à l'abandon, surfaces dirigées vers le bas de chaque récipient ouvert, sans agitation. Cela revient aussi à une oxydation ménagée puisque l'oxygène diffuse naturellement dans le liquide mais les ions ferreux proviennent d'un substrat ferreux solide. Après deux semaines les électrodes ont été sorties et les produits de corrosion ont été analysés. La surface de l'électrode plongée dans la solution de NaCl n'a pas montré de corrosion généralisée mais de nombreuses piqûres. Ces piqûres contenaient un composé noir qui s'est avéré être de la maghémite (γ-Fe_2O_3). En revanche l'électrode extraite de la solution de $FeCl_2$ était entièrement recouverte d'un couche bleu foncé avec localement des zones marrons. Le composé bleu foncé était la rouille verte chlorurée et le composé marron était l'akaganéite. La seule différence entre les deux dispositifs étant la présence de fer dissous dans le milieu aqueux. Nous en avons déduit que l'akaganéite ne peut se former qu'en présence de fortes concentrations en chlorures et en fer dissous. Ceci est très important car permet de préciser des contextes favorables à l'apparition d'akaganéite mais revient aussi sur certaines idées reçues. Ainsi l'akaganéite ne peut pas se former à la surface d'un acier qui se corrode en eau de mer, sous entendu dans un électrolyte dont la composition chimique est celle de l'eau de mer. Si l'akaganéite apparaît en milieux marins, c'est parce que l'électrolyte a subi une modification de sa composition chimique, à savoir une très forte augmentation de la

teneur en chlorures et l'apparition de fer dissous et que le système se trouve en conditions oxydantes. Cela peut se produire par exemple lors du séchage d'une surface corrodée exposée à l'air (zone de marnage, pulvérisation d'embruns, etc.). L'akaganéite est bien connue dans le milieu de la conservation des objets archéologiques, qu'ils soient extraits du milieu marin ou d'un sol et a longtemps été considérée comme se formant *in situ* (sauf par quelques restaurateurs d'expérience). Nous avons démontré là que cela est peu probable et qu'elle résulte plutôt de l'oxydation lors du séchage après la mise au jour du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ qui est celui formé *in situ*. En effet, l'électrolyte dans une zone confinée à la surface d'un acier, comme une piqûre, peut devenir concentré en chlorures et en fer et appauvri en oxygène. Ceci peut conduire à la précipitation de β-$Fe_2(OH)_3Cl$. Et si l'objet est abandonné pendant très longtemps au fond de la mer, β-$Fe_2(OH)_3Cl$ peut devenir le composé majoritaire de la couche de rouille comme observé sur les barres de fer gallo-romaines des Saintes Maries de la Mer.
Nous avons aussi montré que l'hydroxysulfate ferreux inclut la rouille verte dans son processus d'oxydation ménagée. La figure 17 montre les courbes de potentiel (trait plein) et de pH (pointillé) obtenues lors de l'oxydation ménagée du précipité fabriqué selon R=R'=1 et [OH]=0,4 $mol.L^{-1}$ et vieilli 1 semaine. Notons qu'il s'agit du même composé que pour R=R'=2 et [OH]=0,2 $mol.L^{-1}$. Les courbes montrent un palier intermédiaire entre les point I et F. Les prélèvements aux points 1, 2, 3 et 4 montrent (i) pour le point 1 l'hydroxysulfate ferreux (ii) pour les point 2 et 3 la rouille verte sulfatée (iii) pour le point 4 la goethite.

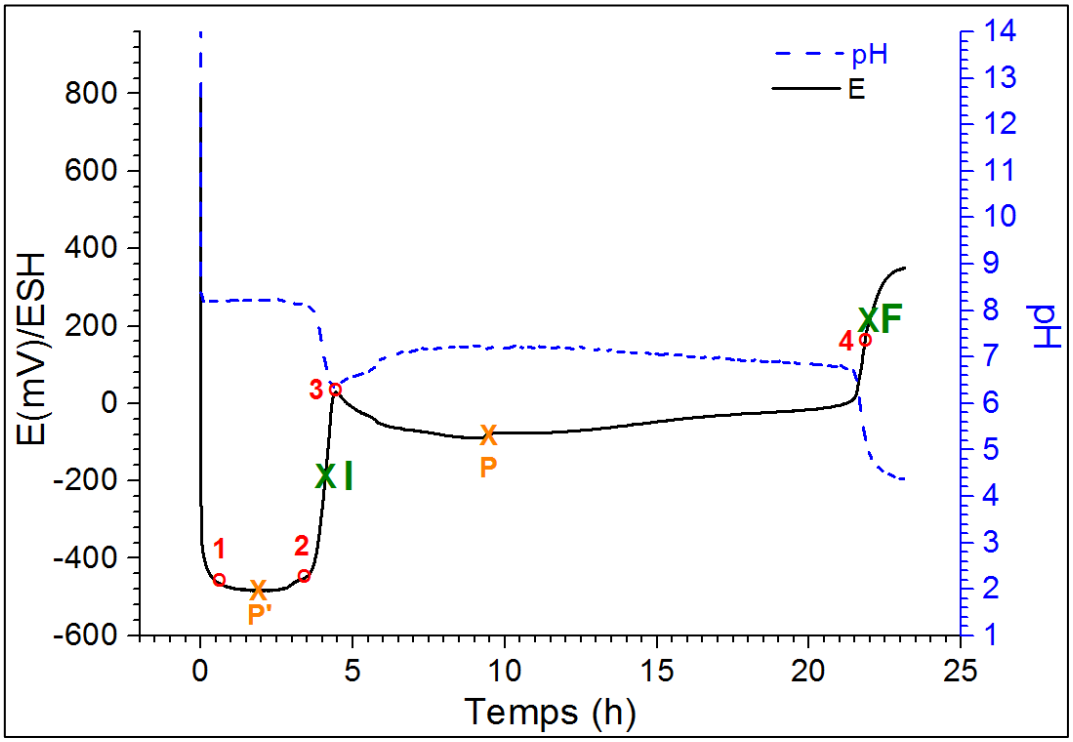


Figure 17 : Suivi au cours du temps du potentiel redox (trait plein) et du pH (pointillés) d'une suspension aérée de précipités (hydroxysulfates) ferreux. R = R' = 1, [OH]=0,4 $mol.L^{-1}$, vieillissement d'une semaine. Les points 1 à 4 désignent les prélèvements effectués pour analyse.

b. *Oxydation sans intervention de la rouille verte*

Ce paragraphe reprend des résultats de la thèse d'Ilanith Azoulay, publiés dans les articles d'Azoulay et al. en 2014 et 2015.
Il s'avère, parmi les trois hydroxysels ferreux étudiés, que seule la chukanovite n'est pas concernée par un passage par la rouille verte en cas d'oxydation ménagée. La figure 18 montre la courbe de potentiel en fonction du temps lors de l'oxydation ménagée de quatre suspensions de chukanovite fabriquées avec les rapports (i) R=1, R'=0,5 (conditions stœchiométriques, courbe 1), (ii) R=1, R'=1 (excès de carbonates, courbe 2), (iii) R=1,2, R'=0,5 (excès de fer, courbe 3), (iv) R=1,5, R'=1 (excès de fer et de carbonates, courbe 4). Les points I_i correspondent à un saut de potentiel intermédiaire, les points P'_i correspondent aux potentiels des plateaux initiaux et P_i à ceux des plateaux intermédiaires, enfin les points F_i correspondent aux sauts de potentiel finaux. Par ailleurs l'oxydation ménagée de la suspension de chukanovite fabriquée selon les conditions stœchiométriques a été réalisée plusieurs fois afin de confirmer la reproductibilité de l'expérience et des valeurs des points P', I, P et F. On remarque la présence de points P' et I pour les courbes 1 et 4 signifiant un mécanisme d'oxydation en deux étapes réactionnelles. On peut alors supposer qu'à l'instar de $Fe(OH)_2$ ou β-$Fe_2(OH)_3Cl$, l'étape intermédiaire fait intervenir la rouille verte. Le composé solide a été analysé au fur et à mesure de son évolution dans le cas de la chukanovite fabriquée selon les conditions stœchiométriques (courbe 1). La figure 19 montre les spectres infrarouges du solide à t_0, $t_{P'}$, t_{0+1h} (figure 19a) et t_{0+2h}, t_P, t_F (figure 19b). Les spectres à t_0 et $t_{P'}$ correspondent à la chukanovite seule. On voit qu'après 1h d'oxydation le pic à 1019 cm^{-1}, caractéristique de la lépidocrocite (γ-FeOOH), apparaît sur le spectre. Les spectres de la figure 19b montrent clairement que la chukanovite se transforme en lépidocrocite et en goethite (α-FeOOH). La rouille verte n'a été mise en évidence à aucun moment et semble donc absente du processus, y compris lorsque la courbe d'oxydation montre un palier intermédiaire. L'explication peut provenir du comportement qu'à la chukanovite vis-à-vis des ions Fe^{3+}. Dans le paragraphe suivant, il sera question de l'emploi du péroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour provoquer une oxydation brutale des composés ferreux. Mais nous employons aussi le peroxyde d'hydrogène dans le cadre d'expériences d'oxydation ménagée afin d'accélérer le processus sans le modifier. Pour cela, de faibles quantités sont ajoutées successivement à la suspension durant l'oxydation. L'acquisition du potentiel et l'analyse du solide en fonction du temps permet de s'assurer que l'ajout de H_2O_2 n'a qu'un effet cinétique (figure 20). La courbe de potentiel obtenue avec ajout de H_2O_2 (courbe 1 de la figure 20a) suit globalement celle sans ajout (courbe 2 de la figure 20a). L'évolution du solide est également reproduite (figure 20b). La chukanovite se transforme en oxyhydroxydes ferriques (lépidocrocite/goethite). Le rôle du peroxyde d'hydrogène est ici d'oxyder le fer(II) en fer(III). La phase solide correspondant au point P' est la chukanovite seule. La lépidocrocite apparaît à partir du point I. Le palier initial caractérisé par le point P' correspondrait alors à la transformation d'une chukanovite purement ferreuse en une chukanovite contenant du fer(III). La capacité de la chukanovite à intégrer une quantité significative de fer(III) dans sa structure ferait donc la différence avec les autres hydroxysels ferreux et cette chukanovite contenant du fer(III) serait l'alternative à la rouille verte (en tant que composé ferreux-ferrique) dans le processus d'oxydation. Nous avons pu donner une estimation (grossière) du pourcentage de fer(III) que la chukanovite est capable d'intégrer avant qu'elle ne se transforme en lépidocrocite en comparant les temps des différentes étapes du processus d'oxydation. En tant que composé ferreux-ferrique en soi, elle serait capable d'intégrer 12,5% de fer(III) (Azoulay

et al., 2014). La formule $Fe^{II}_{2-x}Fe^{III}_{x}(OH)_{2-x}O_xCO_3$ est proposée. L'hypothèse de l'existence d'une telle chukanovite contenant du fer(III) est en accord avec l'étude réalisée par Erdös et Altorfer. L'analyse chimique qu'ils avaient réalisée sur une chukanovite naturelle mise en évidence dans la couche de rouille d'un échangeur d'eau chaude avait révélé un pourcentage en fer(III) de 10% (Erdös et Altorfer, 1976).

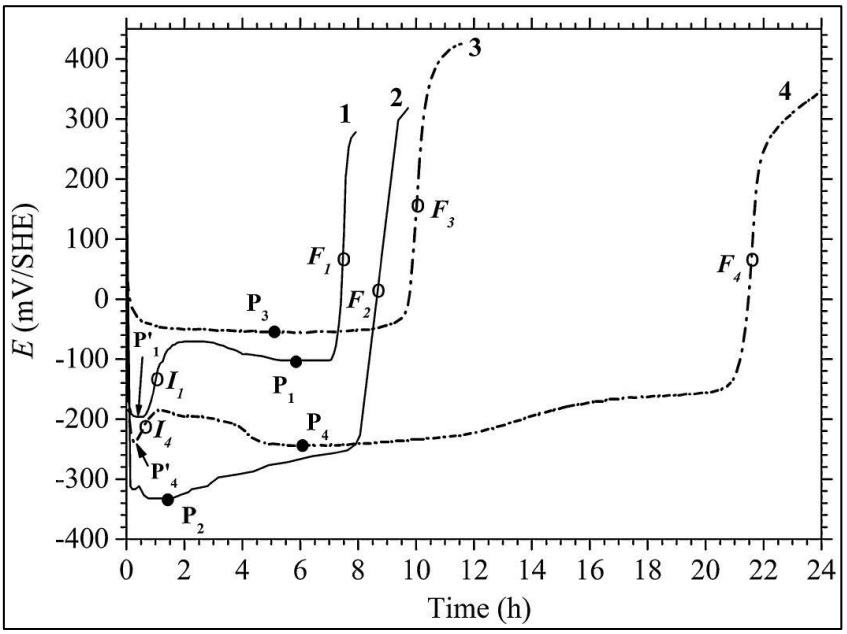


Figure 18 : Courbes de potentiel en fonction du temps lors de l'oxydation ménagée de quatre suspensions de chukanovite fabriquées avec les rapports (i) R=1, R'=0,5 (conditions stœchiométriques, courbe 1), (ii) R=1, R'=1 (excès de carbonates, courbe 2), (iii) R=1,2, R'=0,5 (excès de fer, courbe 3), (iv) R=1,5, R'=1 (excès de fer et de carbonates, courbe 4). Les points I_i correspondent à un saut de potentiel intermédiaire, les points P_i correspondent aux points des plateaux et les points F_i correspondent aux sauts de potentiel finaux (Azoulay et al., 2015).

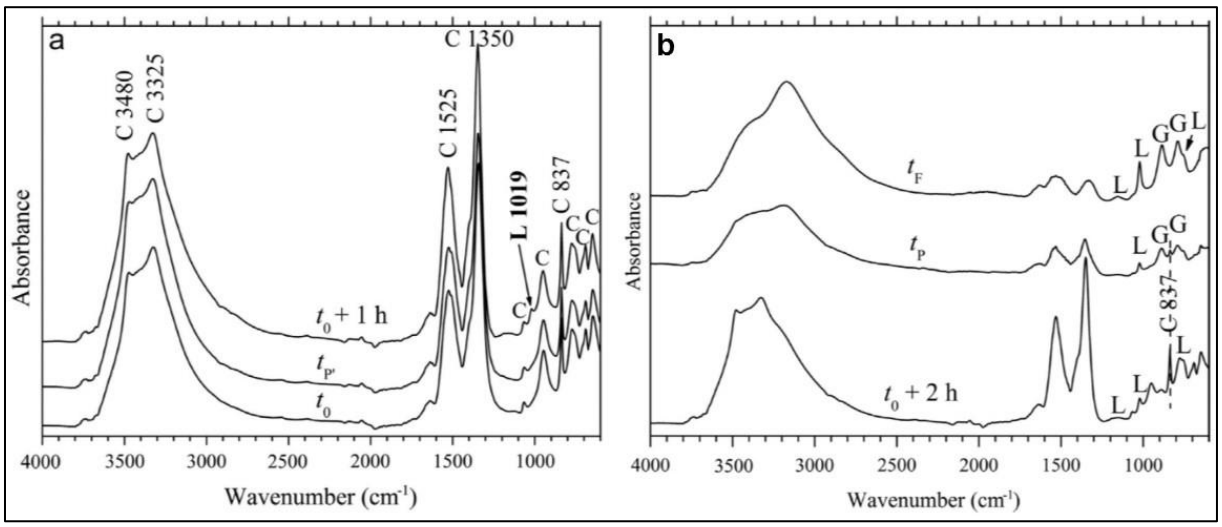


Figure 19 : Spectres infrarouge du précipité fabriquée avec R=1 et R'=0,5 au fur et à masure de son oxydation aérée, à t_0, $t_{P'}$, t_{0+1h} (a) et t_{0+2h}, t_P, t_F (b). C=chukanovite, L=lépidocrocite, G=goethite (Azoulay et al., 2014).

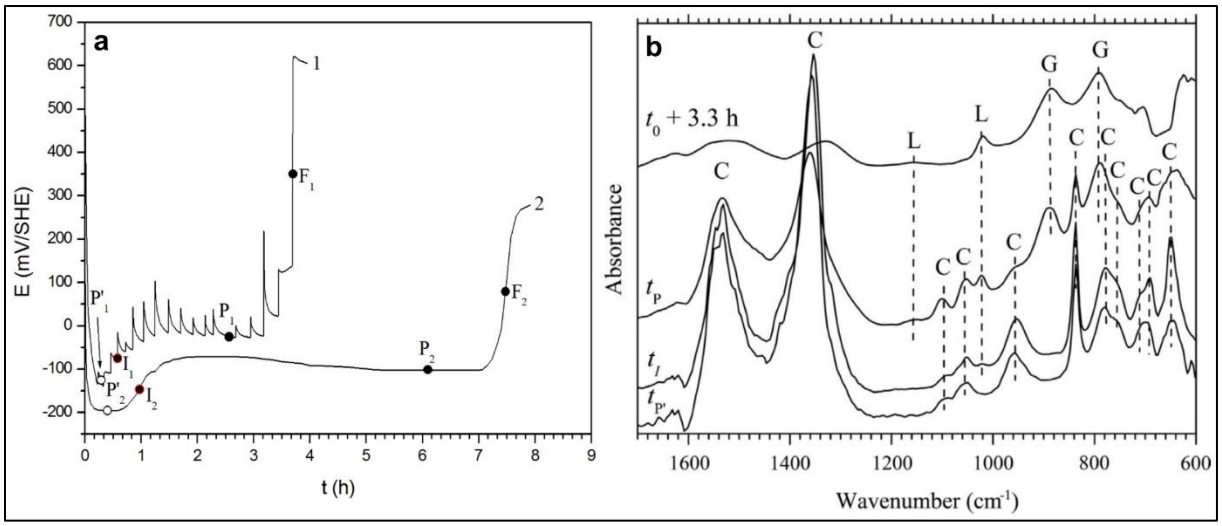


Figure 20 : Courbes de potentiel en fonction du temps lors de l'oxydation ménagée de chukanovite fabriquée avec les rapports R=1, R'=0,5, (a) avec ajouts successifs de H_2O_2 (courbe 1) et sans ajout de H_2O_2 (courbe 2), (b) spectres infrarouge de la suspension au fur et à mesure du temps sous l'effet de l'oxydation par l'oxygène+H_2O_2 (Azoulay et al., 2014).

Au final, un processus d'oxydation en milieu aqueux de la chukanovite dans le cas d'une oxydation ménagée a été proposé. Les étapes sont résumées en figure 21. L'intervention de la ferrihydrite dans le processus a été démontrée thermodynamiquement. Il semble en effet que les potentiels et pH des points P correspondant à l'étape de transformation de la chukanovite en un composé ferrique marquent les conditions d'équilibre entre la chukanovite et un composé ferrique mal cristallisé, probablement la ferrihydrite. Celle-ci n'a pas été observée expérimentalement car métastable vis-à-vis de la goethite et la lépidocrocite. Sa durée de vie supposée courte n'a pas permis sa mise en évidence par les techniques de caractérisation utilisées (Azoulay et al., 2015).

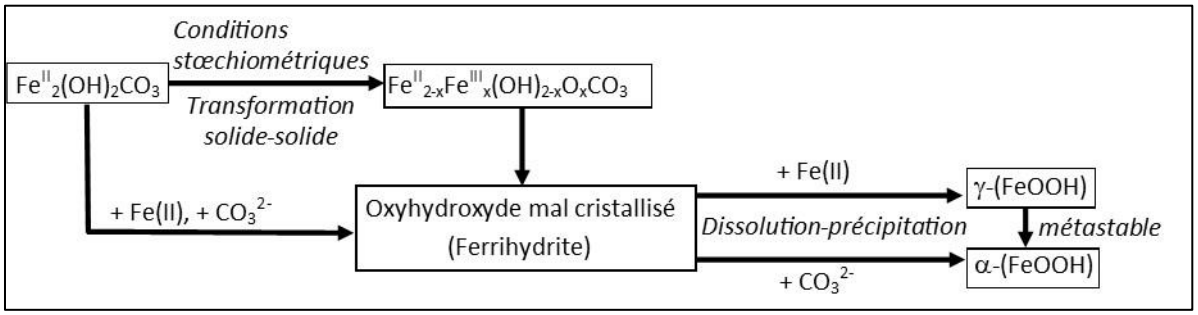


Figure 21 : Représentation schématique des processus d'oxydation de la chukanovite

3. Composés obtenus par oxydation rapide

Le processus d'oxydation rapide est réalisé en versant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur le précipité ferreux. Cette pratique est ancienne et a déjà permis de démontrer que l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ se transforme de cette façon en feroxyhyte δ-FeOOH (Bernal et al., 1959). La quantité de moles de H_2O_2 est calculée pour que la totalité du fer soit oxydé par un seul ajout. L'oxydation totale peut être vérifiée en mesurant le potentiel de la solution. Un saut important de potentiel après l'ajout puis une stabilisation à plusieurs centaines de mV indique le dépassement du point F (figure 22). L'oxydation est quasi-

instantanée. Notons que le faible temps passé exposé à l'air en théorie contribue partiellement à l'oxydation du composé. Cette contribution est considérée ici comme négligeable.

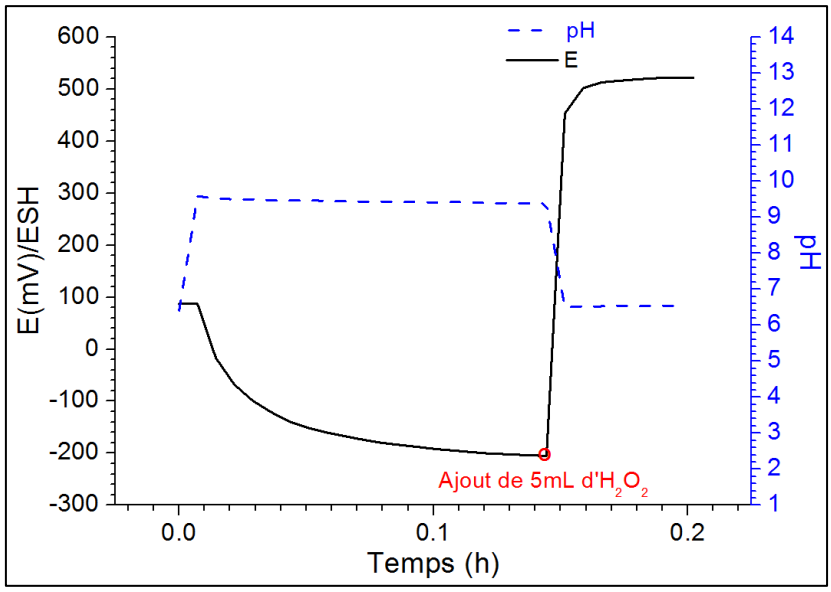


Figure 22 : Evolution du potentiel redox et du pH d'une suspension de chukanovite (R=1 et R'=0,5) lors de l'oxydation brutale par ajout de 5 mL d'H_2O_2 à 10%.

a. L'akaganéite

Il a été démontré que pour R'=6, rapport pour lequel le précipité ferreux est β-$Fe_2(OH)_3Cl$ seul, l'ajout de H_2O_2 conduit à la formation d'akaganéite. L'akaganéite est d'ailleurs le seul oxyhydroxyde ferrique obtenu alors que pour cette valeur de R', une oxydation ménagée conduit à la goethite (Rémazeilles et Refait, 2008). On a donc affaire à un processus différent semblant plutôt promouvoir une transformation qui empêcherait la libération des ions chlorures. Le processus de dissolution-recristallisation n'est pas compatible avec cette hypothèse. Si ce dernier conduit à un relargage des chlorures en solution par dissolution du composé chloruré initial, il ne garantit pas que les chlorures se réorganisent à nouveau par recristallisation sous forme solide. Nous privilégions donc une transformation de type solide-solide pour expliquer la formation d'akaganéite par oxydation rapide du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$. Le passage au fer entièrement trivalent, dès lors que la structure cristalline est faiblement déstructurée, peut se traduire par l'apparition de lacunes cationiques. C'est le cas notamment de la maghémite obtenue par oxydation de la magnétite. Cela ne semble pas se produire dans le cas présent. La composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et l'akaganéite n'ont pas la même structure cristalline. En l'occurrence, dans le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$, les chlorures délimitent avec l'oxygène des sites octaédriques du fer (figure 8) alors que dans l'akaganéite, les chlorures sont situés dans des canaux en dehors des sites octaédriques du fer délimités pas les oxygènes. Le passage de l'un à l'autre suppose un réarrangement plus important que la cinétique empêche certainement de se produire correctement. L'akaganéite obtenue est en effet mal cristallisée. Les pics de diffraction et de spectroscopie vibrationnelle sont toujours très larges.

b. *L'oxycarbonate de fer $Fe_2O_2CO_3$*

L'oxydation rapide de la chukanovite par le peroxyde d'hydrogène donne l'oxycarbonate ferrique $Fe_2O_2CO_3$ (Azoulay et al., 2014). Le spectre infrarouge ainsi que le diffractogramme du produit obtenu sont présentés en figure 23. Le diffractogramme (figure 23a) ne correspond à aucune fiche JCPDS mais est proche de celui de la chukanovite (fiche JCPDS 33-0650). Par ailleurs, les paramètres de maille déterminés par Erdös et Altorfer sont voisins de ceux de la chukanovite :

$Fe_2O_2CO_3$		$Fe_2(OH)_2CO_3$
a = 9,23 Å	↔	b = 9,407 Å
b = 12,18 Å	↔	a = 12,396 Å
c = 5,94 Å = 2 × 2,97 Å	↔	c = 3,2152 Å

Le spectre infrarouge (figure 23b) est identique à celui obtenu par Erdös et Altorfer (1976) après oxydation sèche de la chukanovite entre 200°C et 300°C et associé à $Fe_2O_2CO_3$. Il a de plus une allure qui s'apparente à celui de la chukanovite.
L'oxydation rapide par H_2O_2 de la chukanovite relève donc typiquement d'une transformation topotactique au cours de laquelle les réarrangements atomiques s'opèrent sur de courtes distances.
Le composé $Fe_2O_2CO_3$ a par ailleurs montré un caractère métastable. Laissé dans son milieu liquide de préparation à température et atmosphère ambiante (flacon fermé) durant plusieurs semaines, il s'est spontanément transformé en goethite.

