HAL
open science

Analyse de la composition isotopique du soufre pour la détermination de l'origine bactérienne ou inorganique des sulfures de fer formés lors de la corrosion anoxique du fer

Sophie Grousset, Alexandre Dauzères, Didier Crusset, Valérie Deydier, Yannick Llnard, Laurent Urios, Smaïl Mostefaoul, Nicolas Nuns, Jean-Paul Gallien, Philippe Dillmann, et al.

To cite this version:

Sophie Grousset, Alexandre Dauzères, Didier Crusset, Valérie Deydier, Yannick Llnard, et al.. Analyse de la composition isotopique du soufre pour la détermination de l'origine bactérienne ou inorganique des sulfures de fer formés lors de la corrosion anoxique du fer. Atelier interdisciplinaire Matériaux du patrimoine et patrimoine matériel, Mar 2016, Palaiseau, France. cea-02332782

HAL Id: cea-02332782

https://cea.hal.science/cea-02332782v1

Submitted on 25 Oct 2019

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

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

Analyse de la composition isotopique du soufre pour la détermination de l'origine bactérienne ou inorganique des sulfures de fer formés lors de la corrosion anoxique du fer

Sophie GROUSSET[1,2,3], Alexandre DAUZERES[2], Didier CRUSSET[3], Valérie DEYDIER[3], Yannick LINARD[3], Laurent URIOS[4], Smaïl MOSTEFAOUI[5], Nicolas NUNS[6], Jean-Paul GALLIEN[1], Philippe DILLMANN[1], Florence MERCIER-BION[1], Delphine NEFF[1]

1 LAPA-IRAMAT, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France
2 IRSN, PRP-DGE/SRTG/LETIS, B.P.17, 92262 Fontenay-aux-Roses, France
3 ANDRA, Direction de la recherche et développement, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry, France
4 IPREM-EEM, UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64013 Pau Cedex, France
5 IMPMC-COSMO, Museum National d'Histoire Naturelle, 75231 Paris Cedex 05, France
6 UCCS, UMR 8181, Université de Lille 1, 59650 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

*Sophie Grousset, sophie.grousset@cea.fr

Résumé

La présence de micro-organismes dans le système de corrosion d'objets ferreux enfouis en conditions anoxiques est susceptible d'entraîner des modifications dans les processus de corrosion qui les dégradent. En particulier, les bactéries sulphato-réductrices (BSR) sont capables de réduire les sulfates du milieu en sulfures. La précipitation de sulfures de fer est alors possible ce qui modifierait les processus de corrosion [1–3]. Par conséquent, afin d'appréhender la résistance à la corrosion à très long-terme de structures en fer en milieu anoxique, il est impératif de pouvoir détecter l'intervention potentielle de bactéries au cours des processus de corrosion.

La présente étude est menée dans un double contexte. Tout d'abord, la problématique de l'impact de l'activité métabolique sur les processus de corrosion est un sujet d'étude majeur pour la conservation de mobiliers archéologiques ferreux « in situ », c'est-à-dire dans leur milieu d'enfouissement actuel [4]. Il s'agit également d'un sujet d'importance dans le cadre du stockage des déchets radioactifs HA et MA-VL en milieu géologique profond. En effet, en France, le projet actuel proposé par l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) prévoit l'utilisation d'une structure multi-barrières comprenant notamment des structures en acier non ou faiblement allié confinées dans une couche d'argilites naturelles [5]. Or ces structures doivent résister à la corrosion sur des durées pluriséculaires afin d'assurer la protection de l'Homme et de l'Environnement vis-à-vis des rayonnements.

Que ce soit en présence de bactéries ou en milieu sulfuré, les systèmes de corrosion anoxiques conduisent à la précipitation de phases de sulfures de fer de type greigite, mackinawite et/ou pyrite [6–9]. Selon la littérature, l'étude de la composition isotopique du soufre au sein de ces sulfures de fer permettrait de préciser leur origine. En effet les BSR produiraient des sulfures déplétés en isotopes lourds du soufre (^{33}S, ^{34}S et ^{36}S) par rapport aux sulfates initiaux. La réduction microbienne des sulfates (MSR) aboutirait ainsi à un fractionnement isotopique $\delta^{34}S_{sulfate\text{-}sulfure}$ allant jusqu'à des valeurs de l'ordre de ~75‰ [10,11]. Néanmoins la plupart de ces études ont été menées sur des systèmes aqueux. L'approche adoptée dans notre étude consiste donc à tester, sur des systèmes solides, l'intérêt et la faisabilité de l'étude de la composition isotopique du soufre pour la détermination de l'origine des sulfures de fer.

Ainsi nous avons tout d'abord testé la validité de l'hypothèse selon laquelle la composition isotopique du soufre permet de distinguer les sulfures de fer formés par des mécanismes inorganiques ou bactériens. Pour cela des coupons de fer ont été mis en corrosion dans un milieu carbonaté anoxique en présence de BSR ou de sulfures de sodium inorganique. Ensuite les compositions isotopiques des sulfures de fer formés par ces deux expériences ont été comparées aux compositions isotopiques des sulfates initiaux.