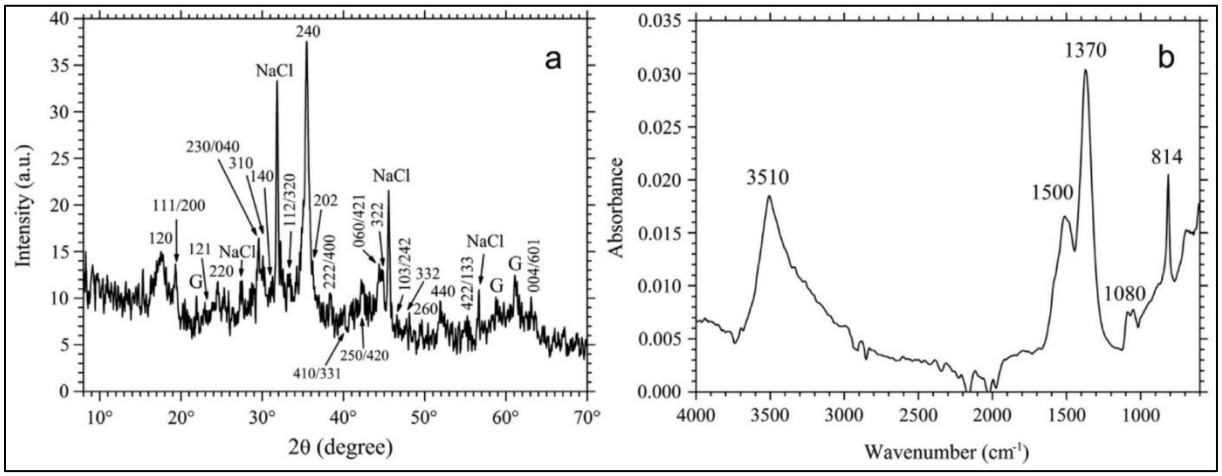


Figure 23 : Diffractogramme (a) et spectre infrarouge (b) de l'oxycarbonate de fer $Fe_2O_2CO_3$ obtenu par oxydation rapide de la chukanovite suite à un ajout de peroxyde d'hydrogène (Azoulay et al., 2014). $\lambda_{Cu\text{-}K\alpha}$ = 0.15406 nm.

c. *La schwertmannite*

La schwertmannite a été obtenue par oxydation rapide par H_2O_2 des hydroxysulfates ferreux fabriquées par mélange des solutions de $FeSO_4,7H_2O$ et NaOH. Les spectres Raman rapportés sur la figure 24 montrent que seule la suspension R=R'=1, après un vieillissement de 3 semaines donne de la feroxyhyte. Or la feroxyhyte est obtenue par oxydation rapide de l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ (Bernal et al., 1959). Celui-ci avait été identifié comme seul constituant de la suspension à 24h de vieillissement. Or au bout de trois semaines, l'hydroxyde ferreux s'est légèrement transformé en rouille verte sulfatée

[paragraphe B-4]. Les suspensions R=R'=2 et R=R'=3 vieillies 24h et oxydées par H_2O_2 montrent un spectre Raman correspondant à la schwertmannite (Mazzetti et Thislethwaite, 2002). L'identification des hydroxysulfates ferreux précurseurs n'est pas encore claire mais il semble que dès lors que le solide obtenu n'est pas l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$, le produit de cette oxydation est la schwertmannite.

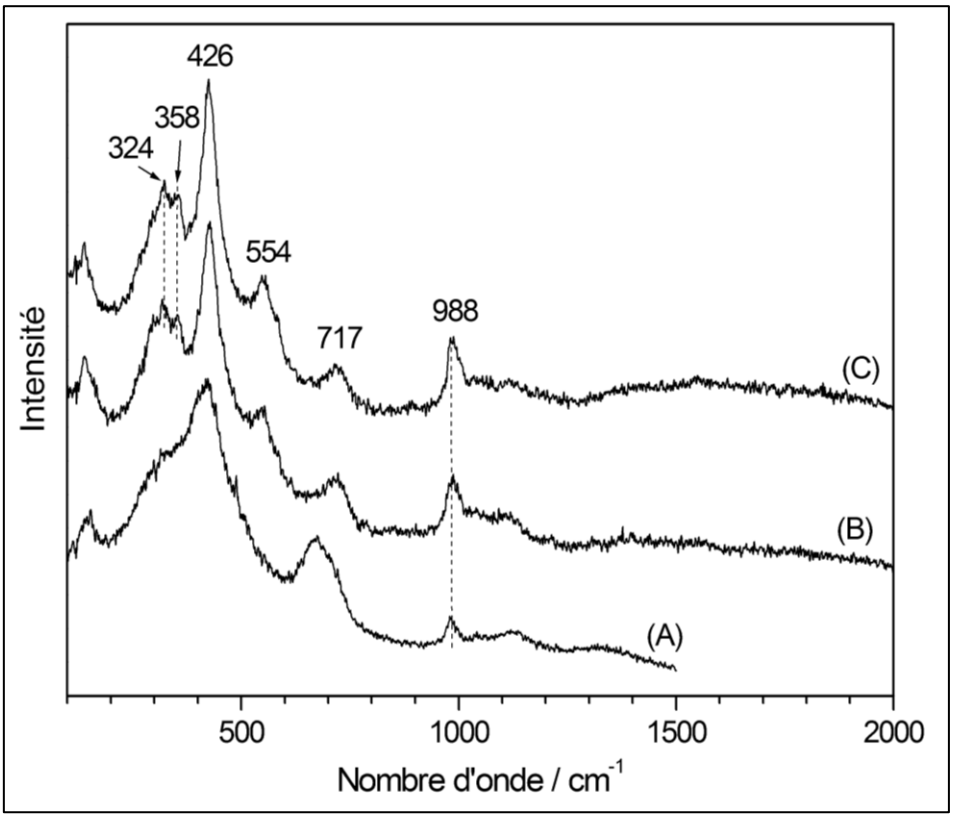


Figure 24 : Spectres Raman des suspensions fabriquées par mélanges de solutions de $FeSO_4,7H_2O$ et NaOH oxydées par H_2O_2 : (A): R=R'=1 vieillie 3 semaines, (B) : R=R'=2 vieillie 24h, (C) : R=R'=3 vieillie 24h, $[OH^-]$=0,2 mol.L^{-1}.

Ceci est également le cas pour les suspensions R=R'=2 et R=R'=3 vieillies 2 mois. Or nous avons pu constater que les hydroxysulfates ferreux préparés selon nos conditions ne sont pas stables et tendent à se transformer en rouille verte sulfatée. Le spectre Raman de la figure 25 correspondant à la suspension R=R'=2 vieillie 2 mois ne semble montrer que la rouille verte sulfatée mais le diffractogramme correspondant montre clairement que l'on a un mélange. Toutefois seule la schwertmannite apparaît sur le spectre Raman de la même suspension vieillie 2 mois et oxydée par H_2O_2. Les mêmes commentaires peuvent être faits pour la suspension R=R'=3. De fait la schwertmannite peut également s'avérer être le résultat de l'oxydation rapide par H_2O_2 de la rouille verte sulfatée et pour les rapports R et R' considérés.

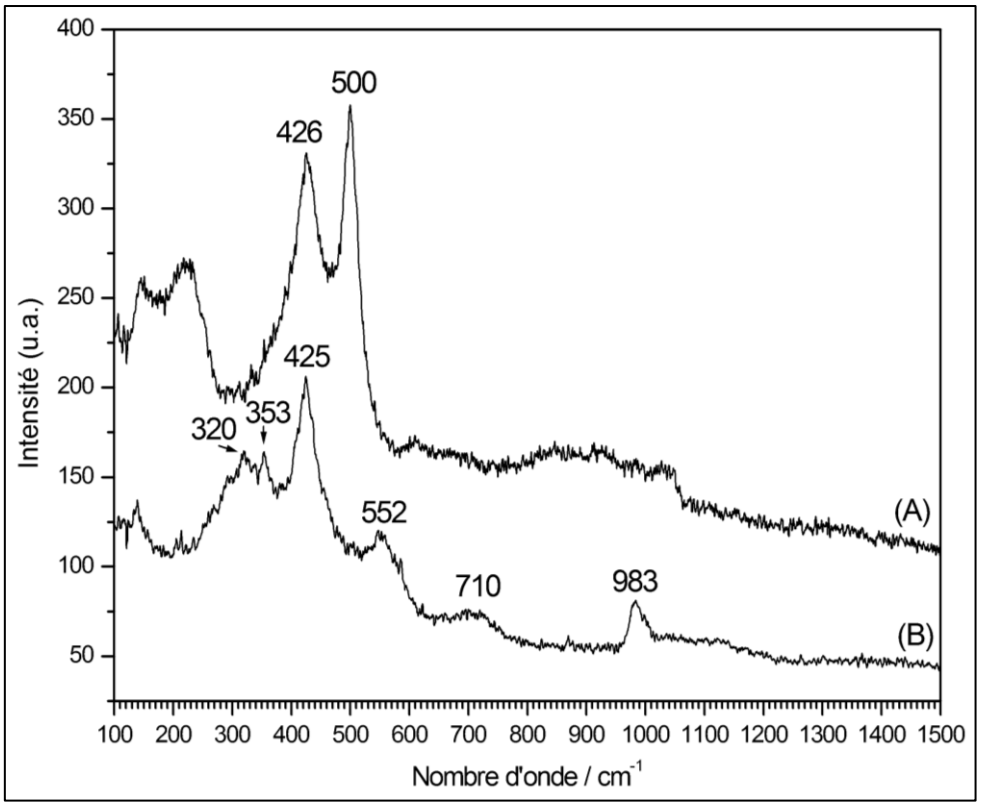


Figure 25: Spectres Raman de la suspension fabriquées par mélange de solutions de $FeSO_4,7H_2O$ et NaOH selon les rapports R=R'=2, (A) : vieillie 2 mois, (B) : vieillie 2 mois et oxydée par H_2O_2, $[OH^-]=0,2$ mol.L^{-1}.

D- Bilan

Cette première partie démontre que les hydroxysels ferreux ne sont pas des produits de corrosion marginaux pour les métaux ferreux, comme le laissait supposer faible intérêt qu'ils avaient suscité pendant longtemps. Ils sont observés de manière récurrente dans les couches de rouille d'objets archéologiques et peuvent même en être un des principaux constituants. L'étude du support archéologique a été déterminante car a permis de remettre au jour ces composés et d'en faire l'objet d'une problématique de recherche en soi, structurée et approfondie. Pour autant, il ne faut pas se méprendre et considérer qu'il ne s'agit-là que d'une caractéristique d'archéomatériaux ferreux, significative d'un vieillissement à long terme. Ces produits de corrosion ne concernent pas que les objets archéologiques. Les hydroxysels ferreux apparaissent à la surface du métal, dès lors que celle-ci est en conditions anoxiques. Or de telles conditions peuvent s'établir très rapidement. D'une part, la revue bibliographique du paragraphe A-1 fait état de nombreux types de systèmes récents (barrières perméables réactives, échangeur d'eau chaude, armature dans un béton, etc.) pour lesquels des hydroxysels ferreux ont été mis en évidence. D'autre part, nous verrons par la suite que la chukanovite peut apparaître par exemple au bout de quelques semaines à la surface d'un acier enfoui dans un sol reconstitué et gorgé d'eau, en conditions de laboratoire sans vieillissements accélérés. La nature des hydroxysels ferreux dépend aussi de la composition chimique du milieu dans lequel un matériau ferreux séjourne puisque des anions comme des chlorures, carbonates, sulfates prennent part à la structure cristalline. Or ces anions ne viennent ni en insertion, ni en substitution au sein d'une maille cristalline définie, en l'occurrence celle de l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$. Ils en déterminent la structure. L'hydroxyde ferreux, quant à lui, n'a jamais été détecté lors de nos expériences réalisées sur des échantillons issus de milieux naturels.

Mon approche vise donc à connaître les hydroxysels ferreux de manière approfondie en tant que produit de corrosion mais aussi en tant que phase minérale. De ce premier point de vue, les conditions favorables à leur formation à partir d'un substrat ferreux, leur stabilité et les processus d'oxydation dans lesquels ils sont impliqués sont de mieux en mieux compris. La rouille verte n'intervient pas toujours dans les processus d'oxydation ménagée, processus qui relèvent de mécanismes de dissolution-recristallisation. Cela peut être dû à la capacité de l'hydroxysel à intégrer du fer ferrique. Une incapacité à incorporer le fer(III) dans la structure cristalline peut expliquer la propension d'un hydroxysel à s'oxyder en rouille verte. A l'inverse un hydroxysel capable d'intégrer une quantité significative de fer(III) comme la chukanovite aura plutôt tendance à s'oxyder directement en composé ferrique. Le processus d'oxydation rapide relève, quant à lui d'un mécanisme topotactique. Il a souvent pour résultat de « figer » la structure du composé initial, sauf pour le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$. Quoiqu'il en soit, cela peut être aussi un moyen de connaître la composition d'un mélange de produits ferreux. La feroxyhyte, l'akaganéite, l'oxycarbonate $Fe_2O_2CO_3$, la schwertmannite obtenus après oxydation rapide par H_2O_2 peuvent être les marqueurs d'une présence initiale de l'hydroxyde $Fe(OH)_2$, du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$, de la chukanovite, d'hydroxysulfates de fer.

Deuxième partie : Mécanismes de corrosion des aciers en milieux aqueux pauvres en oxygène

Cette deuxième partie est consacrée aux mécanismes réactionnels de corrosion des aciers dans lesquels les produits de corrosion ferreux, notamment les hydroxysels sont impliqués. Les phénomènes sont abordés en termes d'équilibres chimiques. Il s'agit dans un premier temps de mettre l'accent sur les paramètres environnementaux (non biologiques) et les éléments constitutifs du matériau initial qui influencent les processus réactionnels électrochimiques. L'argumentaire repose alors sur le concept de « système de corrosion », repris de Neff et al. (2005) et qui consiste en une stratigraphie générale, en section transverse, depuis le substrat métallique jusqu'au milieu. Une terminologie y est associée : (i) le métal (s'il n'est pas complètement corrodé) est en contact avec (ii) une couche interne de corrosion très adhérente appelée couche de produits denses ou CPD, elle-même en contact avec (iii) une couche poreuse appelée milieu transformé ou MT composée d'un mélange de produits de corrosion du métal et d'éléments, voire de phases minérales exogènes provenant du (iv) milieu (figure 26).

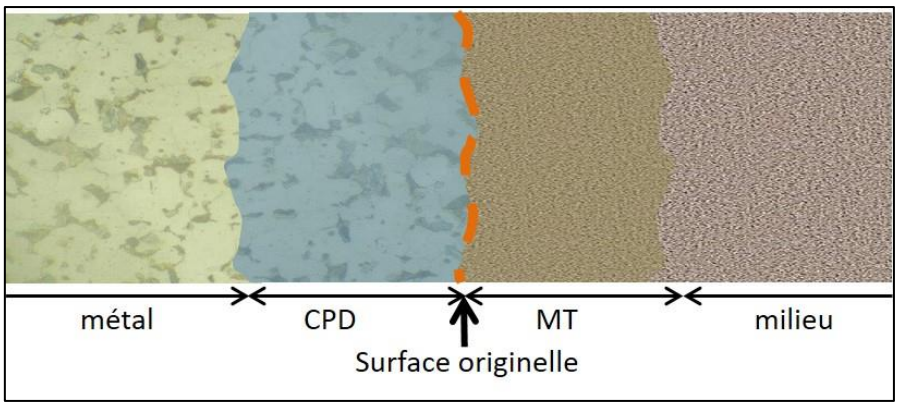


Figure 26 : Système de corrosion en coupe transverse. CPD = couche de produits denses, MT = milieu transformé

Le paramètre biologique est traité ici à travers un système particulier composite bois-fer. Des pièces de bois assemblées par des renforts d'acier, le tout exposé à l'humidité, voire à des milieux saturés en eau, peuvent être le siège d'une biocorrosion. Dans de tels systèmes, la surface d'un renfort peut se retrouver en conditions anoxiques. Ceci, associé à la présence abondante de matière organique, constitue un terrain particulièrement fertile pour le développement de colonies de bactéries anaérobies sulfurogènes. Dès lors que le renfort commence à se corroder, tous les facteurs d'un puissant réacteur pour la production de sulfures de fer sont réunis.
Cette seconde partie est conclue par une proposition d'approche analytique différente de celle mise en œuvre jusqu'à présent. Dans la méthodologie appliquée de manière maintenant presque routinière au LaSIE ne figurent que des méthodes d'analyses de surface car le laboratoire n'est doté que de ce type de méthodes de caractérisation. Dans cette façon de procéder, pénétrer à l'intérieur du matériau impose de réaliser des sections transverses successives. L'idée est donc de pouvoir sonder un échantillon en 3 dimensions à l'aide de la tomographie des rayons X. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'étude des systèmes hétérogènes. Elle le serait donc pour les systèmes poreux ou composites sur lesquels nous travaillons.

A- Processus électrochimiques anoxiques de corrosion des matériaux ferreux, le cas des sols

1. Influence des espèces inorganiques en milieux naturels

a. Hydroxysels ferreux vs $Fe(OH)_2$

Il est communément formulé que le processus de corrosion anoxique en milieux aqueux conduit à la formation de l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ par réduction de l'eau ou du proton. Toutefois, l'étude thermodynamique développée en première partie concernant le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et la chukanovite démontre que finalement $Fe(OH)_2$ est peu représentatif de la corrosion des matériaux ferreux en milieux naturels anoxiques. Il n'a pas été mis en évidence dans des systèmes issus de milieux naturels, ni par nous-même ni par d'autres auteurs de travaux publiés, en tous cas pas à notre connaissance. Or il s'agit du composé ferreux mentionné dans toute littérature académique associée, considéré comme le produit de corrosion primaire. Compte-tenu des diagrammes présentés en figure 10 et figure 13, sa présence supposerait le maintien de conditions très alcalines et/ou faiblement (an)ionisées, ce qui relève plus couramment du système de laboratoire plutôt que d'un milieu naturel. Le processus de corrosion du fer que l'on peut lire, apprendre et même enseigner est à prendre donc de manière purement formelle car inapproprié pour expliquer la corrosion du fer en milieux naturels. Dans notre contexte, il convient alors peut-être d'adapter ce formalisme de manière à y intégrer les hydroxysels ferreux en l'occurrence (réactions 14-17):

Réaction d'oxydation : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (14)

Réaction de réduction en absence d'oxygène gazeux :

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (15)

ou $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ (16)

En milieux naturels (anions): A^{n-}

Bilan : $xFe + 2xH_2O + A^{n-} \rightarrow Fe_x(OH)_{(2x-n)}A + nOH^- + xH_2$ (17)

Dans ce schéma réactionnel, la présence d'espèces anioniques comme les chlorures ou les carbonates n'engendre pas un nouveau type de processus électrochimique mais ajoute des transferts de charges et de matière qui aboutissent à la formation d'hydroxysels ferreux plutôt que d'hydroxyde.

Enfin, rappelons que le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ a également été identifié dans le cas de corrosion d'objets archéologiques dans les sols anoxiques. Sa présence avait toutefois un caractère très local dans la couche de rouille, située toujours entre le métal et la sidérite. Cela suppose une forte concentration, un confinement des chlorures à un endroit de la surface du métal. Nous avons montré que la présence conjointe de chlorures et de carbonates dans une solution désaérée, même avec un rapport $[Cl^-]/[CO_3^{2-}]$ égal à 10, aboutissait à la formation de chukanovite (Azoulay, 2013, voir Troisième partie A). La présence du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ dans un tel contexte pourrait alors être le marqueur d'une zone fortement anodique.

Ce n'est pas le cas du processus influencé par les carbonates tel qu'il est proposé dans les articles relatifs à la corrosion dite par le CO_2. Ce type de corrosion est surtout évoqué dans le domaine du transport de gaz et d'hydrocarbures. Mais du CO_2 peut être naturellement généré dans un sol du fait de la fermentation des glucides de la matière végétale. Il peut même dans un premier temps provenir de l'air et se retrouver dissous dans l'eau porale. Les mécanismes proposés pour la corrosion par le CO_2 pourraient très bien être applicables dans le cas de la corrosion dans les sols. D'ailleurs nos articles sur la chukanovite sont très souvent cités dès lors qu'elle est détectée sur des substrats d'aciers corrodés par le CO_2. Ces mécanismes sont résumés entre autres par Heuer et Stubbins (Heuer et Stubbins, 1999). Le dioxyde de carbone se dissout dans l'eau en acide carbonique H_2CO_3 (que l'on peut voir aussi noté CO_2,H_2O). Selon le pH, l'espèce carbonatée peut prendre plusieurs formes : H_2CO_3, HCO_3^- ou CO_3^{2-}. Mais H_2CO_3 et HCO_3^-, plus probables en environnements naturels, sont aussi envisagés comme oxydants conformément aux réactions 18 et 19 :

$$2H_2CO_3 + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HCO_3^- \quad (18)$$
$$2HCO_3^- + 2e^- \rightarrow H_2 + 2CO_3^{2-} \quad (19)$$

Le transfert de charges se ferait alors que H_2CO_3 (ou HCO_3^-) serait adsorbé à la surface du métal. Ces deux réactions de réduction supposent donc, de la part des carbonates, une influence de nature électrochimique. Cette théorie a été proposée car les solutions contenant H_2CO_3 s'avèrent plus corrosives que les solutions de HCl ou H_2SO_4 à un même pH. Cela reviendrait en l'occurrence, d'un point de vue thermodynamique, à décaler le domaine d'immunité du fer vers des potentiels plus faibles dans un diagramme potentiel-pH du système fer-eau-carbonates, comparé à des systèmes fer-eau-chlorures ou fer-eau-sulfates.

Enfin, on peut supposer que certaines conditions environnementales peuvent amener en théorie à la formation conjointe de $Fe(OH)_2$ et d'un hydroxysel ferreux. Les expériences de synthèse ont mis en évidence le fait qu'il existait un équilibre thermodynamique entre $Fe(OH)_2$ et le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et entre $Fe(OH)_2$ et la chukanovite. Un équilibre thermodynamique entre $Fe(OH)_2$ et un hydroxysulfate ferreux pourrait aussi être envisagé. Or à notre connaissance, le mélange $Fe(OH)_2$/hydroxysel ferreux n'a jamais été observé dans des couches de rouille formées à partir d'aciers corrodés en conditions naturelles. Il reste que ces équilibres ont été démontrés en laboratoire où les systèmes ont évolué librement. Les pH concernés auxquels ces équilibres ont été observés, supérieurs à 10 pour l'équilibre $Fe(OH)_2$/chukanovite, sont peu compatibles avec le pH courant d'un milieu naturel, situé autour de la neutralité à légèrement basique ($pH_{eau\ de\ mer}$ = 8,2). Les conditions physico-chimiques d'un milieu naturel, en l'occurrence anoxique, ne garantissent donc pas la stabilité thermodynamique de l'hydroxyde ferreux, et n'amènent peut-être même pas à sa formation. Ainsi si les concentrations en ions ferreux dissous, anions et ions hydroxydes d'un milieu ou d'un l'électrolyte interfacial métal/couche interne de corrosion sont compatibles avec des rapports amenant en théorie à un mélange $Fe(OH)_2$/hydroxysel ferreux (abstraction faite du pH), $Fe(OH)_2$ ne figurera pas parmi les produits de corrosion. Il y aura cependant des composés alternatifs à $Fe(OH)_2$, qui seront certainement tributaires de la composition anionique du milieu. La magnétite apparaîtra en conditions faiblement anionisées ou bien la rouille verte se formera au-delà d'une certaine teneur en anions. Cela a été observé dans le cas de

l'hydroxyde ferreux en suspension dans une solution sulfatée qui, une fois synthétisé par précipitation de sulfate de fer et de soude (figure 14), le tout maintenu en boîte à gants, s'est spontanément transformé en rouille verte sulfatée (paragraphe B.4.b. de la première partie, Bessière et al., 1999). Par ailleurs, le diagramme potentiel/pH de la figure 27, repris de l'article de Drissi et al. (1995), montre qu'à un pH autour de la neutralité, pour une concentration en carbonates de 0,1 mol.L^{-1}, la corrosion du fer conduit directement à la rouille verte carbonatée. Quoi qu'il en soit, la compétition hydroxysel ferreux/rouilles vertes est évoquée dans le paragraphe suivant, mais la présence conjointe d'un hydroxysel ferreux et de l'hydroxyde ferreux dans la couche de rouille d'un matériau ferreux corrodé en milieu naturel semble thermodynamiquement impossible, empêchée notamment à cause du pH.

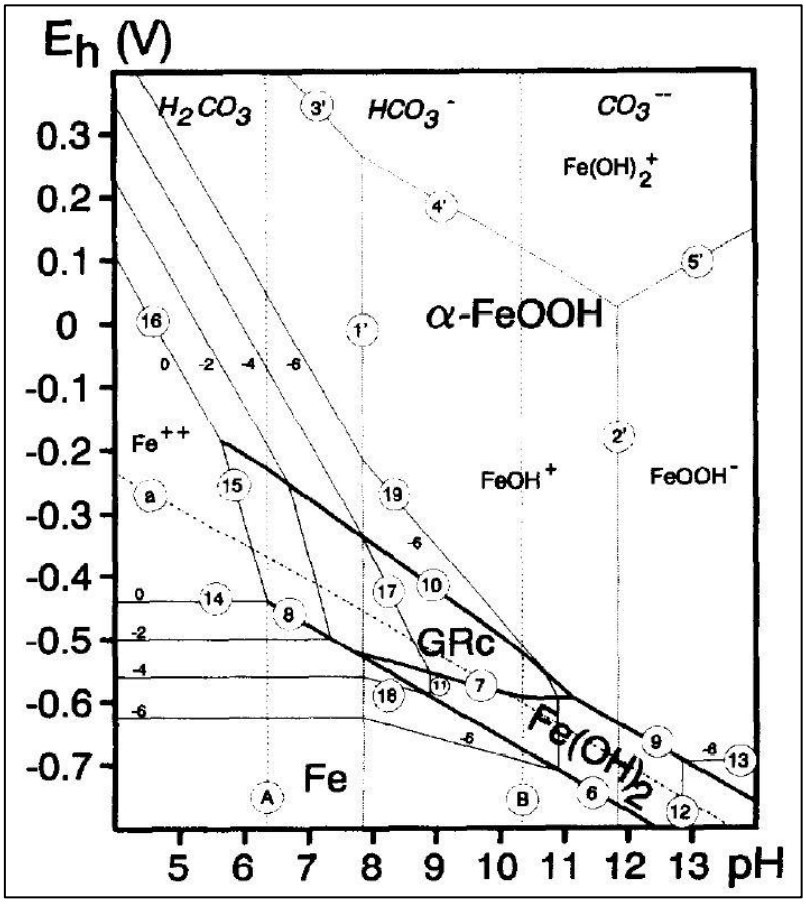


Figure 27 : Diagramme potentiel/pH du fer comprenant la rouille verte carbonatée à 25°C, 1 bar et une concentration en carbonates de 0,1 mol.L^{-1} (Drissi et al., 1995).

b. *Hydroxysels ferreux vs rouilles vertes*

La rouille verte, ou fougérite, est parfois responsable de la couleur bleutée à verte de certains sols anoxiques. Sa présence est fortement suspectée dès lors qu'une couche de couleur ocre se retrouve en surface (Trolard et al., 1997 ; Genin et al., 1998). En effet, la partie du sol exposée à l'air contient de la rouille verte qui s'est oxydée en composés exclusivement ferriques de couleur orangée. Le sol du site archéologique de Glinet, ancienne forge d'où ont été extraits les clous évoqués au paragraphe A.3.a. de la première partie, présente cette caractéristique avec une « couche externe rouge » et une « couche interne bleue ». Ce sol étant riche et fer, gorgé d'eau et considéré comme anoxique, il est

fort probable que sa couleur bleue provienne de la présence de composés de type rouille verte. Paradoxalement, la rouille verte n'a pas été mise en évidence dans les couches de rouille des clous, composée principalement de sidérite et dans une moindre mesure de chukanovite. Nous avons démontré au paragraphe C.2.b. de la première partie que la chukanovite ne se transformait pas en rouille verte carbonatée (ni la sidérite d'ailleurs). De fait, la rouille verte ne semble finalement pas attendue dans une couche de corrosion épaisse formée sur le long terme.

En revanche dans les premiers temps d'établissement des conditions anoxiques à la surface de la pièce en cours de corrosion, la rouille verte peut se former directement à partir du métal. Cela a été démontré expérimentalement en milieu carbonaté (Drissi et al., 1995 ; Refait et al., 2012) et observé en eau de mer (Refait et al., 2003 ; Pineau et al., 2008). Il semble qu'une tendance se dégage quant à ces deux types de milieux. Un sol peut être associé à milieu plutôt carbonaté, la rouille verte carbonatée pourra être attendue dans un sol anoxique. En eau de mer les sulfates semblent avoir une influence prépondérante puisque les rouilles vertes détectées aussi bien sur des coupons immergés que sur des éléments de structures portuaires sont des rouilles vertes sulfatées. L'eau de mer est aussi riche en carbonates mais l'activité des bactéries sulfurogènes en eau de mer semble en effet orienter le processus vers des produits de corrosion sulfatés en plus de produits sulfurés (Pineau et al., 2008 ; Lanneluc et al., 2015). Notons que les couches de rouilles d'objets archéologiques extraits du milieu marin étaient composées quasi exclusivement de l'hydroxychlorure β-$Fe_2(OH)_3Cl$. La rouille verte sulfatée n'a pas du tout été observée. La transition court terme/rouille verte sulfatée vers long terme/β-$Fe_2(OH)_3Cl$ n'est, pour l'heure, pas encore comprise.

La compétition entre les hydroxysels ferreux et les rouilles vertes qui sont elles aussi des hydroxysels (ferreux-ferriques) reste toutefois difficile à appréhender en conditions anoxiques car n'a pas été étudiée en tant que telle. Ces deux catégories de composés étant consommatrices d'ions OH^- et compatibles avec des pH proches de la neutralité, les conditions amenant à l'une plutôt qu'à l'autre semblent davantage liées à la teneur anionique et au caractère réducteur du milieu, autrement dit au potentiel que peut prendre le métal. Le tableau 11, repris de l'article de Nishimura et Dong (2009) montre une tendance nette dans laquelle s'inscrivent les résultats obtenus par Refait et al. (2012). Dans l'article de Nishimura et Dong, une expérience de laboratoire a consisté à polariser des coupons d'aciers dans des solutions désaérées d'hydrogénocarbonate de sodium maintenues à pH =8,33. A faibles concentrations en ions HCO_3^- (2.10^{-2} $mol.L^{-1}$) et pour des potentiels au dessus de -650 mV/ECS, la magnétite est le produit de corrosion prédominant. Les produits de corrosion deviennent majoritairement carbonatés pour des potentiels plus faibles et/ou des concentrations en ions hydrogénocarbonates plus élevées avec, dans l'ordre de croissance des concentrations et de décroissance des potentiels, apparition de la rouille verte carbonatés, de la chukanovite puis de la sidérite pour les plus fortes concentrations et les plus faibles potentiels (minimum à -750 mV/ECS). Néanmoins en laboratoire, les résultats peuvent parfois être biaisés. En effet, les expériences sont souvent réalisées avec des coupons d'acier immergés dans des solutions à une concentration anionique donnée, généralement celle annoncée, et placés dans des récipients aux dimentions restreintes. Ceci constitue une réserve épuisable en anions, qui s'apauvrit au fur et à mesure que ceux-ci précipitent. La présence de magnétite conjointement à une phase carbonatée peut aussi résulter de ce phénomène, en l'occurrence si cette dernière de par ses propriétés chimiques et thermodynamiques est censée précipiter en premier lieu, compte-tenu des teneurs initiales.

Ainsi dans un sol, on comprend l'influence cruciale des concentrations en ions ferreux, ions hydrogénocarbonates (plus représentatifs compte-tenu du pH que les ions carbonates) et ion hydroxydes, en l'occurrence en zone interfaciale métal/couche de rouille, quand à la nature des produits de corrosion formés. Ceux-ci peuvent donc être contrôlés par les rapports interfaciaux $[OH^-]/[Fe^{2+}]$ et $[CO_3^{2-}]/[Fe^{2+}]$ Refait et al. (2012). Dans les premiers temps d'établissement des conditions anoxiques, on peut imaginer que si une première couche de corrosion s'est préalablement formée, celle-ci ne sera pas très dense et l'électrolyte interfacial aura une teneur en ions hydrogénocarbonates proche de celle du milieu. Par ailleurs, les réactions anodiques et cathodiques peuvent être encore toutes deux localisées à la surface du métal. Une couche de magnétite peut éventuellement se former mais la rouille verte carbonatée, de formule chimique générale $Fe_6(OH)_{12}CO_3,4H_2O$, peut rapidement apparaître. En effet, un potentiel et des cinétiques de corrosion encore suffisamment élevés peuvent favoriser une génération d'ions hydroxydes et d'ions ferreux suffisante pour être propice à la précipitation de la rouille verte carbonatée. De formule chimique générale $Fe_6(OH)_{12}CO_3,4H_2O$, elle nécessite un ion carbonate pour 6 atomes de fer ($[OH^-]/[Fe^{2+}]$ =2 et $[CO_3^{2-}]/[Fe^{2+}]$=0,166) et pour 12 ions hydroxydes. Mais cela peut n'être que transitoire. Au fur et à mesure que le potentiel du métal et les cinétiques de corrosion décroissent, la production en ions ferreux et hydroxydes baisse en intensité. En parallèle, la croissance et la densification de la couche de rouille contribuent à ralentir le transport des espèces solubles à travers elle, du milieu vers l'interface et de l'interface vers le milieu. Ceci conduit à une diminution du rapport interfacial $[OH^-]/[Fe^{2+}]$, a fortiori lorsque la réaction cathodique se retrouve délocalisée de la surface du métal (voir paragraphe paragraphe A.2 suivant). Ces conditions sont davantage propices à la formation de chukanovite ($[OH^-]/[Fe^{2+}]$ =1).

$NaHCO_3$	1,0 mol.L^{-1}	0,1 mol.L^{-1}	0,02 mol.L^{-1}
-750 mV/ECS	$FeCO_3$	$Fe_2(OH)_2CO_3$	$RV(CO_3)$
-700 mV/ECS	($FeCO_3$)	$Fe_2(OH)_2CO_3$ + $RV(CO_3)$	$RV(CO_3)$
-650 mV/ECS	-	$RV(CO_3)$ + Fe_3O_4	Fe_3O_4
-600 mV/ECS	($FeCO_3$)	Fe_3O_4	Fe_3O_4

Tableau 11 : Produits de corrosion obtenus sur des coupons d'acier polarisés anodiquement en milieu carbonaté à pH 8,33 (Nishimura et Dong, 2009).

Il reste que la rouille verte carbonatée n'est pas stable dans le temps. Il a été observé expérimentalement qu'elle est métastable et se dismute en magnétite, qui sera le composé oxydé, et en sidérite voire chukanovite qui seront les composés réduits (Benali et al., 2001 ; Refait et al., 2014). La transformation spontanée de la rouille verte carbonatée peut même amener à un mélange de ces trois phases minérales (Refait et al., 2014). Ainsi après un temps long en conditions anoxiques, les conditions favorables à l'apparition de la rouille verte carbonatée dans la couche de rouille d'un substrat ferreux ont disparu. Le potentiel d'abandon du métal et le rapport $[OH^-]/[Fe^{2+}]$ interfacial sont devenus trop bas pour qu'elle se forme. Il est donc logique de ne pas l'observer parmi les produits de corrosion des objets archéologiques. Et si elle s'y est formé à un moment donné de l'enfouissement, elle s'est transformée depuis.

c. *Chukanovite vs sidérite*

La présence simultanée des deux produits de corrosion ferreux carbonatés, la chukanovite et la sidérite, est souvent observée, notamment dans les expériences simulant la corrosion par le CO_2. Cependant, étant donné que cela a été observé dans des couches de rouille d'objets archéologiques, on peut avoir tendance à associer cette coexistence à un état d'équilibre thermodynamique. Les expériences de synthèse de la chukanovite (première partie, paragraphe A.3.a) semblent aussi montrer que la chukanovite et la sidérite coexistent dans des conditions que l'on pourrait associer à un équilibre thermodynamique selon des concentrations en fer et carbonates relativement élevées dans l'électrolyte et des pH non alcalins. Nos expériences de laboratoire ont plutôt conduit à une prédominance de la chukanovite dans les précipités alors que dans les couches de rouilles d'objets ferreux corrodés en conditions anoxiques, la sidérite est toujours largement majoritaire vis-à-vis de la chukanovite. Vu les quelques incohérences que nous avions pu relever entre les expériences de laboratoire et les systèmes de corrosion naturels, l'idée a été de superposer les diagrammes E-pH de la chukanovite et de la sidérite (Azoulay et al., 2012). La figure 28 montre le diagramme de la sidérite construit avec le même jeu de données thermodynamiques que celui utilisé pour la chukanovite et pour une activité en carbonates de 0,1 (figure 28a) ainsi que la superposition des diagrammes de la sidérite et de la chukanovite à cette même activité (figure 28b).

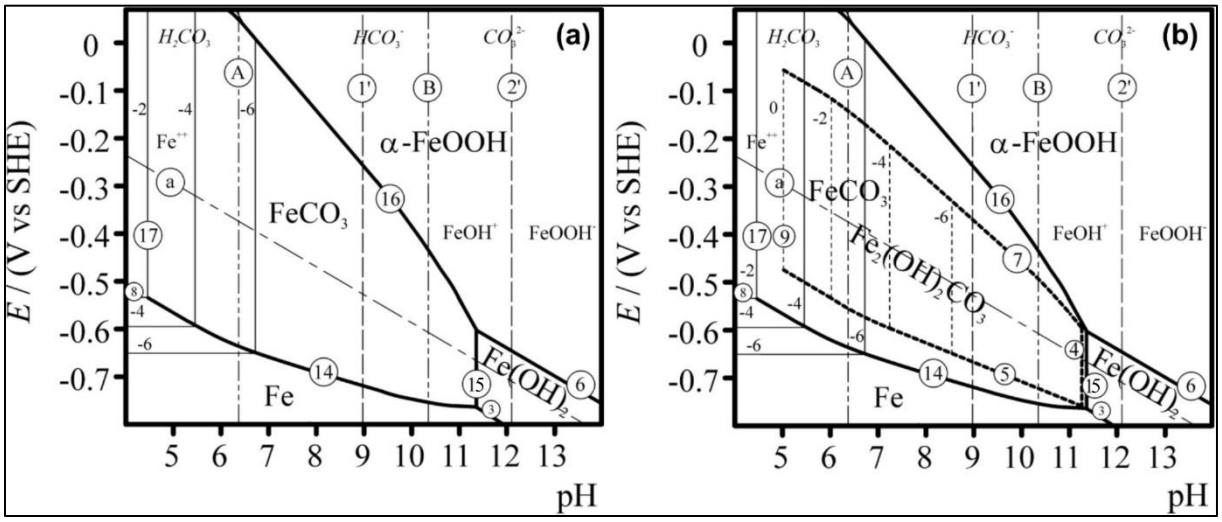


Figure 28 : Diagrammes d'équilibre potentiel-pH du fer en milieu aqueux carbonaté ($a_{CO3^{2-}}$ = 0,1) à 25°C et 1bar. (a) incluant la sidérite (b) superposition de diagramme incluant la sidérite avec celui incluant la chukanovite représenté en pointillés (Azoulay et al., 2012).

Les lignes correspondant aux équilibres de la chukanovite avec l'hydroxyde $Fe(OH)_2$ (ligne 4), le fer (ligne 5), α-FeOOH (ligne 7) et $Fe^{2+}{}_{aq}$ (ligne 9) sont dessinées en pointillés. Cette représentation montre que le domaine de stabilité de la chukanovite est intégralement inclus dans celui de la sidérite. Ceci nous indique que la chukanovite est métastable par rapport à la sidérite. La chukanovite aurait en fait tendance se transformer spontanément en sidérite avec le temps. En fait, il n'y a pas d'équilibre thermodynamique entre la sidérite et la chukanovite.
Il est également intéressant de préciser l'influence du pH sur le domaine de stabilité des deux phases. Comparons les lignes (7) et (16) correspondant aux conditions d'équilibre de la goethite avec la chukanovite et la sidérite. L'écart de potentiel entre ces deux courbes

augmente quand le pH diminue. Il vaut ~170 mV à pH = 7, ~80 mV à pH = 10 et est quasiment nul pour pH = 11,23 (équilibre $Fe_2(OH)_2CO_3/Fe(OH)_2$, ligne 4). Les lignes (5) et (14) correspondant aux équilibres avec le fer et Fe^{2+} se comportent de façon similaire. Ainsi la différence de stabilité entre la chukanovite et la sidérite augmente quand le pH diminue. Par conséquent, la force motrice de la transformation de la chukanovite en sidérite est importante en milieu neutre et légèrement acide et presque nulle à pH > 11. La chukanovite est donc métastable par rapport à la sidérite quelle que soit la concentration en espèces carbonatées. La transformation proposée en réaction (20) necessite la présence de carbonates dans le milieu :

$$Fe_2(OH)_2CO_3 + HCO_3^- \rightarrow 2FeCO_3 + H_2O + OH^- \quad (20)$$

En fait, les conditions d'équilibre entre $Fe_2(OH)_2CO_3$ et $Fe(OH)_2$, (ligne 4) et entre $FeCO_3$ et $Fe(OH)_2$ (ligne 15) ont la même expression :

$$pK = 2pH - \log [CO_3^{2-}] \quad (21)$$

Cela implique que la ligne (15) se trouve à un pH supérieur à celui de la ligne (4) quelle que soit la valeur de $[CO_3^{2-}]$. Ceci démontre que le domaine de stabilité de la sidérite est plus grand que celui de la chukanovite quelle que soit la concentration en carbonates.
Ainsi, partant de la précipitation de la chukanovite, ou même de la rouille verte carbonatée qui se dismute en magnétite+sidérite-chukanovite, sur le long terme, la couche de rouille tendra vers une composition majoritairement composée de sidérite.

2. Le rôle de la cémentite

a. Illustration par l'échantillon archéologique

Les échantillons archéologiques sont la plupart du temps recouverts par des couches de produits de corrosion épaisses. On peut considérer qu'une couche est épaisse lorsqu'elle dépasse quelques centaines de microns. Leur simple observation morphologique en microscopie optique ou à balayage peut réussir à donner des informations probantes sur les processus de corrosion engagés. La figure 29 regroupe des images de microscopie optique et à balayage prises à l'interface entre le métal et la CPD de plusieurs objets archéologiques. Celles-ci montrent que les lamelles de cémentite, apparaissant avec le même niveau de gris que le métal, sont encore présentes dans la CPD. On peut même observer sur la figure 29c le fantôme d'anciennes colonies perlitiques. Les figures 29d et 29e montrent l'interface métal-CPD d'une fonte lamellaire. Dans ce cas, le front de corrosion contourne les lamelles de graphite qui apparaissent en noir sur les micrographies. En observant sous un plus fort grossissement, on observe qu'il s'étend de part et d'autre de ces lamelles, autour desquelles on observe les lamelles de cémentite dans les produits de corrosion (figure 29e). Les produits de corrosion constituant la CPD et apparaissant en plus foncés correspondent à l'association chukanovite-sidérite pour la figure 29a et β-$Fe_2(OH)_3Cl$ pour les figures 29b-e. Ces images démontrent alors que les objets ont subi un processus de corrosion sélective où seule la ferrite a disparu pour être remplacée par un produit de corrosion ferreux. La cémentite est restée intacte. Il est connu depuis longtemps que dans le cas de densités de courant faibles, un couplage galvanique peut s'établir entre la ferrite et la cémentite (Staicopolus, 1963). Une lamelle de cémentite peut constituer un site cathodique sur lequel va se réduite l'eau ou le proton,

la ferrite constitue l'anode et va se dissoudre, le tout formant une microcellule galvanique à l'échelle de la microstructure du métal.
La CPD garde ainsi la trace de la microstructure du métal avec le squelette de cémentite qui assure aussi un rôle mécanique. Les lamelles de cémentite qui chevauchent le métal et la CPD garantissent l'adhérence de cette couche interne au métal. Et si cette couche de produits est « dense », elle le doit essentiellement à la cémentite qui maintient les produits de corrosion en place.

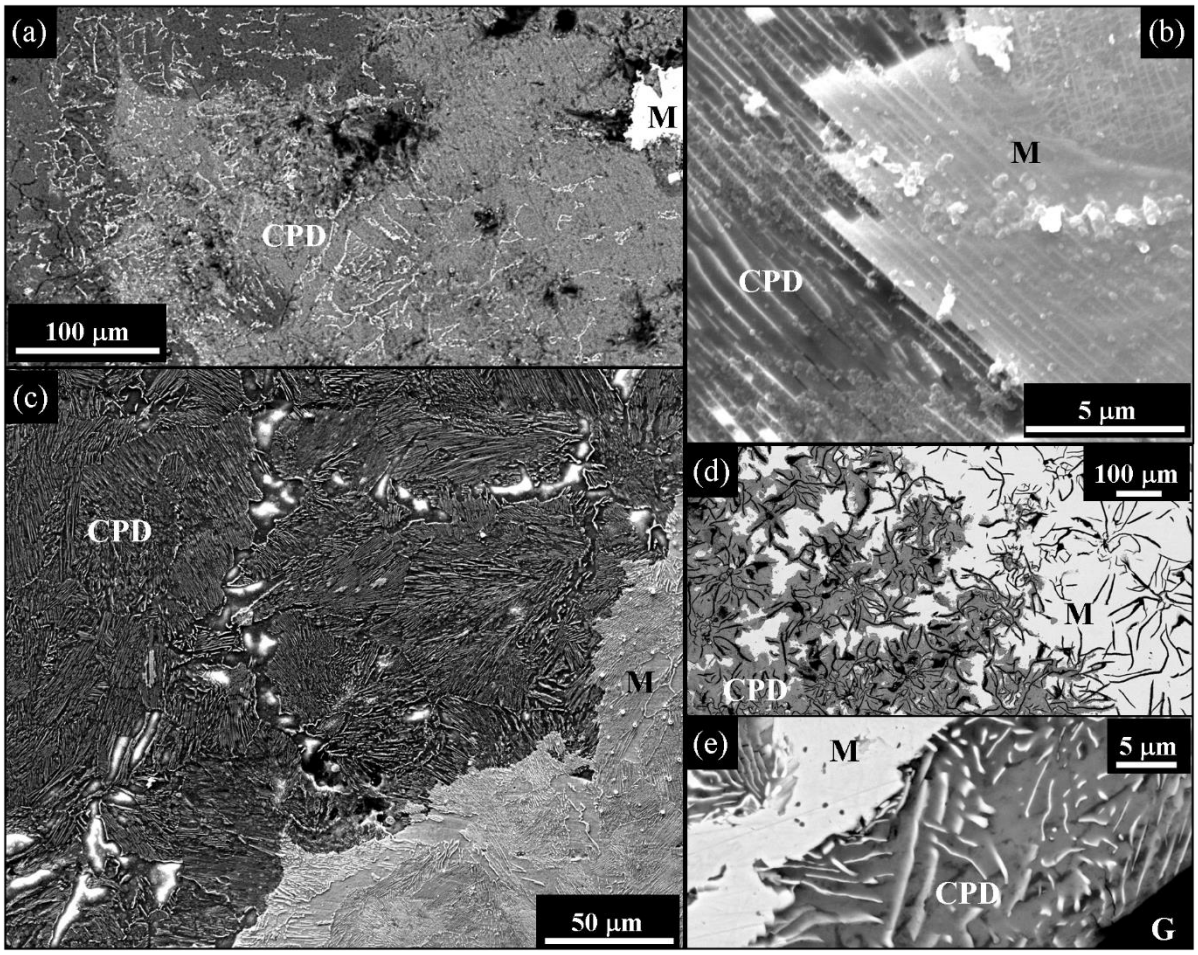


Figure 29 : (a) Micrographie optique (b,d,e) Micrographie MEB en contraste chimique ou (c) contraste topographique de l'interface métal-CPD de plusieurs objets archéologiques. (a) : un clou de Glinet (Rémazeilles et al., 2017), (b,c) barre de fer des Saintes Maries de la Mer, (d,e) : bombe en fonte du bateau Le Héros. M=métal, CPD=couche de produits denses, G=graphite.

b. Siège de la réaction cathodique

Dans les nombreux travaux qui ont consisté à évaluer l'effet de la microstructure des aciers sur les vitesses de corrosion, le couplage ferrite-cémentite ou ferrite-perlite formant des microcellules galvaniques est le principal argument avancé. Ceci est largement traité dans le cas par exemple de la corrosion des aciers par le CO_2 (ex : Al-Hassan et al., 1998 ; Mora-Mendoza et Turgoose, 2002 ; Ochoa et al., 2015) ou en solution chlorurée (ex : Haisch et al, 2002 ; Bastos et al., 2007 ; Guo et al., 2008). Les images de la figure 29 associées au contexte de la corrosion à long terme des aciers en sols anoxiques et milieu marin, illustrent aussi parfaitement ce couplage (Rémazeilles et al., 2017). Par

ailleurs, la figure 29c illustre aussi le caractère conducteur de la cémentite. Il s'agit d'une micrographie effectuée au MEB en mode électrons secondaires et sous haut vide. L'échantillon n'avait été revêtu d'aucun dépôt pour assurer l'évacuation des charges. Les surbrillances apparaissant sur la micrographie, correspondant à des zones d'accumulation de charges, se situent entre les colonies perlitiques. En l'occurrence, ces zones sont composées de l'hydroxychlorure β-$Fe_2(OH)_3Cl$, qui démontre ici son caractère isolant. La conduction et l'évacuation des charges à travers la CPD est donc assurée par la cémentite, qui ne montre, elle, aucune surbrillance.
La présence rémanente de cémentite dans les couches de rouille provient du fait qu'elle a en fait constitué le siège de la réaction cathodique, la réaction anodique s'effectuant à la surface de la ferrite. Se pose alors la question de la localisation de cette réaction cathodique et aussi de sa nature. Les figures 30 et 31 schématisent les réactions anodiques et cathodiques ainsi que leurs possibles localisations compte tenu du caractère discontinu ou continu du squelette de cémentite dans la CPD. Cette distinction a son importance car en cas de continuité, la réaction consistant en la réduction de l'oxygène gazeux ne peut être exclue en théorie. Ces figures représentent des aciers recouverts d'une couche externe de corrosion, formée au préalable par des phases ferriques ou bien correspondant à un MT. Quelle que soit cette couche, dès lors qu'elle contribue à conserver des conditions anoxiques à la surface du métal, un mécanisme de corrosion sélective peut être entretenu.

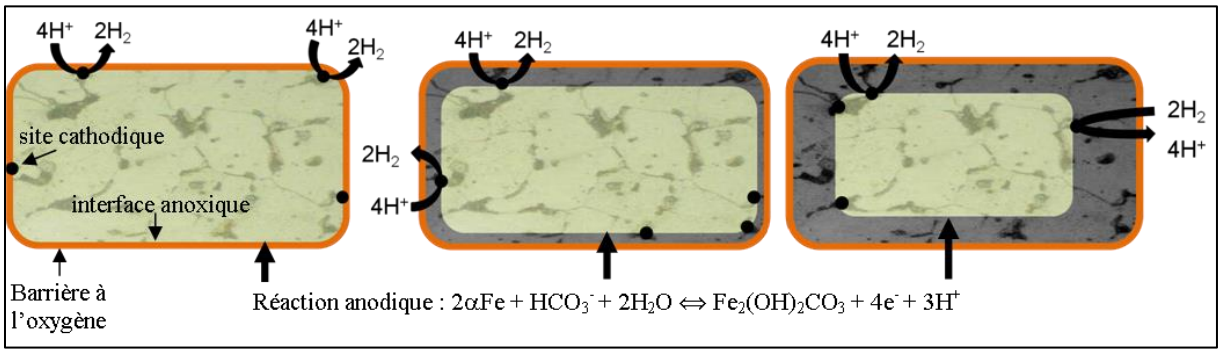


Figure 30 : Evolution des sites cathodiques à l'interface métal/CPD en cas de discontinuité du squelette de cémentite dans la CPD. Exemple de réaction anodique conduisant à la formation de chukanovite.

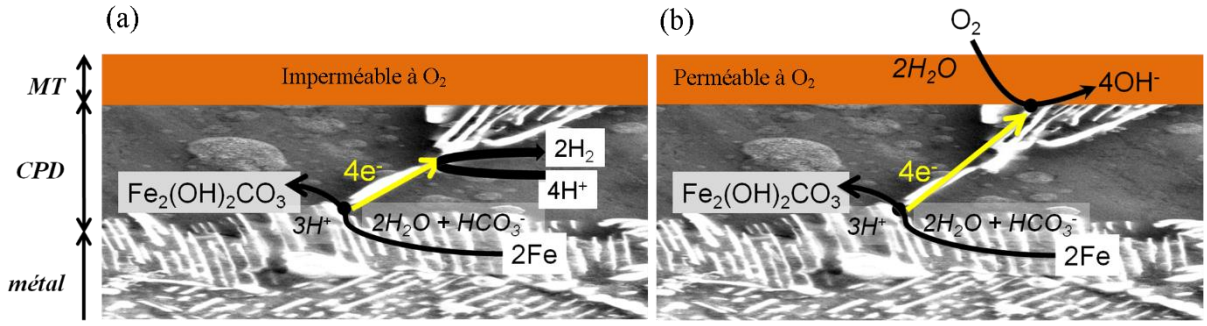


Figure 31 : Nature de la réaction cathodique en cas de continuité du squelette de cémentite à travers la CPD (a) réduction du proton (b) réduction de O_2. Exemple de réaction anodique conduisant à la formation de chukanovite.

Si le squelette de cémentite est discontinu (figure 30), la réaction cathodique a lieu sur les lamelles de cémentite affleurant la surface du métal. Au fur et à mesure que la ferrite disparaît, ces mêmes lamelles de cémentite peuvent se désolidariser du métal et se

retrouver entièrement prises dans la couche de rouille. Elles perdent leur rôle de cathode mais de nouvelles lamelles venant affleurer la surface du métal en différents endroits du pourtour prennent alors le relai. En cas de continuité du squelette de cémentite à travers la CPD (figure 31), la réaction cathodique peut avoir lieu à la surface de la CPD, autrement dit à l'interface CPD/MT. En effet, si de par sa porosité, le MT ne s'avère pas parfaitement étanche à l'oxygène, celui-ci peut le traverser et se réduire sur une lamelle de cémentite. La distinction squelette continu/discontinu de la cémentite peut toutefois être nuancée si on considère en plus le caractère plus ou moins résistif des produits de corrosion. Le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ semble très résistif. En revanche des composés comme la magnétite et certains sulfures de fer sont conducteurs et sont susceptibles de se trouver dans la couche de rouille d'objects vieillis en conditions anoxiques. La première peut avoir plusieurs origines, notamment la dismutation de la rouille verte carbonatée préalablement formée comme nous l'avons vu plus tôt. Les sulfures de fer comme la mackinawite (FeS) et la greigite (Fe_3S_4) sont issus de processus de biocorrosion influences par les bactéries sulfato-réductrices anaérobies. Ces phases pourront alors contribuer à promouvoir la réaction cathodique en s'associant à la cémentite, à laquelle ils pourront éventuellement se retrouver connectés, venant ainsi densifier le réseau conducteur au sein de la couche de rouille.