D'autre part, nous avons étudié la faisabilité des mesures sur des systèmes réels de corrosion. Pour cela nous nous sommes intéressés à des échantillons archéologiques provenant de milieux d'enfouissement anoxiques variés, ainsi qu'à un échantillon provenant des expériences de corrosion MCO [12] réalisées au laboratoire de recherche souterrain de l'Andra et à un échantillon issu d'une expérience de mise en corrosion en cellule percolatrice [13] simulant les conditions de corrosion susceptibles de se produire au cours du stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond. Ces échantillons ont été l'objet d'analyses en MEB-EDS et µ-spectroscopie Raman pour la localisation et l'identification des phases de produits de corrosion. De fins liserés de sulfures de fer ont ainsi pu être observés (Figure 1). Puis, la technique nanoSIMS a été employée afin de déterminer la composition isotopique du soufre dans ces liserés. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés à la composition isotopique des sulfates de l'environnement (mesures CF-IRMS) pour conclure sur l'intervention du métabolisme bactérien dans les processus de corrosion.

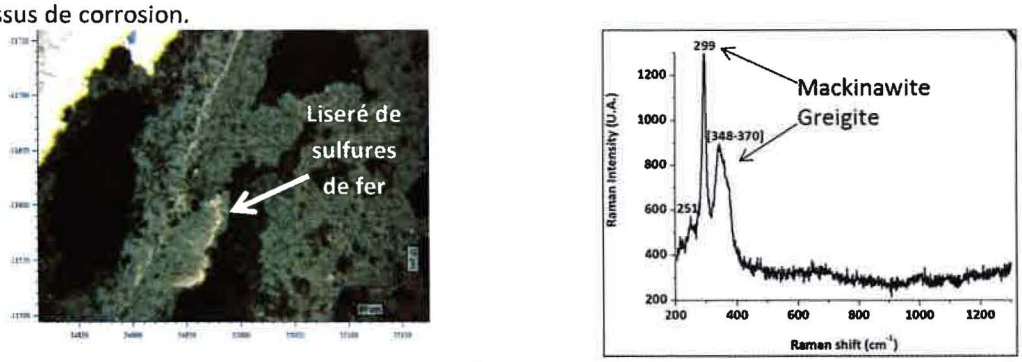

Figure 1 : Echantillon archéologique ferreux, clou du 16ème siècle (Site de Glinet, Seine-Maritime, France) : Micrographie optique (gauche) et spectre Raman associé au liseré doré visible sur l'image optique (droite)

Remerciements

Je remercie l'Andra et l'IRSN pour avoir financé ses recherches et participé aux discussions scientifiques associées.

Références

[1] H.A. Videla, W.G. Characklis, Biofouling and microbially influenced corrosion, Int. Biodeterior. Biodegrad. 29 (1992) 195–212. doi:10.1016/0964-8305(92)90044-o.

[2] H.A. Videla, L.K. Herrera, Understanding microbial inhibition of corrosion. A comprehensive overview, Int. Biodeterior. Biodegrad. 63 (2009) 896–900. doi:10.1016/j.ibiod.2009.02.002.

[3] W. Sun, S. Nešić, S. Papavinasam, Kinetics of Corrosion Layer Formation. Part 2—Iron Sulfide and Mixed Iron Sulfide/Carbonate Layers in Carbon Dioxide/Hydrogen Sulfide Corrosion, Corrosion. 64 (2008) 586–599. doi:10.5006/1.3278494.

[4] V. Fell, M. Ward, Iron sulphides : Corrosion products on artifacts from waterlogged deposits., in: Met. 98 Conf. Met. Conserv., James and James, Draguignan-Figanières, France, 1998.

[5] ANDRA, Evaluation of the feasibility of a geological repository in an argillaceous formation, 2005.

[6] C. Remazeilles, A. Dheilly, S. Sable, I. Lanneluc, D. Neff, P. Refait, Microbiologically influenced corrosion process of archaeological iron nails from the sixteenth century, Corros. Eng. Sci. Technol. 45 (2010) 388–394.

[7] Y. Fors, Sulfur-Related Conservation Concerns for Marine Archaeological Wood, Université de Stockholm, 2008.

[8] M. Saheb, M. Descostes, D. Neff, H. Matthiesen, A. Michelin, P. Dillmann, Iron corrosion in an anoxic soil: Comparison between thermodynamic modelling and ferrous archaeological artefacts characterised along with the local in situ geochemical conditions, Appl. Geochem. 25 (2010) 1937–1948. doi:10.1016/j.apgeochem.2010.10.010.

[9] A. Romaine, Rôle des espèces sulfures dans la corrosion des aciers non alliés : Hétérogénéités de la couche de produits de corrosion et couplages galvaniques., Université de La Rochelle, 2014.

[10] M.S. Sim, T. Bosak, S. Ono, Large Sulfur Isotope Fractionation Does Not Require Disproportionation, Science. 333 (2011) 74–77. doi:10.1126/science.1205103.

[11] B. Little, P. Wagner, J. Jones-Meehan, Sulfur isotope fractionation by sulfate-reducing bacteria in corrosion products, Biofouling. 6 (1993) 279–288. doi:10.1080/08927019309386229.

[12] S. Necib, D. Crusset, N. Michau, M. Schlegel, S. Daumas, S. Dewonck, Corrosion of carbon steel in the Callovo-Oxfordian claystone in the context of the French nuclear waste repository 1 (in project) 1. Experimental set up and corrosion behaviour, EUROCORR 2014.

[13] C. Chautard, Intéractions fer/argile en conditions de sotckage géologique profond - Impacts d'activités bactériennes et d'hétérogénéités, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2013.