3. Les hydroxysels ferreux peuvent apparaître à court terme

Si, dans ce manuscrit, il est beaucoup question d'objets archéologiques, il faut comprendre que les objets que l'on étudie, sont analysés à un moment donné de leur évolution. Or, ils illustrent très certainement des mécanismes qui se sont enclenchés il y a bien longtemps. La chukanovite et la sidérite ont été mises en évidence sur des structures et objets contemporains (échangeur d'eau chaude (Erdös et Altorfer, 1973), barrières perméables réactives (Paul et al., 2003 ; Kamolpornwijit et al., 2004 ; Kohn et al., 2005)). Cela prouve que les (hydroxy)sels ferreux peuvent apparaître peu de temps après l'enfouissement ou « l'abandon ». La question revient finalement davantage à considérer le moment où l'oxygène ne peut plus atteindre la surface du métal, qui délimite avec le moment de l'abandon la période durant laquelle les mécanismes de corrosion sont encore contrôlés par l'oxygène. Et cette période peut s'avérer relativement courte. Par exemple, une étude en laboratoire, réalisée dans le cadre de la thèse de Rym Akkouche, démontre que la sidérite et la chukanovite peuvent apparaître sur un coupon d'acier quelques semaines seulement après abandon dans un sol limoneux saturé en eau. Par ailleurs plusieurs expériences de laboratoire simulant l'exposition de l'acier aux conditions de stockage des déchets radioactifs ont montré qu'après environ deux ans d'abandon en sols argileux anoxiques à 85°C ou 90°C, les couches de corrosion contenaient le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$, la chukanovite et la sidérite (Schlegel et al., 2014 ; Schlegel et al., 2016 ; Necib et al., 2016). Les hydroxysels ferreux ne sont pas des marqueurs d'une corrosion à long terme. Ils marquent juste un processus de corrosion anoxique, local ou généralisé. Evidemment, ceci ne vaut que si aucun événement perturbateur ne vient modifier les conditions du milieu durant l'enfouissement, même momentanément. Il reste que comme dit précédemment, la corrosion à court terme semble plutôt être marquée par la rouille verte. Or en réalité dans l'expérience de laboratoire évoquée quelques lignes plus haut et réalisée durant la thèse de Rym Akkouche, la rouille verte, la sidérite et la chukanovite ont été détectées sur un même coupon. Pour l'heure, les phénomènes se produisant dans les premiers stades de la corrosion des aciers ou relatifs à une corrosion récente comme pour une corrosion

à long terme sont les plus étudiés. Il existe en revanche des lacunes dans la compréhension des phénomènes à la transition de ces deux concepts temporels et dans la cinétique des processus.

B-Corrosion anoxique des aciers en matrice organique, un caractère biologiquement actif potentiellement exacerbé

S'agissant, dans ce manuscrit, des milieux aqueux pauvres en oxygène, voire anoxiques, je ne peux faire abstraction de l'influence des microorganismes anaérobies dans les processus de corrosion des aciers. Il n'est toutefois pas question ici de reprendre tous les concepts fondamentaux de la biocorrosion. L'idée est juste d'implémenter l'étude des produits de corrosion ferreux avec les sulfures de fer produits en présence des bactéries sulfurogènes. Le travail présenté dans ce qui suit vise à comprendre un peu mieux leur formation, leur réactivité et leur évolution en milieux naturels dans un contexte de corrosion.

1. Contexte de l'étude et problématique

La biocorrosion étant une thématique de recherche développée au laboratoire, j'ai été amenée à m'intéresser à la biocorrosion dans les assemblages bois-fer dès 2008 dans le cadre du programme de recherche PrévArch (« Prévention de l'acidification des objets archéologiques humides issus de fouilles sous-marines par extraction des composés soufrés ») financé par le Ministère de la Culture et de la Communication et piloté par le laboratoire Arc-Nucléart, spécialisé dans la restauration des bois archéologiques. Nous étions trois partenaires, Arc-Nucléart, Arc'Antique et le LEMMA. Dans ce programme, il revenait au LEMMA de déterminer la nature des sulfures de fer présents dans des bois d'épaves archéologiques gorgés d'eau. Les sulfures de fer proviennent de la biocorrosion des renforts en fer utilisés pour l'assemblage des pièces de bois. Ils sont connus dans le milieu de la restauration, notamment la pyrite FeS_2, pour être à l'origine de graves problèmes de conservation des bois archéologiques gorgés d'eau. Le laboratoire Arc-Nucléart nous a alors sollicités pour notre expertise en biocorrosion et nos compétences en matière d'identification des sulfures de fer par microspectroscopie Raman. Ce programme a été synchrone avec la thèse de Jacques-André Bourdoiseau (Bourdoiseau, 2011) qui s'intéressait entre autres à l'étude et la caractérisation des sulfures de fer synthétiques. N'ayant aucun travail à peu près similaire sur lequel m'appuyer, ce concours de circonstances s'est avéré particulièrement opportun. Les résultats ont été extrêmement intéressants, réellement inattendus, car des sulfures de fer ont été détectés en abondance dans des fragments de bois provenant d'épaves des 18ème et 19ème siècles. Ceci démontrait que notre méthodologie analytique combinant le MEB-EDS, la microspectroscopie Raman et la diffraction des rayons X était pertinente et efficace pour mettre en évidence les sulfures de fer(II) à l'intérieur d'une matrice organique, en l'occurrence du bois. Ce sujet a, par la suite, été mis un peu de côté une fois le programme PrévArch terminé, pour ressurgir en 2014. Une campagne de prospection magnétique réalisée par François Lévêque (LIENSs, UMR 7266 CNRS/ULR) sur le site de fouilles des ports antiques de Narbonne a révélé que le bois d'une épave du 4ème s. retrouvée entière était anormalement magnétique. Il a également été déterminé qu'il ne restait plus de métal dans les clous utilisés pour l'assemblage. Par conséquent, le signal magnétique a été supposé provenir de produits de corrosion magnétiques s'étant répandus à l'intérieur du bois. Plusieurs composés contenant du fer sont naturellement magnétiques comme la

magnétite (Fe_3O_4), la maghémite (γ-Fe_2O_3), mais aussi la greigite (Fe_3S_4), la pyrrhotite ($Fe_{(1-x)}S$) et la smithyte (Fe_9S_{11}) qui sont des sulfures de fer. Une étude, combinant des méthodes magnétiques et nos méthodes d'analyses habituelles (MEB-EDS, microspectroscopie Raman, DRX, éventuellement IRTF) a donc été réalisée afin d'identifier les phases minérales présentes dans le bois, et d'être en mesure d'attribuer le signal magnétique à une ou plusieurs d'entre elles. Les résultats ont été ici aussi extrêmement intéressants. Des sulfures de fer, en l'occurrence la pyrite et la greigite ont été mises en évidence en très grande quantité. Le signal magnétique a été identifié comme provenant exclusivement de la greigite. Depuis ce travail sur l'épave de Narbonne, une collaboration LaSIE-LIENSs a été mise en place sur la détection des sulfures de fer dans les assemblages bois-fer, qui nous amène à étudier des épaves archéologiques en combinant méthodes magnétiques, relevant de la spécialité de François Lévêque, et méthodes d'analyses plus classiques (principalement MEB-EDS, microspectroscopie Raman, DRX) dont nous disposons au LaSIE.

Ainsi les bois archéologiques gorgés d'eau sont soumis à de nombreux phénomènes de dégradation post-fouille de natures :
-physique : le séchage entraîne la précipitation de sels capables d'occasionner des contraintes mécaniques suffisamment importantes pour fissurer le bois. Ce phénomène provoque et occasionne aussi l'apparition d'efflorescences inesthétiques en surface (Fors et al., 2011).
-chimique : les macromolécules du bois, notamment la cellulose et l'hémicellulose sont très sensibles à l'hydrolyse acide et à l'oxydation. Cette dernière peut éventuellement être catalysée par le fer (Farber, 1954 ; Baker, 1974 ; Emery, 1974).
-biologique : en tant que matière organique, les molécules du bois fournissent l'énergie et alimentent de nombreux micro/macro-organismes vivants.
En plus de cela, lorsque des pièces de bois assemblées par des renforts de fer séjournent en milieux anoxiques et biologiquement actifs, elles subissent des dommages dramatiques une fois exposées à l'air. Pendant l'enfouissement, les bactéries sulfurogènes réduisent les composés oxygénés de soufre (sulfates, sulfites, etc.), présents dans l'environnement, en espèce sulfurées (H_2S, HS^-) (Le Gall, 1975). Celles-ci, combinées avec les ions fer(II) résultant de la corrosion des renforts de fer utilisés pour l'assemblage, peuvent précipiter en sulfures de fer. La chimie des sulfures de fer est extrêmement complexe et implique des transformations de phases aussi bien anoxiques (durant l'enfouissement) que contrôlées par l'oxygène (diffusion de l'oxygène dans le système sur site ou après mise au jour) (Walker, 2001). Les composés fer/soufre s'avèrent influencer fortement les mécanismes de dégradation du bois comme constaté dans de nombreux vestiges archéologiques, notamment des épaves. Les dommages post-fouilles des bois archéologiques associés à la formation de sulfures de fer consistent principalement en la précipitation de cristaux volumineux de composés fer/soufre (ex : mélantérite [$FeSO_4,7H_2O$], jarosite [$KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$]) et en une forte acidité particulièrement néfaste à la résistance du bois qui finit par perdre ses propriétés mécaniques. Le cas le plus emblématique de cette problématique est celui du *Vasa,* navire suédois du 17^{è} siècle (Sandström et al., 2002 ; Fors et Sandström, 2006). Ayant sombré dans le port de Stockholm le jour de son voyage inaugural en 1628, il a été renfloué en 1961 puis a été traité au polyéthylène glycol pendant 17 ans (+ 9 ans de séchage). Le polyéthylène glycol, couramment utilisé pour la conservation des vestiges archéologiques en bois gorgés d'eau, a pour fonction de maintenir la structure en préservant l'intégrité mécanique du matériau organique (Fors et al, 2011). Venant en remplacement de l'eau, il ne s'agit pas

d'un traitement chimique ; son action est essentiellement physique. Malgré cette campagne de traitement de vaste ampleur, le *Vasa* est à l'heure actuelle en train de s'affaisser sur lui-même dans le musée qui lui est dédié. D'autres épaves historiques sont concernées de la même façon comme le *Mary Rose* (16ème siècle) ou le *Batavia* (17ème siècle) (Mc Leod et Kenna, 1991 ; Sandström et al., 2005 ; Fors et Sandström, 2006 ; Wetherall et al., 2008). La pyrite (FeS_2) et le soufre minéral (α-S_8) étaient jusqu'alors les principaux composés fer/soufre mentionnés dans la littérature sur les bois archéologiques humides (Mc Leod et Kenna, 1991 ; Walker, 2001 ; Sandström et al., 2002 ; Sandström et al., 2005 ; Fors et Sandström, 2006 ; Wetherall et al., 2008, Godfrey et al., 2011). Nous verrons qu'il y en a d'autres.

2. Processus d'évolution des sulfures de fer en conditions anoxiques, illustration à travers l'analyse de bois d'épaves archéologiques

Tous échantillons confondus, se rapportant jusque-là à un ensemble de quatre épaves, les sulfures de fer que nous avons détectés dans les bois d'épaves sont la mackinawite (FeS), la greigite, la pyrite et la marcassite (FeS_2).

a. Les épaves contenant la mackinawite et la greigite

La figure 32 regroupe des exemples de micrographies MEB, spectres EDS et spectres Raman obtenus pour un fragment provenant de l'*USS Monitor* (19ème s.) et un fragment extrait des épaves de La Natière (18ème s.). Ces échantillons ont été étudiés lors du programme de recherche PrévArch (2008-2010). L'ensemble des résultats est décrit dans l'article de Rémazeilles et al. (2013). Les micrographies (en contraste chimique) montrent que le bois contient de nombreuses concrétions cristallines regroupées dans les vaisseaux du bois. La taille des cristaux est de l'ordre de quelques micromètres, voire moins. Les analyses EDS révèlent que ces concrétions sont très riches en soufre et en fer. Les spectres Raman montrent, quant à eux, essentiellement la mackinawite. Cette phase, de formule $Fe^{II}S$, a la particularité de posséder trois spectres Raman selon son état cristallin et son état d'oxydation, comme démontré dans la thèse de Jacques-André Bourdoiseau (Bourdoiseau et al., 2008 ; Bourdoiseau, 2011 ; Bourdoiseau et al., 2011). L'ensemble des spectres de la figure 32 montrent que ces trois signatures ont été obtenues à partir des échantillons analysés, voire se superposent sur un même spectre. L'association des pics à 208 cm^{-1} et 282 cm^{-1} est caractéristique de la mackinawite à l'état nanocristallin. L'association des pics à 208 cm^{-1} et 298 cm^{-1} est liée à de la mackinawite dite « cristalline ». Enfin les pics à 125, 175, 256, 312, 322 cm^{-1} et l'épaulement à 355 cm^{-1} sont attribués à une forme partiellement oxydée de la mackinawite dans laquelle une faible proportion du fer est ferrique. La greigite, caractérisée par l'ensemble de bandes à 188, 250, 350, 365 cm^{-1} a été également mise en évidence. Il est cependant difficile d'affirmer si la greigite détectée était initialement présente dans les échantillons ou si elle résulte d'une oxydation de la mackinawite qui se serait produite durant l'analyse ou le transport. Les diffractogrammes correspondants ne sont pas présentés ici mais montrent des résultats concordants. Ils n'ont mis en évidence que la mackinawite et la greigite. La pyrite n'a pas été détectée dans le bois de ces épaves. Notons que la mackinawite et la greigite n'avaient jamais été évoquées comme produit de la biocorrosion dans les bois d'épaves dans la litérature précédent notre étude. Seuls la pyrite, le soufre minéral et divers organosulfures étaient évoqués en tant que formes réduites du soufre.

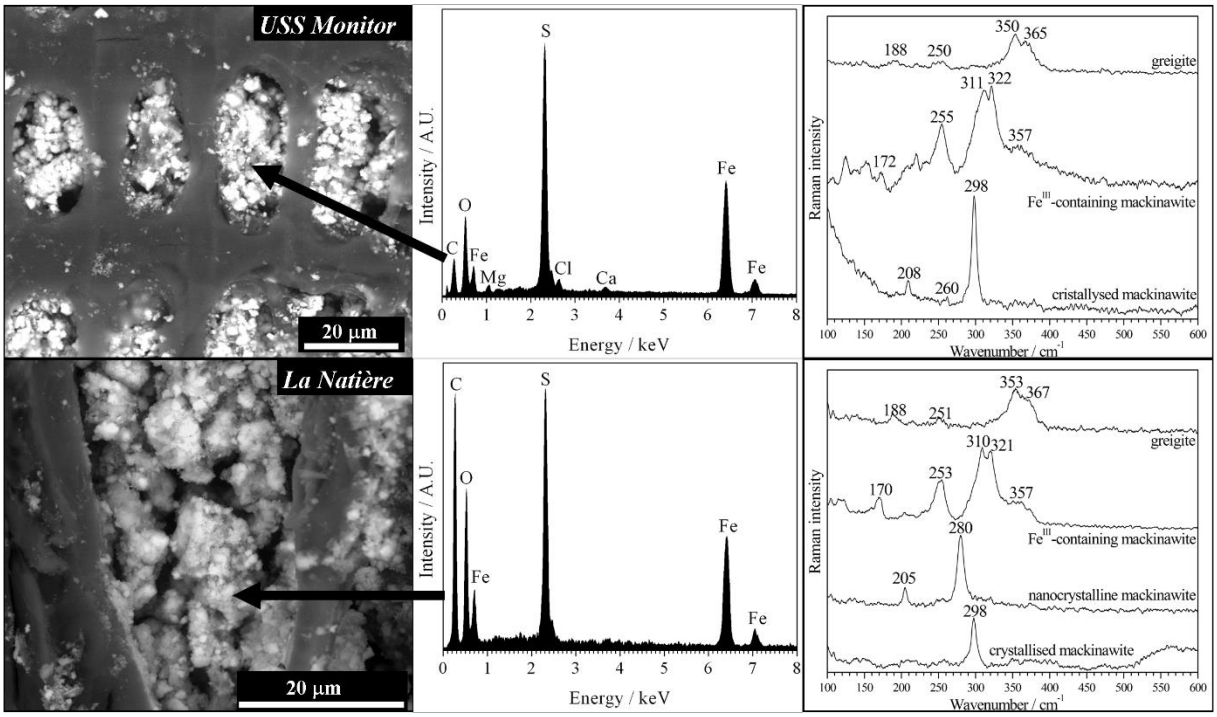


Figure 32 : Exemples de résultats obtenus sur des fragments de bois extraits de l'épave USS Monitor (19ème s.) et des épaves de La Natière (18ème s.). Gauche : micrographies ESEM en contraste chimique, milieu : spectres EDS, droite : spectres Raman.

b. Les épaves contenant la greigite et la pyrite

Deux autres épaves ont donné des résultats sensiblement différents. Dans les bois de l'épave de Mandirac (4ème s., ports antiques de Narbonne) comme dans l'épave LSG4 (2ème s., Lyon Saint-Georges n°4), la greigite, la pyrite et la marcassite ont été détectées. Pour ces deux épaves, étudiées en 2015 et 2016, les techniques magnétiques ont été introduites dans la méthodologie analytique ; elles n'avaient pas été utilisées lors du programme PrévArch. Ces techniques, plus sensibles que les méthodes classiques mais vouées à ne détecter que les espèces magnétiques, ont permis de mettre en évidence le fait que la greigite pouvait être présente dans le bois à l'échelle de toute une épave. La pyrite, également abondamment détectée par les méthodes classiques (MEB, microspectroscopie Raman, DRX) a montré toute une gamme de morphologies, cubes, cubes tronqués, octaédres, octaèdres tronqués, dodécaèdres, framboïdes (figure 33). Une planche extraite de l'épave de Mandirac a été étudiée sur plus de 40 cm à partir d'un reste de clou, qui s'est avéré complètement corrodé et transformé en un mélange de pyrite et de sidérite (figure 34). Dans cette planche, les sulfures de fer (greigite et pyrite) étaient agglomérés autour du reste de clou. La densité de cristaux diminuait en s'en éloignant. On pouvait également constater que l'agglomération et la morphologie des grains de pyrite variait en fonction de la distance du clou (figure 34). Des grains de pyrite framboïdale en particulier se trouvaient en grande densité autour du reste de clou. La pyrite euhédrale devenait majoritaire et les grains se trouvaient de plus en plus isolés en s'éloignant du clou (Rémazeilles et al., 2016). D'après Butler et Rickard (2000) et Barnard et Russo (2009), la morphologie de (nano)cristaux de pyrite peut dépendre de la teneur en soufre et/ou en fer du milieu et du niveau de sursaturation. Si les cristaux observés dans nos échantillons ont des tailles variant de quelques centaines de nanomètres à quelques

dizaines de microns, certains aspects des théories avancées peuvent être transposés à notre système. En effet, un clou en fer se corrodant dans des conditions réductrices suppose un environnement riche en Fe^{2+} comparé au reste du bois, qui est seulement imprégné du fer naturellement présent dans l'environnement. Or la proximité d'une source en fer peut être plus favorable au développement de bactéries sulfurogènes car les sulfures qu'elles produisent peuvent précipiter rapidement avec des ions Fe^{2+}, ce qui peut contribuer à maintenir la zone avec un niveau de sulfures suffisamment bas pour que les bactéries ne soient jamais asphyxiées. En conséquence, l'activité bactérienne peut être plus importante autour des clous, ce qui pourrait impliquer un niveau de sursaturation plus important que par ailleurs, conduisant à la formation préférentielle de pyrite framboïdale. En s'éloignant des clous, le niveau de sursaturation par rapport à la pyrite est supposé plus bas, conduisant à la formation préférentielle de pyrite euhedrale (Butler et Rickard, 2000). De plus, selon Barnard et Russo, la forme des nanocristaux de pyrite dépend de la concentration de soufre (Barnard et Russo, 2009). En conditions ambiantes, les octaèdres sont énergétiquement favorisés par des conditions riches en soufre alors que les dodécaèdres (pyritohedres) sont favorisés par des conditions riches en fer. En considérant le système étudié ici, on peut supposer qu'en raison de l'activité bactérienne, l'eau porale à l'intérieur du bois présente toujours un excès de soufre par rapport au fer. La production de ce dernier dépend de la cinétique de la corrosion des clous, qui est très faible en conditions anoxiques. En conséquence, le système peut toujours être considéré comme riche en soufre. Cette condition implique la formation préférentielle d'octaèdres, comme observé dans LSG4 et dans l'épave de Mandirac. Quelques cubes ont été observés, mais jamais de dodécaèdres. Ainsi, quel que soit le processus de formation de la pyrite, il semble que la morphologie de la pyrite dépend fortement de la quantité de soufre par rapport au fer une fois le niveau de sursaturation de la pyrite atteint.

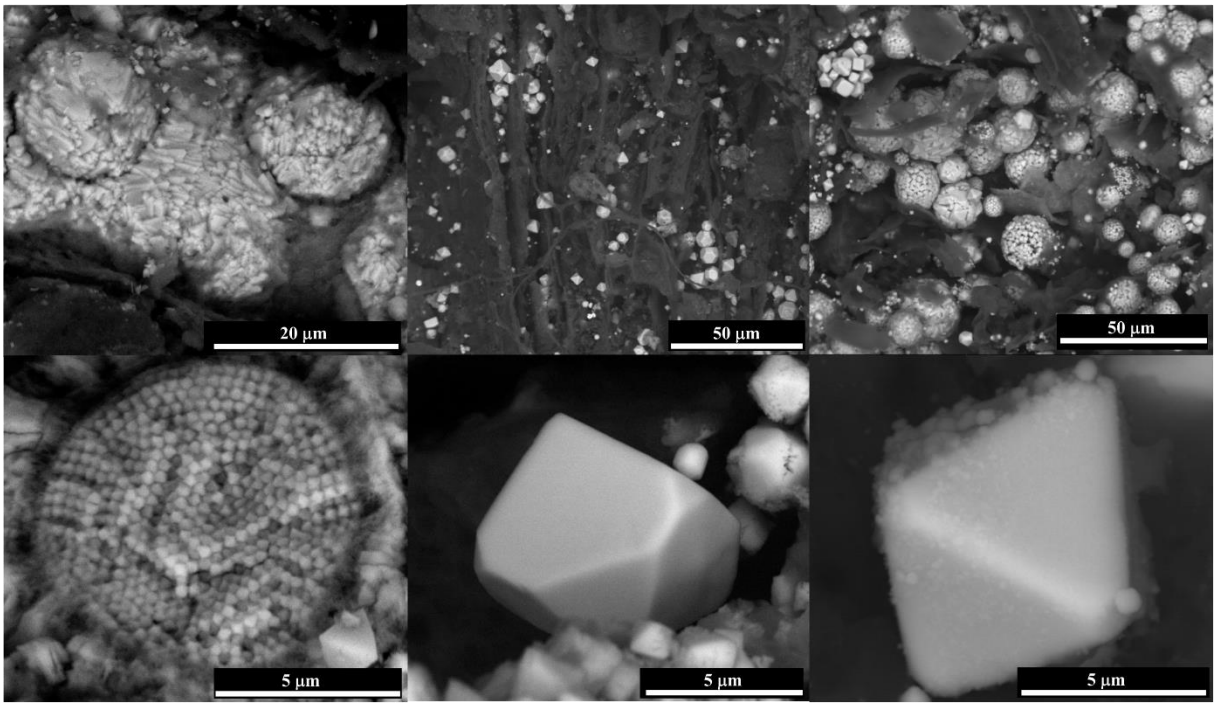


Figure 33 : Micrographies MEB montrant différentes morphologies de grains de pyrite.

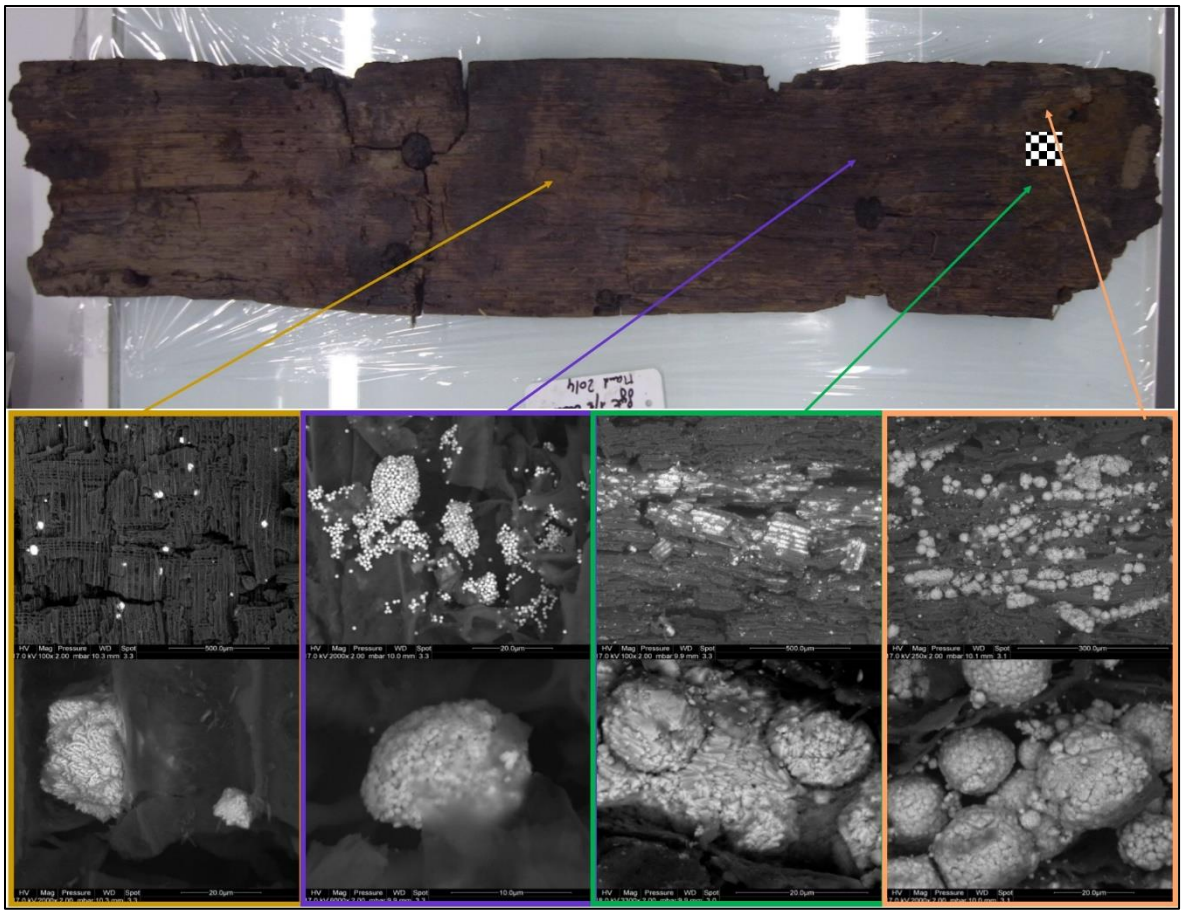


Figure 34 : Photographie de la planche extraite de l'épave de Mandirac (4ème s.). Micrographies MEB montrant l'évolution des arrangements des grains de pyrite (cristal de gauche = marcassite) selon la position par rapport à la présence d'un reste de clou localisé sur l'image par un damier blanc et noir.

La greigite a également été largement détectée par les méthodes magnétiques mais aussi de manière significative en microspectroscopie Raman et par DRX. D'un point de vue morphologique, elle est plus difficile à observer que la pyrite. Les grains sont moins gros et la pyrite apparaît avec une telle évidence au MEB que la greigite peut en être masquée. Toutefois des concrétions riches en fer et en soufre, dont les cristaux montraient une morphologie différente de celles de la pyrite et un rapport atomique Fe/S différent de celui de la pyrite (0,5) ont été observées dans différents échantillons des épaves LSG4 et Mandirac. La greigite avait été détectée sur ces mêmes échantillons en microspectroscopie Raman et DRX. La figure 35 montre des micrographies obtenues au MEB et montrant ces concrétions. Les cristaux se présentent sous la forme de plaquettes, de taille de l'ordre du micron, voire moins. La morphologie de la greigite n'est pas toujours clairement décrite dans la littérature (Roberts et al., 2011). Toutefois le forme de plaquettes a été rapportée dans l'article d'Hioruchi et al. (1974) pour une greigite synthétisé de manière hydrothermale.

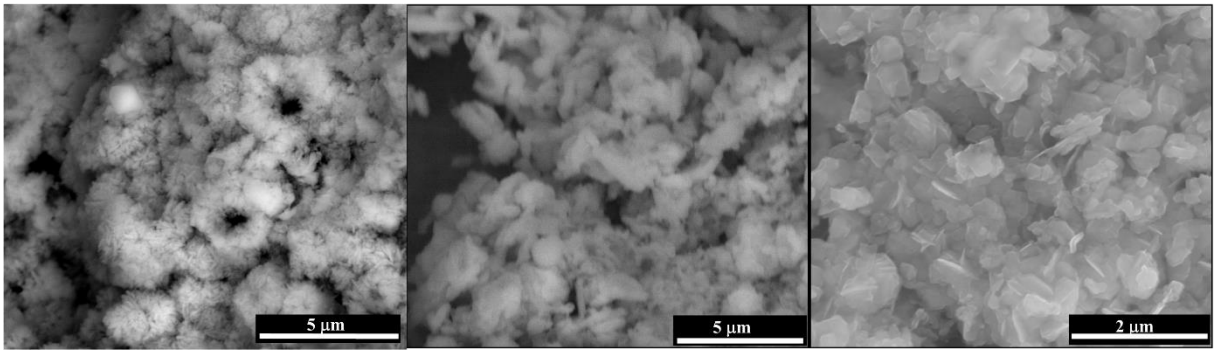


Figure 35 : Micrographies MEB montrant des concrétions pouvant correspondre à de la greigite.

La marcassite a été détectée. De même composition chimique que la pyrite, les deux phases n'ont pas la même structure cristalline. Des grains de marcassite ont été mis en évidence dans l'épave de Mandirac loin du reste de clou, là où la pyrite est présente en faible quantité. Toutefois, il n'est pas possible d'affirmer qu'elle est absente à proximité du clou car sa présence peut être masquée par la forte densité de grains de pyrite. La figure 36 montre la micrographie obtenue au MEB d'un grain présentant une structure de croissance radiale typique de la marcassite ainsi que des spectres Raman avec les signatures de la pyrite et de la marcassite.
Enfin, la mackinawite n'a pas été détectée dans le bois de ces deux épaves.

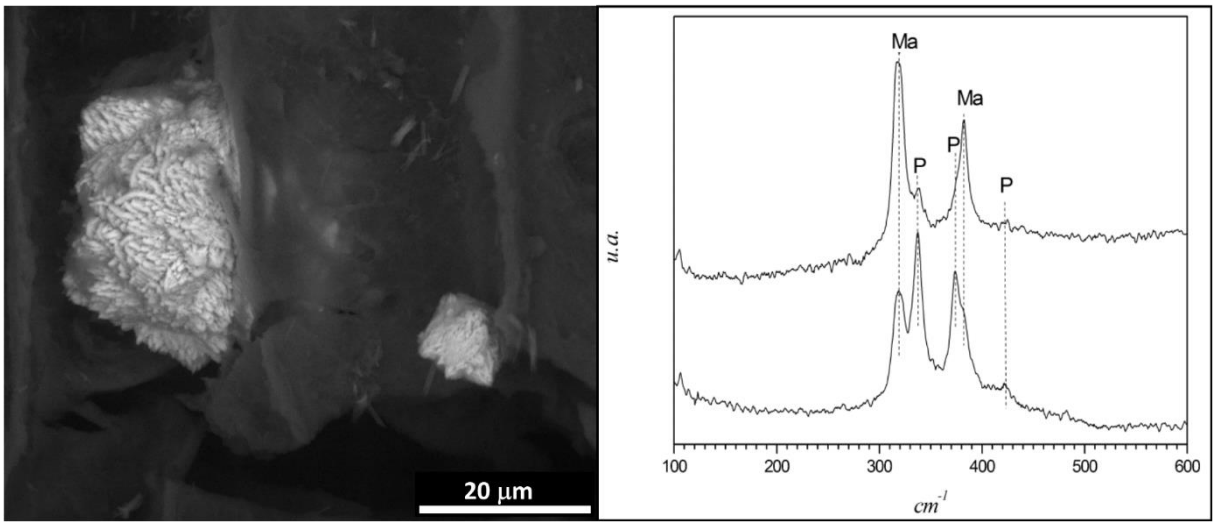


Figure 36 : Micrographie MEB (contraste chimique) de grains de marcassite et spectres Raman montrant les pics de la marcassite (Ma) et de la pyrite (P) obtenus sur un échantillon de l'épave de Mandirac.

c. Processus d'évolution de la mackinawite

On constate donc que la nature des sulfures de fer peut varier selon les épaves. Les échantillons de l'*USS Monitor* et des épaves de la Natière contiennent principalement de la mackinawite. La présence de greigite pour ces épaves est à considérer avec prudence du fait de la possible oxydation de la mackinawite durant les analyses. Toutefois nous convenons qu'il y en a. Concernant les épaves de Mandirac et LSG4, la greigite a été révélée par les méthodes de caractérisation magnétique dans des échantillons où les méthodes

classiques n'ont pas permis de la détecter. Il reste que le composé prédominant dans le bois des épaves de Mandirac et LSG4 est la pyrite.
Sur la figure 37 est représenté un schéma qui regroupe les différentes voies d'évolution de la mackinawite en conditions anoxiques ou en cas d'exposition à l'air. Ce schéma peut servir de colonne vertébrale à notre étude car on a là, avec les systèmes composites bois-fer gorgés d'eau, une belle illustration de l'évolution des sulfures de fer en milieu naturel et de leur chimie et ce jusqu'à très long terme.

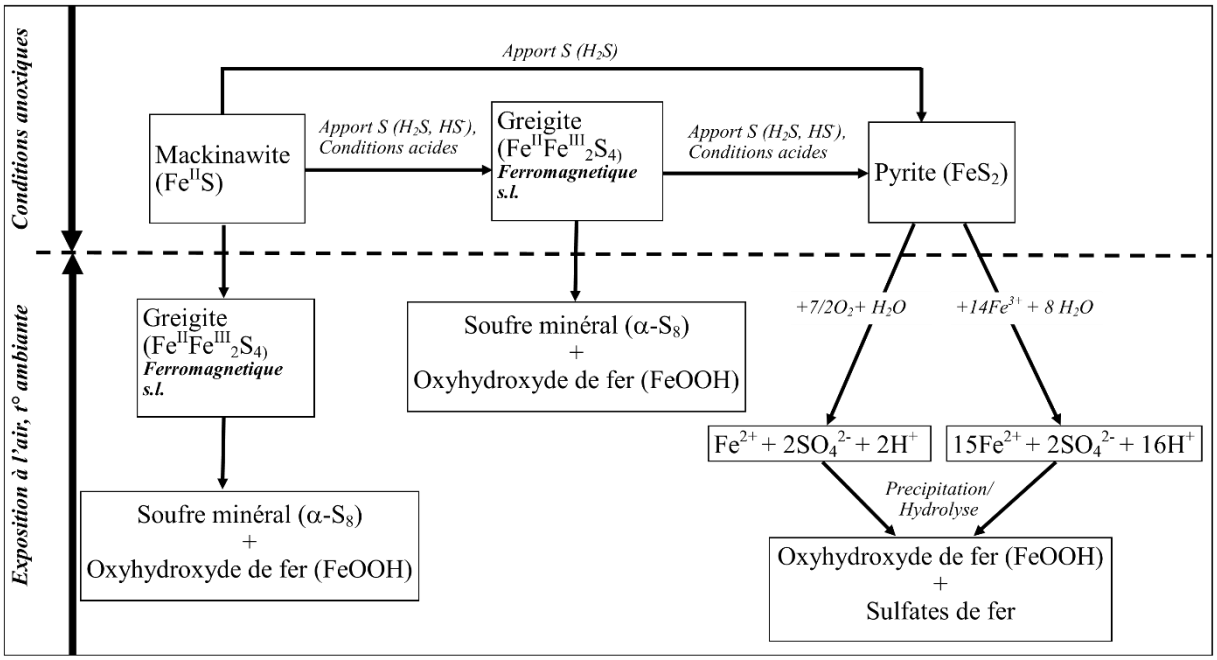


Figure 37 : Schémas d'évolution et d'oxydation de la mackinawite en conditions anoxiques (Rickards et Luther, 1997 ; Wilkin et Barnes, 1997 ; Hunger et Benning, 2007 ; Bourdoiseau et al., 2008 ; Bourdoiseau et al., 2011)[79, 80, 86, 87, 88] et exposée à l'air ambiant (Garrels et Thompson, 1960 ; Stumm et Morgan, 1981 ; Sullivan et al., 1988 ; Hunger et Benning, 2007 ; Bourdoiseau et al., 2008 ; Bourdoiseau et al., 2011).

La chimie des sulfures de fer a été largement étudiée. Leur présence dans un contexte de corrosion du fer en environnement naturel est très souvent expliquée par une activité microbiologique. La mackinawite est considérée comme le premier précipité en cas de biocorrosion du fer influencée par les bactéries anaérobies sulfurogènes. Par la suite, les paramètres tels que le caractère oxique/anoxique de l'environnement, l'approvisionnement en soufre via la production d'espèces sulfurées, la température, l'humidité, le pH, etc. déterminent une voie ou une autre. Sans apport en sulfures et en milieu anoxique, la mackinawite peut être considérée comme stable. En cas d'apport en sulfures, accompagné d'une baisse du pH, la mackinawite (1 atome de fer pour 1 atome de soufre) est transformée en greigite (de 1 atome de fer pour 1,3 atomes de soufre) puis en pyrite (1 atome de fer pour 2 atomes de soufre). Ce schéma est parfaitement compatible avec le scénario d'une activité microbiologique prolongée, qui a perduré sur le long terme, et ce quelle que soit la nature du site d'enfouissement. Les bactéries sulfurogènes se développent aussi bien en milieu marin que dans un sol, dès lors que le milieu est saturé en eau. Dans les assemblages bois-fer, la présence abondante de matière organique, le milieu faiblement oxygéné voire complètement anoxique et l'eau constituent un terrain particulièrement fertile pour le développement des colonies de bactéries anaérobies sulfurogènes. Avec en plus un objet en fer en train de se corroder,

tous les facteurs d'un puissant réacteur pour la production de sulfures de fer sont réunis. De plus, la transformation de la mackinawite en pyrite via la greigite assure, étape par étape, une assimilation progressive du soufre par les phases solides, de sorte que le milieu aqueux n'atteint jamais le niveau de surdose en sulfures capable d'inhiber le développement de colonies de bactéries sulfurogènes. Ainsi, l'activité microbiologique peut se maintenir pendant très longtemps. La présence abondante de pyrite et de greigite dans les épaves de Mandirac et LSG4 semblent corroborer cette hypothèse.

Tout ceci peut en effet expliquer pourquoi la nature des sulfures de fer varie d'une épave à un autre. Une différence majeure apparaît dans notre corpus, la durée d'exposition aux conditions anoxiques. L'épave de l'*USS Monitor* et les épaves de La Natière sont relativement récentes (19ème et 18ème siècles) comparées aux épaves de Mandirac (4ème siècle) et LSG4 (3ème siècle). En s'appuyant sur le schéma d'évolution de la mackinawite en conditions anoxiques (partie du haut de la figure 37) on voit que l'*USS Monitor* et les épaves de La Natière concordent avec la première étape, qui correspond à la transformation de mackinawite en greigite. Les épaves antiques (LSG4 et Mandirac) peuvent s'inscrire dans la deuxième étape, correspondant à la transformation de la greigite en pyrite, impliquant au préalable l'oxydation de la mackinawite. Cette dernière n'a en effet pas du tout été détectée dans les bois des épaves de Mandirac et LSG4. La présence de marcassite, conjointement à la pyrite, est quant à elle difficile à expliquer. Nous ne pouvons préciser si elle fait partie intégrante du schéma global d'évolution de la mackinawite ou si elle s'est formée de manière indépendante à ce processus.

Je précise que l'argumentaire développé ci-dessus concerne le bois dans lesquels les sulfures de fer se sont répandus. Mais nous avons par ailleurs analysé trois clous provenant de l'épave de Mandirac (1 clou) et de LSG4 (2 clous). Ils ne contenaient plus du tout de métal et tous les trois avaient été transformés en sidérite et pyrite, selon une stratigraphie bien visible ou un mélange plus ou moins homogène. Or, on peut envisager le cas où les clous d'une épave très ancienne ne sont pas complètement corrodés et comportent encore du métal. Alors, si le pH dans la zone d'un clou n'est pas devenu trop acide pour empêcher la précipitation de la mackinawite, cette phase ne peut être exclue. Ces trois phases ont en effet été mises en évidence dans le cas d'une épave antique mais la mackinawite n'a été détectée que dans la couche de produits de corrosion d'un clou (Grousset et al., 2016).

Enfin, un fait marquant dans cette étude est que les grains de pyrite montrent toute une gamme de morphologies. Mais surtout, on note une densité particulièrement forte de pyrite framboïdale autour du reste de clou de l'épave de Mandirac (Rémazeilles et al., 2016). Wilkin et Barnes expliquent la formation de la pyrite framboïdale à partir de la précipitation de la mackinawite qui se transforme ensuite en greigite. Les microcristaux de greigite s'agglomèreraient du fait de leurs propriétés magnétiques et la pyritisation d'effectuerait à partir de ces agglomérats en donnant des grains octaédriques. Notons, que parmi les différentes formes possibles que peuvent prendre les grains de pyrite (cubes, octaédres, dodécaèdres…), l'octaèdre peut en effet constituer un bon compromis entre un empilement amenant à une surface de contact maximale entre des grains qui ne coalescent pas, à l'interieur d'une sphère qui constitue la forme géométrique qui minimise la tension interfaciale entre la particule et son milieu. Tel un colloïde, le système sera d'autant plus stable que l'étandue de l'interface entre la phase dispersée et la phase dispersante, et donc la tension interfaciale, sera faible. De ce fait, un empilement des cubes de pyrite ne répondra pas à une stabilité optimale, comparé à un empilement d'octaèdres. Enfin, une fois la framboïde formée, celle-ci peut croître pour donner des grains plus gros et des agglomérats de moins en moins ordonnés (Wilkin et Barnes, 1997).

Le caractère intermédiaire de la greigite est parfois discuté dans la littérature car Butler et Rickard (2000) ont synthétisé de la pyrite framboïdale selon un processus qui semble exclure la greigite. Or, le caractère magnétique de la greigite peut justifier que dans le système que nous étudions, la greigite est bien le composé intermédiaire entre la mackinawite et la pyrite framboïdale. En effet, revenons au clou de la planche de l'épave de Mandirac. Si on suppose qu'il n'était pas encore complètement corrodé quand la greigite a commencé à apparaître à partir de la mackinawite. L'acier constituant le clou, de par son caractère magnétique, a pu alors attirer vers lui les grains ou agglomérats de grains de greigite formés à l'intérieur de ses lignes de champ. Le processus de transformation amenant les agglomérats de greigite à la pyrite framboïdale s'est alors opéré autour du clou, cette localisation étant maintenue par l'attraction magnétique de la part du clou. Une fois la greigite transformée en pyrite et/ou le clou complètement corrodé en produits non magnétiques, les framboïdes sont restées sur place.

d. Quel impact pour les systèmes composites actuels ?

Si ce qui précède traite de supports de travail archéologiques, on peut se poser la question de ce qui peut être transposable à des systèmes actuels. On comprend que la durabilité des assemblages bois-fer peut être compromise si une structure, ou une partie de celle-ci, se retrouve gorgée d'eau. Un sondage a été réalisé entre 2003 et 2004 auprès d'ingénieurs et architectes nord-américains (Etats-Unis et Canada) sur les pratiques actuelles en matière de renforts utilisés pour la construction bois. Ces éléments sont essentiellement de nature métallique et ce sondage a souligné que «la résistance à la corrosion dans les environnements très humides et corrosifs » est un sujet « digne d'efforts de recherche » (Snow et al., 2006). L'éventualité d'un caractère biologiquement actif de tels environnements paraît évidente. Toutefois la littérature consacrée à la corrosion des renforts d'acier dans les bois s'avère rare malgré l'âge de certains articles (Farber, 1954 ; Baker, 1974 ; Emery, 1974) et les phénomènes considérés ne relèvent pas de la biocorrosion mais plutôt de (i) l'interaction entre le fer et les tanins, (ii) l'exposition de l'acier aux acides organiques, (iii) le comportement des attaches en acier dans les bois imprégnés de traitements biocides à base de cuivre (Zelinka, 2013). Il est vrai qu'actuellement le bois destiné au génie civil est généralement traité pour éviter le développement de moisissures et de champignons et ces traitements sont appliqués pour les constructions extérieures. Mais ils sont souvent toxiques pour l'environnement et donc polluants en milieux gorgés d'eau. Or si aucun traitement biocide n'est appliqué, la biocorrosion, de même que les autres phénomènes inhérents au contexte gorgé d'eau et touchant plutôt le bois peuvent potentiellement se produire. Il serait alors intéressant d'en évaluer l'impact. Connaissant le phénomène de biocorrosion et les effets sur le bois, le risque potentiel qu'il représente pour une structure bois, non traitée et renforcée par des pièces en acier pourrait constituer un champ de recherche.
Aussi, le phénomène n'est pas à restreindre seulement aux essemblages bois-fer mais à tout système composite (gorgé d'eau) associant des objets/renforts en acier avec une partie/matrice en matière organique comme du textile par exemple. Encore une fois, l'échantillon archéologique a permis de mettre en évidence le phénomène dans une corde en chanvre extraite d'une des épaves de La Natière. La mackinawite a été détectée entre les fibres de la corde et les bactéries ont même été visualisées au microscope électronique à balayage (Rémazeilles et al., 2013).

C- Bilan

Le processus de corrosion des alliages ferreux en absence d'O_2, tel que décrit dans la littérature académique, n'est pas caractéristique de ce qui se produit en milieux naturels anoxiques, que ce soit à long ou même à court terme. La présence d'anions vient interférer et conduit à la formation de produits de corrosion autres que $Fe(OH)_2$. Il y a les rouilles vertes, chlorurées, carbonatées et sulfatées, mais aussi les hydroxysels ferreux qui nous intéressent particulièrement ici. La présence de chlorures favorise la formation du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$. La présence de carbonates amène à la formation de chukanovite. La présence des produits carbonatés est plutôt significative d'une corrosion des aciers dans les sols. En revanche le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ peut se retrouver en quantité importante dans une couche de rouille formée en milieu marin. Il est aussi significativement présent dans les couches de rouilles d'objets extraits de sols anoxiques. Bien que ferreux, ces composés ne se forment pas dès les premiers stades de la corrosion car les mécanismes sont d'abord contrôlés par l'oxygène et les réactions anodique et cathodique sont toutes deux localisées à la surface du métal. Dans ce cas, le premier précipité ferreux pourrait être $Fe(OH)_2$ qui, métastable, se transformerait rapidement en composés ferriques, en magnétite ou en rouilles vertes. Les hydroxysels ferreux sont susceptibles d'apparaître dès que la surface du métal se retrouve en conditions anoxiques, et ce quel que soit l'environnement. Concernant l'hydroxysel ferreux β-$Fe_2(OH)_3Cl$, les conditions doivent en plus inclure une concentration anormalement élevée en chlorures. Or cela peut se produire naturellement. Les chlorures sont connus pour être des espèces très mobiles dans un électrolyte et sont souvent les premières à venir se concentrer en compensation d'un excès de charges positives comme par exemple dans une zone localement plus acide, plus riche en H^+ mais surtout au niveau d'une zone anodique riche en ions Fe^{2+}. En milieu carbonaté, la chukanovite est associée à la sidérite et le deux phases ferreuses se retrouvent simultanément dans les couches de rouilles. Les rouilles vertes peuvent également se former à la surface d'un métal ferreux en corrosion anoxique, que ce soit dans un sol (rouille verte carbonatée) ou en milieu marin (rouille verte sulfatée). En revanche cela se produira plutôt dans les premiers moments de l'établissement des conditions anoxiques à la surface du métal (potentiel ni trop haut, ni trop bas et teneurs en espèces dissoutes propices) et leur présence sera provisoire car ces phases sont métastables.

Aussi, dès que la surface du métal se retrouve en conditions anoxiques, le rôle de la cémentite devient primordial dans les mécanismes mis en jeu. En effet celle-ci a été observée intacte dans les couches de rouille contenant des hydroxysels ferreux. Cela démontre un processus de corrosion sélective où la ferrite constitue l'anode et se dissout pour amener à la précipitation de β-$Fe_2(OH)_3Cl$, chukanovite ou sidérite. La cémentite, conductrice, constitue la cathode et c'est à sa surface que se produit la réaction de réduction. En théorie, celle-ci peut relever de la réduction de l'eau ou du proton mais aussi de l'oxygène. Cela dépend de la configuration du réseau de cémentite à travers la couche de produits denses (couche de corrosion en contact avec le métal). Si celui-ci est discontinu, la réaction cathodique se produit à la surface de lamelles de cémentite encore accrochées au métal, affleurant la surface. Les réactions anodique et cathodique sont alors toutes deux localisées à la surface du métal. Cette zone étant anoxique, la réaction cathodique consiste de fait en la réduction de l'eau ou du proton. Si le réseau de cémentite est continu à travers la couche de produits denses, il assure le contact avec le métal jusqu'à l'interface entre la couche de produits denses et le milieu transformé. La réaction cathodique peut alors aussi avoir lieu à la surface des lamelles de cémentite affleurant la

CPD, sous le milieu transformé. Or ce dernier est poreux et si l'oxygène gazeux arrive à le traverser, il pourra se réduire à la surface des lamelles de cémentite. On aura donc un découplage des réactions anodique et cathodique car la première se produit à la surface du métal et la seconde à l'interface CPD/MT.
Le caractère conducteur des produits constituant la CPD, en dehors de la cémentite, peut amener à des situations intermédiaires au regard de la conductivité globale de la CPD sur toute son épaisseur et des « ponts » peuvent s'établir entre les lamelles de cémentites non connectées. Mais ceci n'est peut-être pas finalement un paramètre crucial sur le phénomène de corrosion en lui-même car la corrosion a lieu d'une manière ou d'une autre, que la CPD soit conductrice ou non. Cela peut jouer en revanche sur la cinétique du phénomène global de corrosion combinant ou non les mécanismes que je viens de décrire. Des situations peuvent en effet conduire à ce que ces mécanismes se produisent simultanément.
Pour terminer sur ce sujet, le fait d'avoir observé le témoignage de processus de corrosion anoxique dans les couches de rouille d'objets archéologique signifie que le phénomène peut perdurer très longtemps dans le temps si le milieu d'enfouissement n'est pas perturbé. Mais cela ne renseigne en rien sur le moment où il s'est enclenché. Or dans certaines situations, l'établissement de conditions anoxiques à la surface du métal peut être relativement rapide après l'enfouissement. En environnement confiné, biologiquement actif ou non, quelques mois peuvent suffire pour que l'oxygène piégé soit consommé, soit par le phénomène de corrosion, soit par les organismes vivants aérobies ou bien par diverses réactions chimiques relevant du milieu et incluant l'oxygène parmi les réactifs.

Pour être plus complet en terme de mécanismes de corrosion anoxique (sous-entendu aqueux), il n'était pas possible de faire abstraction de l'influence du caractère biologiquement actif des environnements naturels. Ce sujet est traité à travers l'analyse des sulfures de fer dans des systèmes composites bois-fer archéologiques. La présence d'une matrice organique rend l'environnement particulièrement actif biologiquement et renforce l'intensité du phénomène de biocorrosion qui se produit sur les renforts de fer. Le témoignage alors offert par ce système d'étude constitue une mine de renseignements sur l'apparition et le devenir des sulfures de fer en milieux naturels. Les bois d'épaves archéologiques, en l'occurrence, pris sur une très large période de temps semblent illustrer parfaitement le processus d'oxydation anoxique de la mackinawite. Celui-ci conduit à la pyrite et inclut la greigite comme composé intermédiaire. La pyrite framboïdale en particulier semble être le témoin de ce processus en deux étapes. Or celle-ci a été observée dans des fossiles et des schistes contenant du macéral (Odin et al., 2016). La matière organique et donc l'influence microbiologique n'est jamais très loin même en considérant des systèmes géologiques. La pyrite se présente donc comme le stade ultime du processus si les conditions environnementales restent anoxiques, quelles que soient les conditions de formation de la mackinawite. Cela peut donc valoir aussi pour la biocorrosion.

Troisième Partie : Programme scientifique

Cette partie présente les perspectives que j'envisage à court/moyen terme. Elles concernent évidemment les axes et thématiques détaillés dans ce manuscrit. Elles concernent aussi une activité que j'ai abordée il y a quelques années, non développée dans les deux parties précédentes mais qui devrait à l'avenir prendre plus de place.

A- Poursuivre et compléter l'existant

L'étude des hydroxysels ferreux constitue la première partie de ce manuscrit. Elle est toujours en cours et le travail réalisé comporte des lacunes. Outre les conditions de synthèse et l'enthalpie libre standard de formation à déterminer pour les hydroxysulfates ferreux, il conviendrait aussi de poursuivre un travail expérimental sur le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et la chukanovite. En effet, l'établissement de diagrammes potentiels/pH, dans les conditions standard mais avec des activités élevées en chlorures par exemple n'a pas été fait. Or cela permettrait d'affiner les conditions d'apparition et de stabilité du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ en milieux naturels. Concernant la chukanovite, ce composé est caractéristique d'une corrosion des aciers en sols anoxiques. Il intéresse la communauté scientifique dans le contexte d'enfouissement des déchets radioactifs. Il serait donc utile d'étudier sa stabilité dans des conditions autres que standard, notamment en faisant varier la température. On pourrait alors tenter d'établir le diagramme potentiel/pH du fer en milieu aqueux carbonaté à une température de 80°C. De plus afin de se rapprocher des conditions naturelles, il serait intéressant de déterminer les conditions qui favorisent soit le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$, soit la chukanovite dans un milieu synthétique contenant les chlorures et les carbonates simultanément. Cela permettrait de mieux comprendre les circonstances qui amènent à la formation du composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ dans le cas d'une corrosion dans les sols. Et cela peut être fait par exemple en jouant sur les concentrations en chlorures et en carbonates de la solution utilisée amenant à la précipitation d'un composé plutôt que l'autre ou bien en synthétisant l'un ou l'autre des deux précipités qui serait ensuite placé dans une solution contenant seulement l'anion en compétition. Quelques expériences dans ce sens avaient été entamées lors de la thèse d'Ilanith Azoulay (Azoulay, 2013). Par exemple, il a été observé que le composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ avait tendance à se transformer en chukanovite en présence de carbonates (figure 38). Cela montre qu'en cas de corrosion dans les sols, sa présence dans la couche de rouille témoigne d'une accumulation anormale en chlorures telle que cette phase est favorisée et non les produits ferreux carbonatés (chukanovite ou sidérite). Cela renseigne aussi sur le caractère local de la corrosion qui s'opère à long terme.

L'hydroxysulfate ferreux rassemble encore peu de données. L'étude s'avère plus riche et complexe que ce que nous pensions car il semble qu'il existe plusieurs phases. La démarche va consister à se focaliser d'abord sur le précipité R=R'=1 ($[OH^-]$=0,4 $mol.L^{-1}$) qui semble le plus facile d'accès pour l'étude et l'analyse. Il s'agira de tenter d'en déterminer dans un premier temps la formule chimique et la structure cristalline. L'étude thermodynamique et les mécanismes d'oxydation viendront ensuite.

Par ailleurs, certaines données relatives au composé β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et à la chukanovite et à caractère plutôt minéralogique manquent. L'aspect corrosion a été prioritaire dans mon approche mais certaines caractéristiques comme par exemple la morphologie des grains, les propriétés magnétiques n'ont pas été étudiées. Or peut-être que ces dernières ont un

rôle dans l'agencement des produits de corrosion magnétiques les unes par rapports aux autres au sein de la couche de rouille et influent sur sa morphologie. Rappelons aussi que la chukanovite est capable d'incorporer du fer(III) dans sa structure. Cela pourrait avoir des répercussions sur certaines propriétés structurales comme le paramètre de maille ou pourquoi pas sur ses propriétés électriques, à l'image d'autres composés ferreux-ferriques conducteurs.

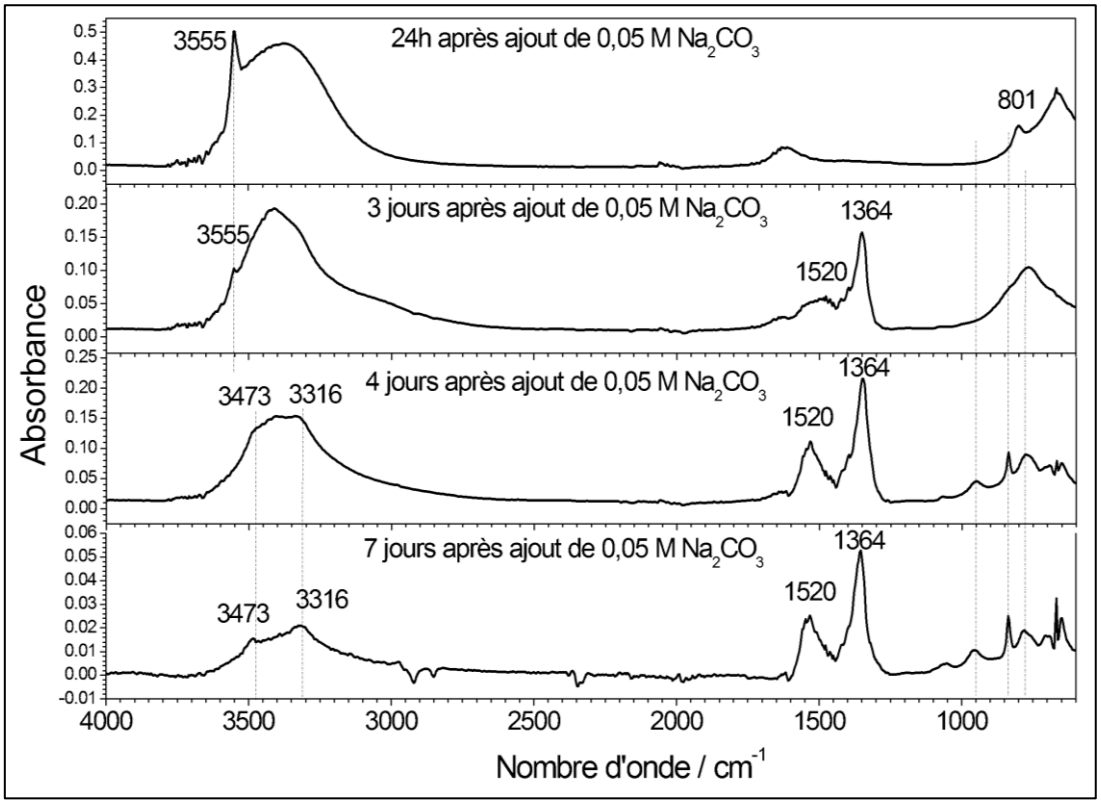


Figure 38 : Transformation du précipité β-$Fe_2(OH)_3Cl$ en chukanovite après ajout de $Na_2CO_3,10H_2O$ dans la solution surnageante de manière à avoir $[CO_3^{2-}]$=0,05 mol.L^{-1}.

Enfin on peut envisager d'amender l'étude d'hydroxysels en considérant d'autres anions. Oswald et Feitknecht avaient étudié l'hydroxybromure de fer $Fe_2(OH)_3Br$ et l'hydroxyiodure de fer $Fe_2(OH)_3I$ (Oswald et Feitknecht, 1964). Peut-être serait-il intéressant de remettre au jour ces composés. La vivianite peut s'ajouter au panel de composés à considérer. Ce phosphate ferreux de formule $Fe^{II}_3(PO_4)_2,8(H_2O)$ est connu pour changer de couleur une fois exposé à l'air. Mais ce phénomène contient des zones d'ombre et le mécanisme conduisant à cet effet ainsi que la nature du composé avant changement de couleur seraient intéressants à élucider.

Concernant la deuxième partie exposée dans ce manuscrit, l'étude des mécanismes de corrosion en conditions anoxiques nécessiterait aussi des approfondissements. Par exemple, une visualisation en 3D du squelette de cémentite dans la CPD, même sur un petit volume, pourrait être riche en informations. Car si une image en 2D semble signifier que des lamelles de cémentite ne sont pas connectées, peut-être le sont-elles dans la masse de la CPD. Pour cela il faudrait profiter de techniques permettant d'atteindre la troisième dimension comme par exemple la (micro)tomographie X ou bien le FIB (Sonde

ionique focalisée). Les techniques utilisées au LaSIE sont des techniques d'analyses de surface. Cela peut être limitant dans certains cas. L'accès à la 3D ouvrirait aussi de nouvelles perspectives pour l'étude des matériaux poreux. Ceci serait parfaitement adapté à l'étude des bois archéologiques gorgés d'eau. Dans ce cadre, l'analyse 3D permettrait de visualiser la répartition spaciale des sulfures de fer, en l'occurrence autour d'un clou et de voir ce qui peut être transposable aux mécanismes de biocorrosion des aciers modernes.

Enfin, dans l'idée d'évaluer l'adéquation entre la nature des sulfures de fer mis en évidence dans les systèmes archéologiques et le schéma de leur évolution à partir de la mackinawite, cette étude mériterait d'être complétée par l'étude d'autres vestiges d'âges intermédiaires à ceux des échantillons que nous avons déjà étudiés mais aussi provenant d'environnements différents. Par exemple, des épaves médiévales extraites de sols seraient particulièrement appropriées car on pourrait s'attendre alors à une présence prédominante de greigite.

B- Affiner l'estimation de vitesses de corrosion dans les sols

L'intégralité du travail présenté jusque là traite des phénomènes de corrosion selon leurs mécanismes. Une perspective majeure à mon travail de recherche consiste à y intégrer l'aspect cinétique. En fait, je le fais déjà en parallèle des activités détaillées dans ce manuscrit car j'ai coencadré les stages de Master1 et 2 puis la thèse de Rym Akkouche dont le sujet était de déterminer les paramètres prépondérants influençant les vitesses de corrosion des aciers dans les sols. L'enjeu était d'être capable, en appliquant les méthodes électrochimiques, d'affiner l'estimation de vitesses de corrosion en intégrant le caractère localisé du phénomène. Pour cela une approche méthodologique a été envisagée et expérimentée. Elle repose sur deux principes (i), le concept de « surface active », c'est-à-dire la part de la surface du métal réellement en contact avec électrolyte dès lors que le sol n'est plus saturé en eau (ii) la modélisation des courbes de polarisation acquises dans des intervalles de potentiels modérés autour du potentiel de corrosion (methode VAOCP, Voltammetry Around Open Circuit Potential).

Le concept de « surface active » a été introduit pour déterminer la vitesse de corrosion compte-tenu de la partie de la surface de l'électrode qui prend réellement part aux processus électrochimiques de corrosion. Y accéder est à priori très difficile. Il est toutefois possible d'en faire des estimations approximatives via une conceptualisation qui repose sur une logique d'adéquation entre le phénomène et la mesure. Depuis nos premiers travaux sur le sujet, publiés dans Nguyen et al. (2015), cette notion a été affinée grâce aux travaux de thèse de Rym Akkouche (Akkouche, 2017 ; Akkouche et al. 2016 ; Akkouche et al., 2017). En première approximation la surface active, appelée ici S', correspond à la partie de la surface réellement en contact avec l'électrolyte puisque c'est via le milieu aqueux que s'effectuent les échanges. Pour un sol saturé en eau, on convient que la surface active correspond à la surface totale S de l'électrode. Mais dans le cas d'un sol non saturé en eau, on suppose que la surface n'est mouillée que partiellement comme représenté sur la figure 39.

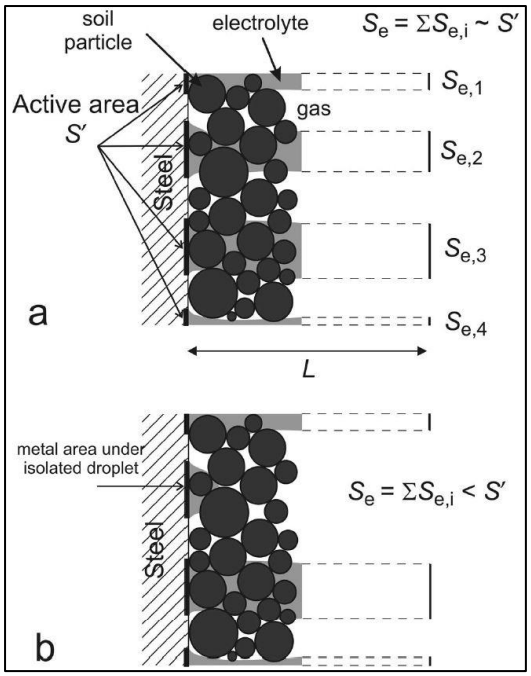


Figure 39 : Représentations schématiques reliant la surface active S' à l'interface métal/sol avec la surface active apparente S_e dans le cas d'un sol non saturé. a : tout l'électrolyte en contact avec le métal traverse le sol. b : présente de goutellettes isolées en contact avec le métal.

Or la vitesse de corrosion V_{corr} est liée à la surface active S' via la densité de courant j_{corr} présente dans la loi de Faraday (22). La surface active est elle-même reliée à la résistance de l'électrolyte Rs, grandeur mesurable.

$$V_{corr} = j_{corr} \frac{M}{n \times \rho' \times F} \quad (22)$$

Avec :

- V_{corr} : vitesse de corrosion (µm/an)
- j_{corr} : densité de courant de corrosion (A/cm^2) ; $j_{corr} = I_{corr}/S'$
- I_{corr} : courant de corrosion (A)
- S_e : surface active apparente (cm^2)
- M : masse molaire (g/mol) (56 pour le fer)
- F : constante de Faraday (96485 C/mol)
- n : nombre d'électrons (2 pour le fer)
- ρ' : masse volumique (g/cm^3) (7,87 pour l'acier)

Plus précisément, Rs est inversement proportionnelle à la surface active S'. Ceci est lié au fait que la résistance R d'une portion cylindrique de longueur l et de section S d'un électrolyte de résistivité ρ est inversement proportionnelle à cette section (relation 23).

$$R = \rho L/S \quad (23)$$

Avec :

- R : résistance de l'électrolyte (Ω)
- ρ: résistivité (Ω.cm)
- L : longueur du cylindre (cm)
- S : surface du cylindre (cm^2)

La relation entre R_s et S' s'explique alors en considérant que la surface active S' de l'électrode reflète la section d'électrolyte qui véhicule le courant. En première approximation, Rs=ρL/S'. Ceci vaut toutefois seulement dans la configuration représentée sur la figure 39a où la valeur mesurée de Rs est censée refléter une surface active « apparente », appelée S_e, alors équivalente à S'. On s'écarte de cette configuration dans le cas où des goutelettes en contact avec le métal se retrouvent isolées du réseau poral, comme représentée sur la figure 39b. Cette part d'électrolyte est alors exclue de la mesure de Rs. De fait, la surface active apparente S_e associée à cette mesure est sousestimée par rapport à S'.
La resistance Rs peut être déduite par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), via l'acquisition de courbes d'impédance et la représentation par un diagramme de Nyquist. La resistance de l'électrolyte mesurée correspond en théorie à la valeur réelle de l'impédance Re(Z) au niveau de l'intersection de la boucle avec l'axe Im(Z)=0 dans la partie hautes fréquences (figure 40). La surface active peut donc être déduite selon l'équation 24:

$$S' = S * \frac{R's}{Rs} \quad (24)$$

Avec :

- Rs : résistance de l'électrolyte (Ω) associée à la mesure en sol saturé

- S : surface active de l'électrode dans le cas d'un sol saturé (cm^2)
- R's : résistance de l'électrolyte (Ω) associée à la mesure en sol non saturé
- S' : surface active de l'électrode dans le cas d'un sol non saturé (cm^2)

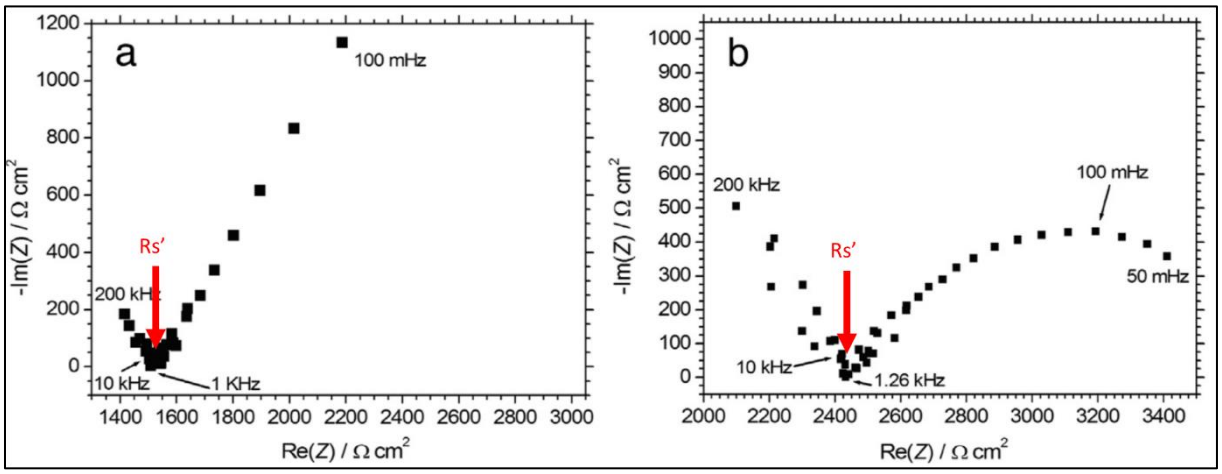


Figure 40 : Résistance de l'électrolyte Rs' déterminée à partir des diagrammes de Nyquist obtenus à partir d'un coupon d'acier mis en corrosion dans un sol limoneux à 74% de la saturation (a) et 55% de la saturation (b) (Akkouche et al., 2016).

L'intérêt du concept de surface active est de permettre de réajuster les vitesses de corrosion, souvent sous-estimées car moyennées sur toute la surface de l'électrode alors qu'une partie ne participe pas aux processus électrochimiques de corrosion. On obtient au final une valeur numérique qui est significative du caractère local de la corrosion et tributaire de piles d'aérations différentielles.

La méthode VAOCP consiste à faire l'acquisition de courbes de polarisation avec un balayage restreint autour du potentiel d'abandon (Rahal et al., 2016 ; Akkouche et al., 2016). L'obtention de courbes de polarisation en procédant à un balayage dans des gammes habituellement supérieures ou de l'ordre de ± 150mV autour du potentiel de corrosion présente un caractère destructif. Un balayage en potentiel sur une telle amplitude, que ce soit dans les domaines anodiques ou cathodiques, a pour effet de perturber la surface des électrodes de manière irréversible. Une conséquence est qu'une fois revenue à l'abandon, l'électrode ne retrouve pas son potentiel initial. Pour la méthode VAOCP, la polarisation se fait typiquement à ± 50mV autour du potentiel d'abandon. Cette amplitude est intermédiaire entre celle de la méthode d'obtention des courbes de polarisation classiques et celle appliquée pour la détermination de la résistance de polarisation (± 15mV autour du potentiel d'abandon). Elle est suffisamment faible pour considérer que la perturbation occasionnée à la surface de l'électrode est négligeable. La méthode VAOCP peut donc être considérée en première approche comme non destructive. Les courbes de polarisation reflètent les mécanismes qui ont lieu à la surface d'une électrode ; l'intérêt des courbes de polarisation VAOCP est qu'elles reflètent ces mécanismes comme si l'électrode était laissée à l'abandon. On cherche donc à ajuster une courbe de polarisation VAOCP expérimentale à l'aide des expressions mathématiques modélisant les lois cinétiques électrochimiques. On convient que le courant anodique « j_a », contrôlé par le transfert de charges (activation pure), a pour expression l'équation 25. Le courant cathodique « j_c » est exprimé différemment selon que la réaction cathodique relève d'un régime d'activation pure (équation 26), est controlée par la

diffusion (équation 27), relève d'un régime mixte activation-diffusion (équation 28), voire inclut aussi la réduction de l'eau (équation 29).

Courant anodique : $j_a = j_{corr} e^{\beta a(E-Ecorr)}$ (25)

Courant cathodique d'activation pure : $j_c = -j_{corr} e^{\beta c(E-Ecorr)}$ (26)

Courant cathodique de diffusion : $j_c = j_{lim} = -j_{corr}$ (27)

Courant cathodique d'activation-diffusion : $j_c = \frac{1}{\frac{1}{j_{lim}} - e^{-\beta c(E-Ecorr)}(\frac{1}{j_{corr}} + \frac{1}{j_{lim}})}$ (28)

Courant cathodique de diffusion O_2+réduction H_2O (transfert de charge):
$j_c = -(j_{corr} + j_{lim,O_2}) e^{\beta c,H_2O(E-Ecorr)} + j_{lim,O_2}$ (Akkouche et al., 2016) (29)

On pose j= j_a + j_c comme expression globale du courant. Cette expression est fonction du potentiel E. L'expression de j_c qui aboutit au meilleur ajustement de la courbe expérimentale log|j| = f(E) permet d'une part de déduire j_{corr} et en même temps de déduire la nature des mécanismes effectivement mis en jeu, en l'occurrence ceux régissant la réaction cathodique.

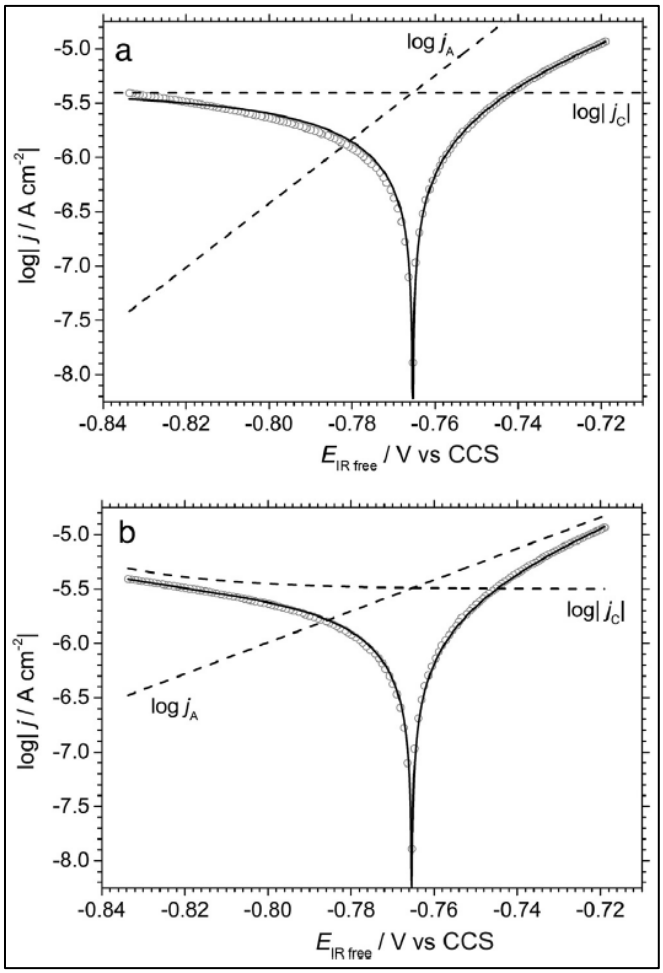


Figure 41 : Exemple de courbe de polarisation VAOCP obtenue sur une électrode d'acier après 12 jours d'enfouissement dans un sol limoneux avec ajustement (a) courant cathodique de diffusion, (b) courant cathodique diffusion O_2 + réduction H_2O (Akkouche et al., 2016).

On constate par exemple sur la figure 41 que l'ajustement de la branche cathodique de la courbe de VAOCP est meilleur en ajoutant la composante de réduction de l'eau à la diffusion de l'oxygène plutôt qu'en ne considérant que la diffusion seule. Notons au passage que ce résultat, issu de la thèse de Rym Akkouche, a été obtenu pour une électrode d'acier enterrée dans un sol limoneux humidifié initialement à 75% de la saturation (Akkouche, 2017). Il montre qu'une partie du processus global de corrosion est anoxique après seulement 12 jours d'enfouissement. De la mackinawite a d'ailleurs été détectée après un an d'enfouissement. Il s'agit là d'un système de laboratoire mais en environnements naturels, je suis convaincue qu'il n'est pas nécessaire d'attendre des siècles pour que le processus devienne totalement anoxique.

La méthodologie couplant SIE/VAOCP permet donc de déduire des vitesses de corrosion par la détermination de j_{corr} et de les associer au processus global de corrosion qui a lieu à la surface d'une électrode, dont la cinétique est très souvent contrôlée par la réaction cathodique. De plus les vitesses peuvent être affinées en tenant compte de la surface active de l'électrode. Cette approche peut être appliquée pour déterminer des vitesses de corrosion dans différents milieux. Cela a été fait lors de la thèse de Rym Akkouche qui a déterminé des vitesses de corrosion d'électrodes d'acier dans des sols modèles de types argileux, limoneux, sableux en faisant varier le taux d'humidité et la composition chimique de l'eau porale (Akkouche, 2017).
Le dispositif expérimental est donc en place. On peut désormais l'employer plus largement et envisager de nombreuses situations. Il est possible d'adapter notre méthodologie à un métal incorporé dans un milieu quel qu'il soit (aqueux ou poreux : sol, béton, matrice organique, etc.) (Rahal et al., 2016). Mais la méthode VAOCP ne se limite pas à des mesures de vitesse de corrosion. A l'instar de la spectroscopie d'impédance électrochimique, elle permet de connaître les mécanismes de corrosion mis en jeu à la surface d'une électrode sans avoir accès physiquement à cette surface pour l'observation ou l'analyse, en l'occurrence lorsque cette électrode est dans une matrice opaque comme un sol. On peut d'ores et déjà envisager quelques pistes comme par exemple étudier les phénomènes de corrosion transitoires qui accompagnent la disparition des rouilles vertes dans les couches de rouille, introduire le paramètre microbiologique dans un sol et évaluer son impact sur les vitesses de corrosion, tout en jouant si besoin sur la teneur en eau. Toutefois pour l'heure, dans le cas d'un sol non saturé en eau, on ne peut que spéculer sur la configuration du réseau poral. Or il pourrait être envisageable, à l'aide de la (micro)tomographie X, évoquée plus haut, de visualiser en 3D la configuration du sol à proximité de l'électrode et de reconstituer ce réseau. La (micro)tomographie X permettrait aussi d'avoir un certain aperçu de la surface de l'électrode. Un couplage tomographie X/électrochimie permettrait d'associer le visuel *in situ* à l'électrochimie mais plus largement d'étudier de manière combinée la dynamique et la cinétique de la corrosion des aciers en milieux naturels. Mon projet vise donc à développer cette méthode VAOCP et à l'appliquer en diverses circonstances qui mêleraient mécanismes, cinétiques et temporalité de la corrosion.

Conclusion générale

Le travail approfondi effectué sur les hydroxysels ferreux et développé en première partie de ce manuscrit a permis de (re)mettre au jour ces composés et de leur donner place en tant que produits typiques de la corrosion anoxique des aciers. Les processus et mécanismes dans lesquels il sont impliqués, retracés dans la deuxième partie, sont de mieux en mieux compris. Il est mis en évidence que, certes, l'environnement joue un rôle important dans ces processus en orientant la formation de tel ou tel produit de corrosion ferreux, chloruré (β-$Fe_2(OH)_3Cl$), carbonaté (chukanovite, sidérite) ou autre. Mais aussi, il est démontré que la microstructure du métal peut influencer la nature des processus électrochimiques, sous la forme d'une corrosion sélective avec un couplage galvanique ferrite-cementite. La microstructure du métal peut également jouer sur la cinétique de corrosion, via la réaction cathodique. Enfin, parler de processus anoxiques suppose la prise en compte du caractère biologiquement actif d'un environnement, à l'image des sulfures de fer issus du phénomène de biocorrosion provoqué par les bactéries anaérobies sulfurogènes.
Plus globalement on constate, aussi bien pour les hydroxysels ferreux que pour les sulfures de fer, que la corrosion anoxique des aciers génère des produits de corrosion ferreux pouvant être qualifiés de primaires. En effet, une fois apparus, ceux-ci peuvent évoluer dans le temps même en absence d'oxygène gazeux. Du fait des conditions environnementales auxquelles ils sont exposés, ils sont souvent métastables et se transforment en composés secondaires (voire plus) plus stables thermodynamiquement. Comprendre leur évolution *in situ* est particulièrement important dans une logique de temporatité de la corrosion anoxique des aciers.

La suite visera à affiner, tant la connaissance des produits de corrosion ferreux, que les processus dont ils font partie, toujours dans un contexte de corrosion anoxique. Mais là n'est pas la perspective majeure que j'envisage. La compréhension dans la dynamique des phénomènes est aujourd'hui, de mon point de vue, suffisamment avancée pour pouvoir y intégrer désormais la dimension cinétique. Or déterminer des vitesses de corrosion se fait notamment à l'aide de techniques électrochimiques. Il s'agit donc d'orienter mon travail, basé initialement sur l'utilisation de techniques d'analyses élémentaires et structurales, dans une voix où les techniques électrochimiques prendraient une place importante. En amorce à cette évolution, j'ai participé à l'encadrement d'une thèse dont l'objectif était de déterminer des vitesses de corrosion à l'aide d'une technique électrochimique encore peu répandue, la voltamétrie autour du potentiel d'abandon (appelée VAOCP). Cette méthode consiste à modéliser une courbe potentiodynamique obtenue expérimentalement sur un domaine restreint autour du potentiel de corrosion, en intégrant dans l'ajustement mathématique des lois de cinétiques électrochimiques associées aux mécanismes envisagés pour les réactions anodiques et cathodiques (transfert de charges, diffusion de l'oxygène, réduction de l'eau). L'ajustement optimal permet d'affiner la détermination de la valeur de la densité de courant. Cette dernière est le paramètre clé du calcul qui conduit à la vitesse de corrosion. La méthode VAOCP semble donc combiner les potentialités de plusieurs méthodes électrochimiques conventionnelles. De plus, elle perturbe moins la surface du métal lors de l'acquisition des données. L'idée serait donc d'utiliser cette méthode dans une stratégie de suivi de la corrosion dans le temps, appliquées aux structures enterrées ou immergées. Associée à la mesure du potentiel de corrosion et à la détermination de la résistance de l'électrolyte, elle permettrait en temps réel de déterminer des vitesses de corrosion et d'y associer les mécanismes électrochimiques

alors en jeu, qu'ils soient anoxiques ou contrôlés par l'oxygène. Cette approche est ainsi capable de répondre a de nombreuses problématiques. On peut envisager divers types de milieux simulant des milieux naturels et concevoir des expériences pour des applications variées.

Références

Al-Hassan S., Mishra B., Olson D.L., Salama M.M., Effect of microstructure on corrosion of steels in aqueous solutions containing carbon dioxide, Corrosion 54, 480-491, 1998.

Akkouche R., Corrosion des aciers dans les sols : mécanismes et cinétiques associés aux périodes transitoires d'humidification/séchage. Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2017.

Akkouche R., Rémazeilles C., Jeannin M., Barbalat M., Sabot R., Refait Ph., Influence of soil moisture on the corrosion processes of carbon steel in artificial soil : Active area and differential aeration cells, Electrochimica Acta 213, 698-708, 2016.

Akkouche R., Rémazeilles C., Barbalat M., Sabot R., Jeannin M., Refait Ph., Electrochemical Monitoring of Stelle/Soil Interfaces during Wet/Dry Cycles, Journal of the Electrochemical Society 164, C626-C634, 2017.

Azoulay I., Rémazeilles C. Refait P., Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. Corrosion Science 58, 229-236, 2012.

Azoulay I., Corrosion des aciers à long terme: Propriétés physico-chimiques des hydroxysels ferreux. Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2013.

Azoulay I., Rémazeilles C. Refait P., Corrosion of steel in carbonated media : The oxidation processes of chukanovite ($Fe_2(OH)_2CO_3$), Corrosion Science 85, 101-108, 2014.

Azoulay I., Rémazeilles C. Refait P., Oxidation of chukanovite ($Fe_2(OH)_2CO_3$): influence of the concentration ratios of reactants, Corrosion Science 98, 634-642, 2015.

Baker A.J., Degradation of wood by products of metal corrosion, USDA Forest Service research paper FPL 229, 1-6, 1974.

Barnard A.A., Russo S.P., Modelling nanoscale FeS_2 formation in sulfur rich conditions, Journal of Materials Chemistry 19, 3389-3394, 2009.

Bastos I.N., Tavares S.S.M., Dalard F., Nogueira R.P., Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions, Scripta Materialia 57, 913-916, 2007.

Beesière J., Perdicakis M., Humbert B., Formation de la rouille verte II sulfate $Fe_6(OH)_{12}SO_4$ par oxidation du sukfate ferreux par l'eau, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC, 101-105, 1999.

Bernal J.D., Dasgupta D.R., Mackay A.L. , The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships, Clay Minerals Bulletin 4, 15-30, 1959.

Beaudoin A., Clerice M.-C., Françoise J., Labbe J.-P., Loeper-Attia M.-A., Robbiola L., Corrosion d'objets archéologiques en fer après déchloruration avec la méthode de sulfite

alcalin. Caractérisation physico-chimique et rétraitement électrochimique, Metal95, James & James (Science Publishers) Ltd, 170-177, 1997.

Beverskog B., Puigdomenech I., Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C, Corrosion Science 38, 2121-2135, 1996.

Biedermann G., Show J.T., Studies on the hydrolysis of metal ions. Part 57. The hydrolysis of the iron(III) ion and the solubility product of $Fe(OH)_{0.7}Cl_{0.3}$ in 0.5 M $(Na^+)Cl^-$ medium, Acta Chemica Scandinavica 20 1376-1388, 1966.

Bourdoiseau J.A., Jeannin M., Sabot R., Rémazeilles C., Refait Ph., Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation, Corrosion Science 50, 3247–3255, 2008.

Bourdoiseau J.A., 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. Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2011.

Bourdoiseau J.A., Jeannin M., Rémazeilles C., Sabot R., Refait Ph., The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy, Journal of Raman Spectroscopy 42, 496-504, 2011.

Bourdoiseau J.A., Sabot R., Jeannin M., Termemil F., Refait Ph., determination of standard Gibbs free energy of formation of green rusts and its application to the Fe(II-III) hydroxy-oxalate., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 410, 72-80, 2012.

Buchwald V.F., Koch C.B., Hibbingite(Beta-$Fe_2(OH)_3Cl$), a Chlorine-rich Corrosion Product in Meteorites and Ancient Iron Objects, Meteoritics 30, page 493, 1995.

Buchwald V.F., Iron and steel in ancient times, Historik-filosofiske Skrifter 29, Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, 372p, 2005.

Butler I.B., Rickard D., Framboidal pyrite formation via oxidation of iron(II) monosulfide by hydrogen sulphide, Geochimica and Cosmochimica Acta 64, 2665-2672, 2000.

Cawthorn R.G., Luvhimbe C., Slabbert M., Suspected presence of hibbingite in olivine pyroxenite adjacent to the UG2 chromitite, Bushveld Complex, South Africa., The Canadian Mineralogist 47, 1075-1085, 2009.

Chivot J. (2004). Thermodynamique des produits de corrosion: Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H_2O, $FeCO_2$-H_2O, Fe-S-H_2O, Cr-H_2O et Ni-H_2O en fonction de la température, Eds. ANDRA.

Coustures M.-P., Rico C., Béziat D., Djaoui D., Long L., Domergue C., Tollon F., La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône) : étude archéologique et archéométrique., Gallia 63, 243-261, 2006.

David D., Matériaux - analogues archéologiques et corrosion, ANDRA, 75p, 2001.

Dahlbert E.H., Saini-Eidukat B., A chlorine-bearing phase in drill core of serpentinized troctolitic rocks of the Duluth Complex, Minnesota, Canadian Mineralogist 29, 239-244, 1991.

Drissi S.H., Refait Ph., Abdelmoula M., Génin J.M.R., The preparation and thermodynamic properties of Fe(II)-Fe(III) Hydroxide-carbonate (Green Rust 1); Pourbaix diagram of iron in carbonate-containing aqueous media, Corrosion Science 37, 2025-2041, 1995.

Emery J.A., Schroeder H.A., Iron-Catalyzed Oxidation of Wood Carbohydrates, Wood Science and Technology 8, 123-137, 1974.

Erdös E, Altorfer H., Ein dem Malachit ähnliches basisches Eisenkarbonat als Korrosionsprodukt von Stahl., Werkstoffe und Korrosion 27, 304-312, 1976

Farber E., Chemical Deterioration of Wood in the Presence of Iron, Industrial and Engineering Chemistry 46, 1968-1972, 1954.

Feitknecht W. Die Struktur der basischen Salze zweiwertiger Metalle, Helvetica Chimica Acta 16, 427–454, 1933.

Feitknecht W., Keller G, Über die dunkelgrünen Hydroxyverbindungen des Eisens, Zeitschrift für anorganische und algemeine Chemie 262, 61-68, 1950.

Fors Y., Sandström M., Sulfur and iron in shipwrecks cause conservation concerns, Chemical Society Reviews 35, 399-415, 2006.

Fors Y., Jalilehvand F., Sandström M., Analytical Aspects of Waterlogged Wood in Historical Shipwrecks, Analytical Sciences 27, 785-792, 2011.

Frost R.L., Wain D.L., Martens W.N., Reddy B.J., Vibrational spectroscopy of selected minerals of the rosasite group, Spectrochimica Acta Part A 66, 1068-1074, 2007.

Garrels R.M., Thompson M.E., Oxydation of pyrite by iron sulfate solutions, American Journal of Science 258, 57-67, 1960.

Genin J.M., Bourrié G., Trolard F., Abdelmoula M., Jaffredic A., Refait P., Maitre V., Humbert B., Herbillon A., Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) green rusts : Occurrences of the minerals in hydromorphic soils. Environmental Science & Technology, 32, 1058-1068, 1998.

Ghosh M.M., O'Connor J.T., Engelbrecht R.S., Precipitation of iron in aerated ground waters, Journal of sanitary engineering division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers 4687, 199-213, 1966.

Gilbert M., Seeley N. J., The identity of compounds containing chloride ions in marine ieon corrosion products: a critical review, Studies in Conservation 26, 50-56, 1981.

Godfrey I., Richards V., MacLeod I., The Batavia – Past, Current and future conservation. In: M. Ek, ed. Chemistry and preservation of waterlogged wooden shipwrecks, Shipwrecks 2011, Proceedings. Stockholm: Royal Institute of technology, 22 -28, 2011.

Guo J., Yang S., Shang C., Wang Y., He X., Influence of carbon content and microstructure on corrosion behavior of low alloy steels in a Cl^- containing environment, Corrosion Science 51, 242-251, 2008.

Grousset S., Bayle M., Dauzeres A., Crusset D., Deydier V., Linard Y., Dillmann P., Mercier-Bion F., Neff D., Study of iron sulphides in long-term iron corrosion processes: Characterisations of archaeological artefacts, Corrosion Science 112, 264-275, 2016.

Haisch T., Mittemeijer E.J., Schultze J.M., On the influence of microsctructure and carbide content of steels on the electrochemical dissolution process in aqueous NaCl-electrolytes, Materials and Corrosion 53, 740-755, 2002.

Heuer J.K., Stubbins J.F., An XPS characterization of $FeCO_3$ films from CO_2 corrosion. Corrosion Science 41, 1231-1243, 1999.

Horiuchi S., Wada H., Moori T., Morphology and imperfection of hydrothermally synthesized greigite (Fe_3S_4). Journal of Crystal Growth 24/25, 624-626, 1974.

Hunger S., Benning L. G., Greigite: a true intermediate on the polysulfide pathway to pyrite, Geochemical Transactions 8, 1-20, 2007.

Kamolpornwijit W., Liang L., Moline G.R., Hart T., West O.R., Identification and quantification of minerals precipitation in Fe0 filings from a column study, Environmental Science and Technology 38, 5757-5765, 2004.

Keller G, Über Hydroxyde und basische Salze des zweiwertigen Eisens und deren dunkelgrünen Oxydationsprodukte, Thèse, Université de Bern, 1948.

Kelsall G. H., Williams R. A., Electrochemical behaviour of ferrosilicides (Fe_xSi) in neutral and alkaline aqueous electrolytes, Journal of the Electrochemical Society 138, 931-940, 1991.

Kirsch R., Fellhauer D., Altmaier M., Neck V., Rossberg A., Fanghänel T., Charlet L., Scheinost A. C., Oxidation state and local structure of plutonium reacted with magnetite, mackinawite, and chukanovite. Environmental Science and Technology 45, 7267-7274, 2011.

Kohn T., Livi K.J.T., Roberts A.L., Vikesland P.J., Longevity of granular iron in groundwater treatment process : corrosion product development, Environmental Science and Technology 39, 2867-2879, 2005.

Lanneluc I., Langumier M., Sabot R., Jeannin M., Refait P., Sablé S., On the bacterial communities associated with the corrosion product layer during the early stages of marine corrosion of carbon steel, International Biodeterioration & Biodegradation 99, 55-65, 2015.

Lee T.R., Wilkin R.T., Iron hydroxyl carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability; Journal of Contamination Hydrology 116, 47-57, 2010.

Le Gall J., Bactéries sulfato-reductrices: enzymologie de la réduction dissimilative des sulfates, Plants and Soil 43, 115-124, 1975.

Liu X.-D., Meng D.-D., Hagihala M., Zheng X.-G., Guo Q.-X., Raman and mid-infrared spectroscopic study of geometrically frustrated hydroxyl cobalt halides at room temperature, Chinese Physics B 20, 077801, 2011.

Long L., Illouze A., Nouvelles épaves de Camargue. Les gisements antiques, modernes et contemporains., Delta du Rhône, Camargue antique, médiévale et moderne., Bulletin archéologique de Provence supplément 2- Ed : Association Provence archéologie, Aix-en-Provence, 291-330, 2004.

Mazzetti L., Thistlethwaite P.J., Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite, Journal of Raman Spectroscopy 33, 104-111, 2002.

McGill I.R., McEnaney B., Smith D.C., Crystal structure of green rust formed by corrosion of cast iron, Nature 259, 200 – 201, 1976.

Mac Leod I.D., Kenna C., Degradation of Archaeological Timbers by Pyrite: Oxidation of Iron and Sulphur Species. In: P. Hoffmann, ed. ICOM Committee for Conservation Working Group on Wet Organic Archaeological Materials, 4th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference, Proceedings. Bemerhaven, 133-41, 1991.

Misawa T., Suëtaka W., Shimodaira S., Infrared absorption and oxidation of iron(II) hydroxide and green rust I, Bulletin of the chemical society of Japan 42, 3339-3340, 1969.

Mora-Mendoza J.L., Turgoose S., Fe_3C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO2 systems under turbulent flow conditions, Corrosion Science 44, 1223-1246, 2002.

Necib S., Linard Y., Crusset D., Michau N., Daumas S., Burger E., Romaine A., Schlgel M., Corrosion at the carbon steel-clay borehole water and gas interfaces at 85°C under anoxic and transient acidic conditions., Corrosion Science 111, 242-258, 2016.

Neff D., Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Thèse de doctorat. Université de Technologie de Compiègne, 2003.

Neff D., Dillmann P., Bellot-Gurlet L., Beranger G., Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterization of the corrosion system, Corrosion Science 47, 515-535, 2005.

Nguyen Dang D., Lanarde L., Jeannin M., sabot R., refait Ph., Influence of soil moisture on the residual corrosion rates of buried carbon steel structures under acthodic protection, Electrochimica Acta 176, 1410-1419, 2015.

Nishimura T., Dong J., Corrosion behavior of carbon steel for overpack in groundwater containing bicarbonate ions, Journal of Power and Energy Systems 3, 23-30, 2009.

North N. A., Pearson C., Washing methods for chloride removal from marine iron corrosion, Studies in Conservation 23, 174-186, 1978.

Ochoa N., Vega C., Pebere N., Lacaze J., Brito J.L.,CO_2 corrosion resistance of carbon steel in relation with microstructure changes, Materials Chemistry and Physics 156, 198-205, 2015.

Odin G.P., Belhadj O., Cabaret T., Foy E., Rouchon V., Alterations of fossil-bearing shale (Autun, France; Permian), part III: Framboidal pyrite and sulfur as the main cause of efflorescence, Annales de Paléontologie 102, 31–4, 2016.

Oswald H.R. et Feitknecht W., Über die Hydroxidhalogenide $Me_2(OH)_3Cl$, -Br, -J zweiwertiger Metalle (Me = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mn), Helvetica Chimica Acta 47, 262-289, 1964.

Pagès G., La métallurgie du fer en France méditerranéenne de l'Antiquité au début du Moyen Age: jalons d'une approche interdisciplinaire, Thèse de doctorat, Université Montpellier 3, 2008.

Paul C. J., McNeil M. S., Beck Jr. F. P., Clark P. J., Wilkin R. T., Puls R. W., Capstone Report on the Application, Monitoring, and Performance of Permeable Reactive Barriers for Ground-Water Remediation: Volume 2 Long-Term Monitoring of PRBs: Soil and Ground Water Sampling, EPA/600/R-03/045b August 2003.

Peev T., Taseva V., Mitov I., Kunev B., Paneva D., Bonev B., Some data on the dynamics of corrosion process in water circulation cooling systems, Monatshefte für Chemie Chemical Monthly 132, 1181-1188, 2001.

Pekov I.V., Perchiazzi N., Merlino S., Kalachev V.N., Merlini M., Zadov A.E., Chukanovite, $Fe_2(CO_3)(OH)_2$, a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino. European Journal of Mineralogy 19, 891-898, 2007.

Pignatelli I., Mugnaioli E., Mosser-Ruck R., Barres O., Kolb U., Michau N., A multi-technique, micrometer- to atomic-scale description of a synthetic analogue of chukanovite, $Fe_2(CO_3)(OH)_2$, European Journal of Mineralogy 26, 221-229, 2014.

Pineau S., Sabot R., Quillet L., Jeannin M., Caplat Ch., Dupont-Morral I., Refait Ph., Formation of the Fe(II-III) hydroxysulfate green rust during marine corrosion of the steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase., Corrosion Science 50, 1099-1111, 2008.

Poupard O, L'Hostis V., Catinaud S, Petre-Lazar I., Corrosion damage diagnosis of a reinforced concrete beam after 40 years natural exposure in marine environment, Cement and Concrete Research 36, 504–520, 2006.

Rahal C., Masmoudi M., Abdelhedi R., Sabot R., Jeannin M., Bouaziz M., Refait Ph., Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5 NaCl Solution : A study by voltametry around OCP, Journal of Electrochemical Chemistry 769, 53-61, 2016.

Refait P., Genin J.-M., The oxidation of ferrous hydroxyde in chloride-containing aqueous media and Pourbaix diagrams of green rust one. Corrosion Science 34, 797-819, 1993.

Refait Ph., Génin, J.-M., The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β-$Fe_2(OH)_3Cl$ in aqueous solution: The formation of akaganeite vs goethite, Corrosion Science 39, 539-553, 1997.

Refait Ph., Memet J.-B., Bon C., Sabot R., Génin J.-M., Formation of the Fe(II)-Fe(III) hydroxysulfate green rust during marine corrosion of steel, Corrosion Science 45, 833-845, 2003.

Refait Ph., Bourdoiseau J.-A., Jeannin M., Nguyen D.D., Romaine A., Sabot R., Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbone steel in deaerated solutions., Electrochemica Acta 79, 210-217, 2012.

Refait Ph., Refass M., Landoulsi J., Sabot R., Jeannin M., Role of nitrite species during the formation and transformation of the Fe(II-III) hydroxycarbonate green rust., Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 459, 225-232, 2014.

Reffass M., Sabot R., Savall C., Jeannin M., Creus J., Refait Ph., Localised corrosion of carbon steel in $NaHCO_3$/NaCl electrolytes: role of Fe(II)-containing compounds, Corrosion Science 48, 709-726, 2006.

Reguer S., Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caracterisation et mécanismes de formation, Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2005.

Reguer S., Dillmann P., Mirambet F., Bellot-Gurlet L., Local and structural characterisation of chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by μXRD and μXANES, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 240, 500–504, 2005.

Reguer S., Neff D., Bellot-Gurlet L., Dillmann P., Deterioration of iron archaeological artefacts: micro-Raman investigation on Cl-containing corrosion products., Journal of Raman Spectroscopy 38, 389–397, 2007.

Reguer S., Mirambet F., Rémazeilles C., Vantelon D., Kergourlay F., Neff D., Dillmann P., Iron corrosion in archaeological context : Structural refinement of the ferrous ydroxychloride β-$Fe_2(OH)_3Cl$. Corrosion Science 100, 589-598, 2015.

Rémazeilles C., Refait P., On the formation of β-FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments. Corrosion Science 49, 844-857, 2007.

Rémazeilles C., Refait P., Formation, fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hydroxychlorides, Corrosion Science 50, 856–864, 2008.

Rémazeilles C., Refait P., Fe(II) hydroxycarbonate $Fe_2(OH)_2CO_3$ (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Polyhedron 28, 749–756, 2009.

Rémazeilles C., Neff D., Kergourlay F., Foy E., Conforto E., Guilminot E., Reguer S., Refait Ph., Dillmann Ph., Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater, Corrosion Science 51, 2932-2941, 2009.

Rémazeilles C., Dheilly A., Sable S., Lanneluc I., Neff D., Refait P. Microbiologically influenced corrosion process of archaeological iron nails from the sixteenth century. Corrosion Engineering, Science and Technology 45, 388-394, 2010.

Rémazeilles C., Tran K., Guilminot E., Conforto E., Refait P., Study of Fe(II) sulphides in waterlogged archaeological wood, Studies in Conservation 58, 297-307, 2013.

Rémazeilles C., Lévêque F., Conforto E., Refait P., Assemblages bois-fer et biocorrosion: étude des sulfures de fer formés en conditions anoxiques dans des bois d'épaves, Matériaux & Techniques 104, 512-524, 2016.

Rémazeilles C., Neff D., Bourdoiseau J.A., Sabot R., Jeannin M., Refait Ph., Role of previously formed corrosion product layers on sulfide-assisted corrosion of iron archaeologica artefacts in soil, Corrosion Science 129, 169-178, 2017.

Remita E, Etude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confine contenant du CO_2 dissous, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2007

Réseau SNOWMAN, Fondation SKB, Barrières réactives, Cahiers du SKB, Référence ADEME : 7761, 2014. Disponible sur : http://www.ademe.fr/barrieres-reactives (consulté le 30/05/2017)

Rickard D., Luther G.W., Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 135-147, 1997.

Roberts A. P., Chang L., Rowan C. J., Horng C-S., Florindo F., Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe_3S_4): An update, Review of Geophysics 49, RG1002, doi:10.1029/2010RG000336, 2011.

Saheb M, Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique, Thèse de doctorat, Université Paris Est, 2010.

Saini-Eidukat B., Kucha H., , Keppler H., Hibbingite, γ-$Fe_2(OH)_3Cl$, a new mineral from the Duluth Complex, Minnesota, with implications for the oxidation of Fe-bearing compounds and the transport of metals, American Mineralogist 79, 555-561, 1994.

Saini-Eidukat B., Rudashevsky N.S., Polozov A.G., Evidence for hibbingite-kempite solid solution, Mineralogical Magazine 62, 251-255, 1998

Sandström M., Jalilehvand F., Persson I., Gelius U., Frank P., Hall-Roth I., Deterioration of the Seventeenth-century Warship Vasa by Internal Formation of Sulphuric Acid, Nature 415, 893–897, 2002.

Sandström M., Jalilehvand F., Damian E., Fors Y., Gelius U., Jones M., Salomé M., Sulfur Accumulation in the Timbers of King Henry VIII's Warship *Mary Rose*: A Pathway in the Sulfur Cycle of Conservation Concern, In: H.B. Gray, ed. National Academy of Science of the United States of America, Proceedings. Pasadena: California Institute of Technology 102, 14165-14170, 2005.

Schlegel M., Bataillon C., Brucker F., Blanc C., Prêt D., Foy E., Chorro M., Corrosion of metal iron in contact with anoxic cly at 90°C : Characterization of the corrosion products after two years of interaction, Applied Geochemistry 51, 1-14, 2014.

Schlegel M., Necib S., Daumas S., Blanc C., Foy E., Trceca N., Romaine A., Microstructural characterization of carbon steel corrosion in clay borehole water under anoxic and transient acidic conditions, Corrosion Science 109, 126-144, 2016.

Snow M., Asiz A., Chen Z., Chui Y.H., North American practices for connections in wood construction. Progress in Structural Engineering and Materials 8, 39-48, 2006.

Staicopolus D.N., The Role of Cementite in the Acidic Corrosion of Steel, Journal of electrochemical Society 110, 1121-1124, 1963.

Stumm W., Lee G.F. The Chemistry of Aqueous Iron, Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, 22, 295-319, 1960.

Stumm W., Morgan J.J., Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, New York, Wiley-Interscience, 1981

Sullivan P.J., Reddy K.J., Yelton J.L., Iron sulfide oxidation and the chemistry of acid generation. Environmental Geological Water Science 11, 289-295, 1988.

Takada T., Akiyama T., Yamamoto N., Kiyama M., Preparation and properties of new ferrous basic sulfate, Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University 46, 295-299, 1968.

The official IMA-CNMNC List of Mineral Names, Disponible sur http://nrmima.nrm.se//imalist.htm (consulté le 30/05/2017)

The RRUFF™ Project, Base de donnée, http://rruff.info.

Trolard F., Genin J.M., Abdelmoula M., Bourrié G., Humbert B., Herbillon A., Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mössbauer and Raman spectroscopies. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 1107-1111, 1997.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nutall R.L., The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C_1 and C_2 organic substances in SI units. Journal of Physical and Chemical Reference Data 11, 1982.

Walker R., Instability of iron sulfides on recently excavated artifacts, Studies in Conservation 46, 141-152, 2001.

Wetherall K.M., Moss R.M., Jones A.M., Smith A.D., Skinner T., Pickup D.M., Goatham S.W., Chadwick A.V., Newport R.J., Sulfur and Iron Speciation in Recently Recovered Timbers of the *Mary Rose* revealed via X-Ray Absorption Spectroscopy, Journal of Archaeological Science 35, 1317-1328, 2008.

Wilkin R.T., Barnes H.L., Formation processes of framboidal pyrite, Geochimica et Geocosmochimica Acta 66, 323-339, 1997.

Zelinka S.L., 2013. Corrosion of Fasteners in Wood Treated with Newer Wood Preservatives. General Technical Report FPL-GTR-220. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 68 p.

CV détaillé

ETAT CIVIL :

Céline Rémazeilles
Nationalité française
Née le 13 juillet 1973 à Bazas (33)
1 enfant

POSITION ACTUELLE :

Maître de Conférences à l'Université de La Rochelle (ULR) **depuis le 1er février 2005**
Section 31, Chimie théorique, physique, analytique

LaSIE UMR 7356 CNRS/ULR
Avenue Michel Crépeau
17042 La Rochelle cedex 1
Tel (+33) 5 46 45 83 52

IUT de La Rochelle
Département Génie Biologique
15 rue François Vaux de Foletier
17000 La Rochelle
Tel (+33) 5 46 51 39 34

cremazei@univ-lr.fr

CURSUS

2003-2005 : ATER à l'IUT de La Rochelle – département Génie Biologique – section 31.
Enseignement : chimie générale, chimie analytique, chimie alimentaire, biochimie
Recherche : Corrosion des aciers en milieux chlorurés

2002-2003 : Ingénieure de recherche contractuelle au CRCDG (Centre de Recherche sur la Conservation des Documents Graphiques – CNRS/Ministère de la Culture et de la Communication/Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris)
Recherche : Etude des phénomènes de dégradation des manuscrits anciens écrits à l'encre ferrogallique

1998-2001 : Thèse de Doctorat soutenue le 18 juillet 2001 à l'Université de La Rochelle
Discipline : Science des Matériaux
Titre : Etude des processus de dégradation des manuscrits anciens écrits à l'encre ferrogallique : analyse d'échantillons originaux et d'éprouvettes de laboratoire, mise en évidence du rôle de l'acide gallique et de la gomme arabique
Direction : Pr. Jacky Bernard et Dr. Véronique Rouchon

Autres diplômes, obtenus à l'Université de Bordeaux I

1997 : DEA Instrumentation et Mesures – mention AB
Stage au CENBG : Etude de l'implantation du rayonnement cosmique solaire dans la météorite de fer Arlington.

1996 : DESS Méthodes Physiques en Archéologie et Muséographie - mention AB
Stage au CRPAA : Datation TL/OSL : Etude méthodologique sur des quartz et des céramiques archéologiques.

1995 : Maîtrise de Physique et Applications – mention AB
Stage au CRPAA: Luminescence de CaF_2 et $ZnCO_3$ (Mines du Laurion, Grèce) – Etude expérimentale.

1994 : Licence de Physique

1993 : DEUG A – mention AB
1991 : Baccalauréat C – mention AB

ACTIVITES DE RECHERCHE

Corrosion des aciers en milieux naturels : étude d'hydroxysels ferreux, corrosion des aciers en milieux sulfurés, détermination de vitesses de corrosion des aciers dans les sols.

Encadrement doctoral et scientifique :

1-Thèses de doctorat

Décembre 2014-décembre 2017: **Co-encadrante de la thèse de Rym Akkouche**, Détermination de vitesses de corrosion dans les sols, Thèse CIFRE en partenariat avec la société Air Liquide. Soutenue le 12/12/2017 à l'Université de La Rochelle.

Octobre 2010-décembre 2013 : **Co-encadrante de la thèse d'Ilanith Azoulay**, Corrosion des aciers à long terme : Propriétés physico-chimiques des hydroxysels ferreux. Soutenue le 10/12/2013 à l'Université de La Rochelle.

2-Stages de Master 2 :

2017 : Melissa Cadet, Réalisation de fac-similés de fers archéologiques corrodés en contexte marin, Master Recherche Matériaux patrimoine culturel et archéométrie, Université Bordeaux Montaigne. *Collaboration avec le laboratoire Arc'Antique.*

2016 : Nicolas Plasson, Conservation des bois archéologiques gorgés d'eau : analyse d'échantillons archéologiques et étude des sulfures de fer formés en conditions anoxiques, Master Recherche Matériaux patrimoine culturel et archéométrie, Université Bordeaux Montaigne. *Collaboration avec le laboratoire LIENSs (ULR).*

2015 : Maylis Minjacq, Propriétés magnétiques et caractérisation physico-chimique d'une épave de l'antiquité tardive (IV^{e}s. ap. J.-C.), Mandirac, site archéologique des ports de Narbonne, Master Recherche Matériaux patrimoine culturel et archéométrie, Université Bordeaux Montaigne. *Collaboration avec le laboratoire LIENSs (ULR).*

2014 : Rym Akkouche, Corrosion des aciers dans les sols : paramètres prépondérants, Master Génie des Matériaux, Université d'Evry-Val d'Essonne. *Collaboration avec la société Air Liquide.*

2010 : Ilanith Azoulay, Etude des produits de corrosion liés au fer par EBSD (Electron BackScattered Diffraction); analyse d'objets archéologiques, Master Sciences et Génie des Matériaux, Université de La Rochelle.

2009 : Gibson Wamithi, Conservation des objets en bois extraits de fouilles sous-marines: caractérisation des composés fer-soufre, Master Sciences et Génie de l'Environnement, Spécialité Matériaux du Patrimoine bâti et culturel dans l'Environnement, Université Paris-Est Créteil Val de Marne. *Collaboration avec les laboratoires Arc'Antique et Arc-Nucléart.*

2007 : Séverin Mbaihougadobe, Etude des produits de corrosion chlorurés sur les matériaux ferreux : synthèse en laboratoire et analyse d'aciers archéologiques, Master Physique et chimie de la matière, spécialité Matériaux Environnement et Réactivité des Surfaces, Université de La Rochelle.

3-Stages de Master 1

2013 :

- Rym Akkouche, Corrosion des aciers dans le sol : méthodes électrochimiques, Master Génie des Matériaux, Université d'Evry-Val d'Essonne. Collaboration avec la société Air Liquide.
- Yuning Liu, Processus d'oxydation des aciers: Étude des mécanismes d'oxydation des hydroxysulfates ferreux, Master Sciences et Génie des Matériaux, Université de La Rochelle

2012 :

- Charlotte Devaux, Conservation des objets ferreux archéologiques : transformation des produits de corrosion chlorurés en bain alcalins, Master Sciences et Génie des Matériaux, Université de La Rochelle
- Emilio Bonnaud, Processus d'oxydation des aciers : Etude physico-chimique des hydroxysulfates ferreux, Master Sciences et Génie des Matériaux, Université de La Rochelle

Programmes de recherche :

ODéFA (Optimisation de la déchloruration des ferreux archéologiques), 2006-2008, PNRCC financé par le Ministère de la Culture et de la Communication (coordonnateur: Arc'Antique, Nantes).

PrévArch (Prévention de l'acidification des objets archéologiques humides issus de fouilles sous-marines par extraction des composés soufrés), 2008-2010, PNRCC financé par le Ministère de la Culture et de la Communication (coordonnateur: ARC-Nucléart, Grenoble).

ARCOR ANR 06 BLAN 0313-04 (Corrosion multi-séculaire des systèmes ferreux complexes (mécanismes, modélisation, prévision) : utilisation des analogues archéologiques), 2006-2009, projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche (coordonnateur: Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay).

Etude exploratoire pour la caractérisation de la corrosion récidivante de bronzes du 1er âge du fer, provenant du site subaquatique de la Motte (fleuve Hérault) au Musée de l'éphèbe à Agde (Hérault), 2014-2016 (18 mois), projet financé par le Service des Musées de France, les villes de Vienne et Agde (coordonnateur : Centre de Restauration et d'Etudes Archéologiques Municipal, Vienne)

Production scientifique :

1-Articles de revues avec comité de lecture :

Rémazeilles C., Neff D., Bourdoiseau J.A., Sabot R., Jeannin M., Refait Ph. Role of previously formed corrosion product layers on sulfide-assisted corrosion of iron archaeological artefacts in soil, Corrosion Science 129, 2017, 169-178.

Akkouche R., Rémazeilles C., Barbalat M., Sabot R., Jeannin M., Refait Ph. Electrochemical Monitoring of Steel/Soil Interfaces during Wet/Dry Cycles, Journal of The Electrochemical Society 164, 2017, C626-C634.

Font E., Carlut J., Rémazeilles C., Mather T.A., Nédélec A., Mirão J., Casale S. End-Cretaceous akaganéite as a mineral marker of Deccan volcanism in the sedimentary record, Scientific Reports 7, 2017, art. nº. 11453.

Akkouche R., Rémazeilles C., Jeannin M., Barbalat M., Sabot R., Refait P. Influence of soil moisture on the corrosion processes of carbon steel in artificial soil: Active area and differential aeration cells, Electrochimica Acta 213, 2016, 698-708.

Rémazeilles C., Lévêque F., Conforto E., Refait P. Microbiologically influenced corrosion in iron/wood assemblies: Formation of iron sulfides in waterlogged archaeological woods [Assemblages bois-fer et biocorrosion: étude des sulfures de fer formés en conditions anoxiques dans des bois d'épaves], Matériaux et Techniques 104, 2016, 512.

Reguer S., Mirambet F., Rémazeilles C., Vantelon D., Kergourlay F., Neff D, Dillmann P. Iron corrosion in archaeological context: Structural refinement of the ferrous hydroxychloride β-$Fe_2(OH)_3Cl$, Corrosion Science 100, 2015, 589-598.

Azoulay I., Rémazeilles C., Refait P. Oxidation of chukanovite ($Fe_2(OH)_2CO_3$): Influence of the concentration ratios of reactants, Corrosion Science 98, 2014, 634-642.

Azoulay I., Rémazeilles C., Refait P. Corrosion of steel in carbonated media: The oxidation processes of chukanovite ($Fe_2(OH)_2CO_3$), Corrosion Science 85, 2014, 101-108.

Rémazeilles C., Tran K., Guilminot E., Conforto E., Refait P. Study of Fe(II) sulphides in waterlogged archaeological wood, Studies in Conservation 58, 2013, 297-307

Azoulay I., Conforto E., Refait P., Rémazeilles C. Study of ferrous corrosion products on iron archaeological objects by electron backscattered diffraction (EBSD), Applied Physics A: Materials Science and Processing 110, 2013, 379-388

Guilminot E., Neff D., Rémazeilles C., Reguer S., Kergourlay F., Pelé C., Dillmann P., Refait P., Nicot F., Mielcarek F., Huet N., Rebière J. Influence of crucial parameters on the dechlorination treatments of ferrous objects from seawater, Studies in Conservation 57, 2012, 227-236

Azoulay I., Rémazeilles C., Refait P. Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media, Corrosion Science 58, 2012, 229-236

Kergourlay F., Rémazeilles C., Neff D., Foy E., Conforto E., Guilminot E., Reguer S., Dillmann P., Nicot F., Mielcarek F., Rebière J., Refait P., Mechanisms of the dechlorination of iron archaeological artefacts extracted from seawater, Corrosion Science 53, 2011, 2474-2483

Bourdoiseau J.-A., Jeannin M., Rémazeilles C., Sabot R., Refait P. The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy, Journal of Raman Spectroscopy 42, 2011, 496-504

Remazeilles C., Saheb M., Neff D., Guilminot E., Tran K., Bourdoiseau J.-A., Sabot R., Jeannin M., Matthiesen H., Dillmann P., Refait P. Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy, Journal of Raman Spectroscopy 41, 2010, 1135–1143.

Remazeilles C., Dheilly A., Sable S., Lanneluc I., Neff D., Refait P., Microbiologically influenced corrosion process of archaeological iron nails from the sixteenth century, Corrosion Engineering Science and Technology 45, 2010, 388-394.

Kergourlay F., Guilminot E., Neff D., Remazeilles C., Reguer S., Refait P., Mirambet F., Foy E., Dillmann P., Influence of corrosion products nature on dechlorination treatment: Case of wrought iron archaeological ingots stored 2 years in air before NaOH treatment, Corrosion Engineering Science and Technology 45, 2010, 407-413.

Hamlaoui Y., Tifouti L., Remazeilles C., Pedraza F., Cathodic electrodeposition of cerium based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate. Part II: Influence of electrodeposition parameters and of the addition of PEG, Materials Chemistry and Physics 120, 2010, 172-180.

Hamlaoui Y., Rémazeilles C., Bordes M., Tifouti L., Pedraza F., Electrodeposition of ceria-based layers on zinc electroplated steel, Corrosion Science 52, 2010, 1020-1025.

Rémazeilles C., Neff D., Kergourlay F., Foy E., Conforto E., Guilminot E., Reguer S., Refait Ph., Dillmann Ph., Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater, Corrosion Science 51, 2009, 2932-2941.

Rémazeilles C., Refait P., Fe(II) hydroxycarbonate $Fe_2(OH)_2CO_3$ (Chukanovite) as iron corrosion product: synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Polyhedron 28, 2009, 749-756.

Hamlaoui Y., Pedraza F., Remazeilles C., Cohendoz S., Rébéré C., Tifouti L., Creus J., Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions: Part I. Electrochemical and analytical characterisation, Materials Chemistry and Physics 113, 2009, 650-657.

Rémazeilles C., Conforto E., A buried Roman bronze inkwell: Chemical interactions with agricultural fertilizers, Studies in Conservation 53, 2008, 110-117.

Bourdoiseau J.-A., Jeannin M., Sabot R., Rémazeilles C., Refait Ph., Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation, Corrosion Science 50, 2008, 3247-3255.

Gilbert F., Refait Ph., Lévêque F., Remazeilles C., Conforto E., Synthesis of goethite from $Fe(OH)_2$ precipitates: Influence of Fe(II) concentration and stirring speed, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69, 2008, 2124-2130.

Rémazeilles C., Refait Ph., Formation, fast oxidation and thermodynamic data of Fe(II) hydroxychlorides, Corrosion Science 50, 2008, 856-864

Rémazeilles C., Refait Ph., On the formation of β-FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments, Corrosion Science 49, 2007, 844-857.

Rémazeilles C., Rouchon-Quillet V., Bernard J., Calligaro T., Dran J.C., Pichon L., Salomon J., Eveno M., Influence of gum Arabic on iron-gall ink corrosion part II: Observation and elemental analysis of originals, Restaurator 26, 2005, 118-133

Rémazeilles C., Rouchon-Quillet V., Bernard J., Influence of gum arabic on iron gall ink corrosion part I: A laboratory samples study, Restaurator 25, 2004, 220-232.

Rouchon-Quillet V., Rémazeilles C., Bernard J., Wattiaux A., Fournes L., The impact of gallic acid on iron gall ink corrosion, Applied Physics A: Materials Science and Processing 79, 2004, 389-392.

Rémazeilles C., Quillet V., Calligaro T., Dran J.-C., Pichon L., Salomon J., PIXE elemental mapping on original manuscripts with an external microbeam. Application to manuscripts damaged by iron-gall ink corrosion, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 181, 2001, 681-687.

2- Présentations orales:

Congrès internationaux avec actes (orateur en souligné)

Font E., Adatte T., Keller G., Nédélec A., Punekar J., Carlut J., Rémazeilles C., Mather T., Mirão J., The global imprint of Deccan volcanism in the sedimentary record across the end-Cretaceous mass extinction, European Geoscience Union General Assembly 2018, Vienne, 8-13 avril 2018.

Rémazeilles C., Langlet-Marzloff V., Lotte G., Deshayes C., Robbiola L., Phases of the Cu-Sn-S ternary system as corrosion products of archaeological bronze objects, Eurocorr 2017 – The european corrosion congress, Prague, 3-7 septembre 2017.

Akkouche R., Rémazeilles C., Jeannin M., Barbalat M., Sabot R., Refait P., Corrosion of carbon steel in soil: differential aeration cells and heterogeneity of the corrosion product layer, Eurocorr 2017 – The european corrosion congress, Prague, 3-7 septembre 2017.

Refait Ph., Jeannin M., Sabot R., Rémazeilles C., Grolleau A.M., Formation and transformation of Fe(II-III) hydroxysalts (GRs) in marine environments, Keynote, Goldschmidt Conference, Paris, 13-18 août 2017

Rémazeilles C., Levêque F., Minjacq M., Refait P., Sanchez C., Jézégou M.-P., Characterization of iron(II) sulfides in wet archaeological woods: the wreck of Mandirac (IVth century, antique port of Narbonne, France), 13th ICOM-CC Wet Organic Archaeological Materials Conference (WOAM), Florence, 16-21 mai 2016.

Akkouche R., Rémazeilles C., Jeannin M., Barbalat M., Sabot R., Refait P., Influence of soil moisture and wet/dry cycles on the corrosion rates of carbon steel in clay soils, Eurocorr 2016 – The european corrosion congress, Montpellier, 11-15 septembre 2016.

Bourdoiseau J.-A., Jeannin M., Sabot R., Rémazeilles C., Refait P., Study of archaeological ferrous objects in sulfide-containing media, Eurocorr 2014 – The european corrosion congress, Pise, 8-12 septembre 2014.

Rémazeilles C., Azoulay I., Jeannin M., Sabot R., Refait P., Corrosion of iron and steel: occurrence of iron(II) hydroxysalts, Eurocorr 2014 – The european corrosion congress, Pise, 8-12 septembre 2014.

Azoulay I., Conforto E., Refait P., Rémazeilles C., Selective corrosion process of archaeological steel and cast iron in seawater studied by SEM and

EBSD, Eurocorr 2012 – The european corrosion congress, Istanbul, 9-13 septembre 2012.

Azoulay I., Rémazeilles C, Refait P., Corrosion of steel in carbonated media: the oxidation process of chukanovite Eurocorr 2012 – The european corrosion congress, Istanbul, 9-13 septembre 2012.

Rémazeilles C, Tran K., Guilminot E., Conforto E., Refait P., Study of iron(II) sulphides by Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) and micro-Raman spectroscopy in waterlogged archaeological woods, Art'11-Conference on non-destructive investigations and microanalysis for the diagnostics and conservation of cultural and environmental heritage, Florence, 13-15 Avril 2011.

Azoulay I., Rémazeilles C., Conforto E., On the use of Electron Backscattered Diffraction (EBSD) for the analysis of ferrous corrosion products on archaeological iron objects, Art'11-Conference on non-destructive investigations and microanalysis for the diagnostics and conservation of cultural and environmental heritage, Florence, 13-15 Avril 2011.

Azoulay I., Rémazeilles C., Conforto E., Refait Ph., Microstructural investigation of archaeological iron corrosion in seawater using SEM and EBSD, EDEM-4th International Conference of environmental degradation of engineering materials**,** Gdansk, 16-18 mai 2011.

Rémazeilles C., Neff D., Guilminot E., Reguer S., Dillmann Ph., Refait Ph., Metastable iron sulphides as corrosion products of iron archaeological objects, Archaeological Iron Conservation Colloquium 2010, Stuttgart, 24-26 juin 2010.

Kergourlay F., Neff D., Guilminot E., Rémazeilles C., Reguer S., Refait Ph., Mirambet F., Foy E., Dillmann Ph., Effect of dechlorination in NaOH of iron archaeological artefacts immersed in sea water, Archaeological Iron Conservation Colloquium 2010, Stuttgart, 24-26 juin 2010.

Kergourlay F., Neff D., Foy E., Dillmann Ph., Reguer S., Mirambet F., Guilminot E., Rémazeilles C., Refait Ph., In-situ monitoring by μXRD and μXAS of the corrosion products, evolution on ferrous archaeological artefacts during a dechlorination treatment, Eurocorr 2010 – The european corrosion congress, Moscou, 13-17 septembre 2010.

Rémazeilles C., Neff D., Guilminot E., Tran K., Bourdoiseau J.A., Saheb M., Sabot R., Jeannin M., Dillmann P., Refait P., Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy, 5th International Conference on the application of Raman spectroscopy in Art and Archaeology, Bilbao, 14-18 septembre 2009.

Remazeilles C., Dheilly A., Sable S., Lanneluc I., Neff D., Refait P., Microbiologically influenced corrosion process of archaeological iron nails from the sixteenth century, Eurocorr 2009 – The european corrosion congress, Nice, 6-10 septembre 2009.

Guilminot E., Huet N., Neff D., Dillmann P., Rémazeilles C., Refait Ph., Reguer S., Bertrand L., Nicot F., Mielcarek F., Rebière J., Mirambet F., Dechlorination of archaeological iron artefacts: dechlorination efficiency assessment assisted by physic-chemical analytical high-tech methods, The ICOM-CC Triennial 15th Conference, New Delhi, 22-26 septembre 2008.

Reguer S., Neff D., Rémazeilles C., Guilminot E., Nicot F., Pelé C., Meguelati M., Mirambet F., Dillmann Ph., Refait Ph., Huet N., Mielcarek F., Rebière J., Bertrand L.,

Desalinisation of iron archaeological artefacts: understanding of chlorine removal mechanisms of the corrosion layers supported by characterisation techniques, Interim meeting of the ICOM-CC Metal WG, Amsterdam, 17-21 septembre 2007.

Sabot R., Neff D., Sablé S., Dillmann P., Jeannin M., Rémazeilles C., Refait P., Microbially influenced corrosion of low carbon steel: mechanisms of long term degradation studied via archaeological analogues, Biocorys 2007-International Conference on Biocorrosion of Materials, Paris, 11-14 juin 2007.

Rémazeilles C., Quillet V., Bernard J., FT-IR techniques applied to iron gall inked damaged paper, 15th World Conference on Non-Destructive Testing, Rome, 15-21 octobre 2000.

Rémazeilles C., Quillet V., Calligaro T., Dran J.-C., Pichon L., Salomon J., PIXE elemental mapping on original manuscripts with an external microbeam. Application to manuscripts damaged by iron gall ink corrosion, 7th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications, Bordeaux, 10-15 septembre 2000.

Congrès nationaux avec actes

Langlet-Marzloff V., Rémazeilles C., Lotte G., Robbiola L., Deshayes C., Etude exploratoire pour la caractérisation de la corrosion récidivante de bronzes du 1er âge du fer, provenant du site subaquatique de la Motte (fleuve Hérault) au Musée de l'Ephèbe à Agde (Hérault), Journée ICOM Métal France 2017, Paris, 20 janvier 2017

Meunier-Salinas L., Rémazeilles C., Plasson N., Lévêque F., L'épave Lyon Saint-Georges 4, un composite grand format, Journée ICOM Métal France 2017, Paris, 20 janvier 2017.

Rémazeilles C., Lévêque F., Conforto E., Refait P., Assemblages composites bois-fer et biocorrosion : étude des sulfures de fer formés en conditions anoxiques dans des bois d'épaves, XIIIème Forum Biodétérioration des Matériaux du CEFRACOR, Toulouse, 29-30 mars 2016

Pelé C., Rémazeilles C., Guilminot E., Analyse des objets archéologiques : importance du prélèvement, de l'échantillonnage et du conditionnement post-fouille, Journées des restaurateurs en archéologie, Nantes, 23-24 juin 2011.

Tran K., Rémazeilles C., Guilminot E., Prévention de l'acidification des objets archéologiques humides issus de fouilles sous-marines par extraction des composés soufrés, Colloque Sciences des matériaux du patrimoine culturel, Paris, 20-21 novembre 2012.

Congrès internationaux et nationaux sans actes

Rémazeilles C., Jeannin M., Sabot R., Conforto E., Refait Ph., Corrosion sélective et (hydroxy)sels ferreux ; processus de corrosion anoxique des aciers., journée annuelle de la SF2M Ouest 2018, La Rochelle, 5 avril 2018.

Rémazeilles C., Azoulay I., Conforto E., Refait Ph., Etude structurale et microstructurale du système de corrosion d'un lingot de fer archéologique vieilli en eau de mer, Journées de la Section Régionale Centre-Ouest Société Chimique de France, La Rochelle, 9-10 décembre 2010.

Azoulay I., Conforto E., Rémazeilles C., Etude des produits de corrosion ferreux présents sur les objets archéologiques vieillis en environnements pauvres en oxygène par MEB/EBSD, Journées de la Section Régionale Centre-Ouest Société Chimique de France, La Rochelle, 9-10 décembre 2010.

Rémazeilles C., Neff D., Guilminot E., Reguer S., Dillmann Ph., Refait Ph., Metastable iron sulphides as corrosion products of iron archaeological objects, Archaeological Iron Conservation Colloquium 2010, Stuttgart, 24-26 juin 2010.

Kergourlay F., Neff D., Guilminot E., Rémazeilles C., Reguer S., Refait Ph., Mirambet F., Foy E., Dillmann Ph., Effect of dechlorination in NaOH of iron archaeological artefacts immersed in sea water, Archaeological Iron Conservation Colloquium 2010, Stuttgart, 24-26 juin 2010.

Animations scientifiques

Rémazeilles C., Neff D. « Corrosion des matériaux ferreux archéologiques » Ecole thématique ARFEMA-Archéométrie des composés du fer et du manganèse, Ile d'Oléron, 10-14 juin 2013

Conférences grand-public, vulgarisation scientifique

Café Physique, Apport de l'échantillon archéologique à la science des matériaux, étude de la corrosion des aciers en milieux naturels, La Rochelle, 1er décembre 2016.

Muséum d'Histoire Naturelle de La Rochelle, rencontre Tête Chercheuse, 9 novembre 2014.

Salon du livre de Paris, Conservation restauration du patrimoine graphique ; le problème des encres, 25 mars 2002.

Participation à diverses actions de valorisation de la Science organisées par l'Université de La Rochelle (Chercheur Grandeur Nature, Fête de la Science, etc.)

Autres responsabilités scientifiques

Responsable du secteur spectrométrie infrarouge du LaSIE et du département Génie Biologique de l'IUT de La Rochelle ; maintenance, qualification, support scientifique et technique pour les utilisateurs.

Organisation de l'école thématique CNRS ARFEMA, Archéométrie des composés du fer et du manganèse. Ile d'Oléron, 10-14 juin 2013, porteuse du projet.

ACTIVITES PEDAGOGIQUES

Activités et responsabilités pédagogiques (volume horaire annuel : 192 h éq. TD) à l'IUT de La Rochelle, département Génie Biologique.

Enseignement :

1-DUT Génie Biologique

Cours/TD/TP de Biochimie et physico-chimie alimentaires (Semestre 2, Semestre 3 Option Industries Alimentaires et Biologiques)

Cours/TD de Chimie analytique (Semestre1, Semestre 3 Option Analyses Biologiques et Biochimiques)

Suivi de stagiaires de 2ème année

Suivi de groupes de projets tutorés

2- Licence Professionnelle Analyses et Traçabilité au Laboratoire

TD/TP de Spectroscopie moléculaire

Suivi d'apprentis

Suivi de stagiaires

Suivi de groupes de projets tutorés

Responsabilités administratives :

Actuellement Responsable de la Licence Professionnelle Analyses et Traçabilité au Laboratoire, **depuis septembre 2013,** Formation classique et par alternance

- Examen/évaluation des dossiers de candidature, recrutement des étudiants et apprentis
- Constitution et gestion de l'équipe pédagogique
- Gestion des intervenants extérieurs
- Réalisation des emplois du temps, gestion du calendrier pédagogique et du calendrier d'alternance, constitution du jury de délivrance du diplôme
- Gestion du tutorat pour les stagiaires et apprentis
- Contact avec les entreprises d'accueil des étudiants et apprentis
- Gestion des projets pédagogiques en partenariat avec des entreprises
- Contrats d'apprentissage : veille et prospection
- Suivi du budget
- Évaluation et membre du jury pour les dossiers de validation d'acquis d'expériences (VAE)
- Amélioration continue

Membre élue du Conseil de Département Génie Biologique depuis 2014.

Engagements divers dans l'organisation pédagogique du DUT Génie Biologique (gestion des projets tutorés, organisation du Projet Professionnel et Personnel, etc.)

Promotion de l'offre de formation du département Génie Biologique :

Participation aux salons étudiants, forums lycées

Organisation et participation tous les ans à la Journée Portes Ouvertes

Résumé

Les processus de corrosion d'un acier enfoui dans un sol ou immergé en eau plus ou moins profonde deviennent souvent anoxiques au bout d'un certain temps. Ceux-ci génèrent un type particulier de produits de corrosion ferreux, instables à l'air car réactifs à l'oxygène: les hydroxysels ferreux, de formule générale $Fe^{II}_x(OH)_{(2x-n)}A$ (où A représente l'anion A^{n-} provenant de l'environnement). Il s'agissait jusque-là de composés mal connus, d'un point de vue minéralogique et réactionnel, pour lesquels il existait peu de données. Durant mes travaux, deux hydroxysels ferreux, l'hydroxychlorure β-$Fe_2(OH)_3Cl$ et l'hydroxycarbonate $Fe_2(OH)_2CO_3$, ont été mis en évidence de manière récurrente et en relative abondance dans les couches de rouille d'objets ferreux extraits d'environnements pauvres en oxygène, remettant complètement en cause leur marginalité préjugée. Afin de les étudier de manière approfondie, des protocoles de synthèse en laboratoire ont été élaborés. Cela a permis d'affiner des structures cristallines, de calculer des données thermodynamiques, d'établir des diagrammes potentiel/pH de stabilité, de comprendre la réactivité de ces phases en conditions réductrices et oxydantes et de les intégrer dans les mécanismes de corrosion. Un autre volet du travail présenté concerne l'étude des sulfures de fer. Ces phases ferreuses sont également issues d'un processus de corrosion anoxique influencé par la présence de bactéries anaérobies sulfurogènes. Il s'agit de comprendre leur évolution dans le temps à travers l'étude de bois d'épaves archéologiques.

The corrosion processes of steel buried in a soil or immersed more or less deeply in water often become anoxic after a while. These generate a particular type of ferrous corrosion products, unstable in air because very reactive towards oxygen: the ferrous hydroxysalts of general formula $Fe^{II}_x(OH)_{(2x-n)}A$ (where A represents the anion A^{n-} provided from the environment). These compounds were not well known so far, from a mineralogical and reactional point of view. During my work, two ferrous hydroxysalts, the hydroxychloride β-$Fe_2(OH)_3Cl$ and the hydroxycarbonate $Fe_2(OH)_2CO_3$, were often detected in the rust layers of ferrous objects extracted from oxygen-poor environments. In order to study them thoroughly, laboratory synthesis protocols have been developed. These made it possible to refine crystalline structures, to calculate thermodynamic data, to establish potential/pH stability diagrams, to understand the reactivity of these phases under reducing and oxidizing conditions and to integrate them in the corrosion mechanisms. Another aspect of my work concerns the study of iron sulphides. These ferrous phases are the result of an anoxic corrosion process influenced by the presence of anaerobic sulfide-generating bacteria. The investigations consist in understanding their evolution over time through the study of wet wood extracted from archaeological shipwrecks.