

Annexe 1 : Corpus

Site	Référence	Datation	Date de la fouille	Description	Référence de la fiche
Montreuil en Caux (Seine maritime)	Caux 01	2 ^{ème} siècle AD	Mai 2002	Pointe	A 1
	Caux 02			Tige recourbée	A 2
	Caux 03			Anneau	A 3
Cabaret (Lastours, Aude)	Cab 2a	12-13 ^{ème} siècle AD	Août 2001	Clou	B 1
	Cab 2b			Pointe	B 2
	Cab 5			Tête de clou	B 3
	Cab 14			Lopin de forge	B 4
	Cab 15			Lopin de forge	B 5
	Cab 16			Lopin de forge	B 6
	Cab 18			Plaque	B 7
	Cab 21 a, b, c, d, e, f, g, h			8 clous	B 8 à 15
Montbaron (Indre)	Mont 1	12-13 ^{ème} siècle AD	Août 2000	Fer à cheval avec motte de terre	C 1
	Mont 2			Soc de charrue (pointe)	C 2
	Mont 4			Plaque	C 3
	Mont 5			Pointe	C 4
	Mont 6			Lame de faux	C 5
	Mont 6-2			Clou	C 6
Avrilly (Eure)	Avri 1	15 ^{ème} siècle AD	Mai 2001	Clé	D 1
	Avri 2-1			Clou	D 2
	Avri 3			Lopin de fer	D 3
	Avri 6			Pointe	D 4
	Avri 7			Fer à cheval ?	D 5
	Avri 10			Non identifié	D 6
	Avri 10b			Même objet que le précédent	D 7
	Avri 11			Clou	D 8
Glinet (Seine maritime)	GL 00 03	16 ^{ème} siècle AD	Juillet 2000	Clou	E 1
	GL 02 01		Août 2002	Clou	E 2
	GL 02 02			Barreau	E 3
	GL 02 04			Pointe	E 4
	GL 02 05			Clou	E 5
	GL 02 06			Pointe	E 6
	GL 02 07			Pointe	E 7
	GL 02 08			Tige (section carrée)	E 8

Annexe 2 : Caractéristiques des sites

1. Montreuil en Caux (2^{ème} siècle AD)

Ce site est situé en Seine maritime (76), dans le pays de Caux, à environ 50 km de Dieppe à l'intérieur des terres. Sur le plan historique, le site est une ancienne fabrique de tuiles de l'époque romaine datée du 2^{ème} siècle avant JC. La partie fouillée lors de cette campagne (fouilles dirigées par C. Colliou) est en fait le remblai d'une fosse d'extraction d'argile. Plusieurs sondages ont été réalisés lors de la fouille. Ils atteignaient une profondeur de un à deux mètres suivant la localisation. Au fond de chaque sondage apparaît une couche d'argile jaune ocre, caractéristique du type d'argile exploitée par la fabrique de tuiles. Les objets ont été retrouvés dans les partie supérieures (remblai) dans un sol de couleur brune. Ce sont de petits objets de travail (anneau, clous, broche) ne dépassant pas 15 centimètres de long.

En ce qui concerne les donnée qui intéressent la corrosion, la fouille a été réalisée sur un terrain agricole, susceptible d'avoir été enrichi par des engrais. Les terres de la région sont acides, et les agriculteurs ajoutent du calcaire afin d'améliorer le rendement des cultures. Dans cette région, la pluviométrie est abondante, elle peut dépasser 1200 mm d'eau par an (données Météo-France).

Lors de la fouille, des mesures de pH et de potentiel ont été effectuées sur une coupe stratigraphique (voir chapitre 2 pour les conditions expérimentales). Chaque mesure a été effectuée plusieurs fois sur le même point à plusieurs minutes d'intervalles afin de détecter d'éventuelles variations de ces valeurs après ouverture du terrain. Le Tableau 1 présente les résultats l'ensemble des mesures réalisées.

Si l'on regarde les valeurs du Tableau 1, le pH et le potentiel tendent à augmenter après un certain temps de maintien à l'air, après ouverture du sol : le milieu se réoxyde donc rapidement au contact avec l'atmosphère. C'est pourquoi nous n'avons considéré que les valeurs de potentiel et de pH juste après ouverture pour la Figure 1. Sur cette figure ont été tracés les diagrammes de potentiel et du pH en fonction de la profondeur dans la (Figure 1).

Tableau 1 : Mesures de pH et de potentiel du sol réalisées sur une coupe stratigraphique

Profondeur (cm)	Temps (min)	pH	E (mV/ECS)
0	0	-	-
	10	6,3	-151
	15	6	-
	19	5,8	-173
15	0	5,6	-146
	10	5,7	-165
	15	5,7	-135
19	0	5,5	-125
	10	5,6	-163
	15	5,7	-166
25	0	5,4	-116
	10	5,6	-153
	15	5,7	-182
30	0	5,9	-130
	10	6	-164
	15	6	-163
35	0	5,3	-156
	10	5,7	-
	15	5,7	-
	30	5,7	-
40	0	5,7	-155
	10	5,9	-188
	15	5,8	-180
57	0	5,7	-161
	10	5,7	-195
	15	5,7	-197

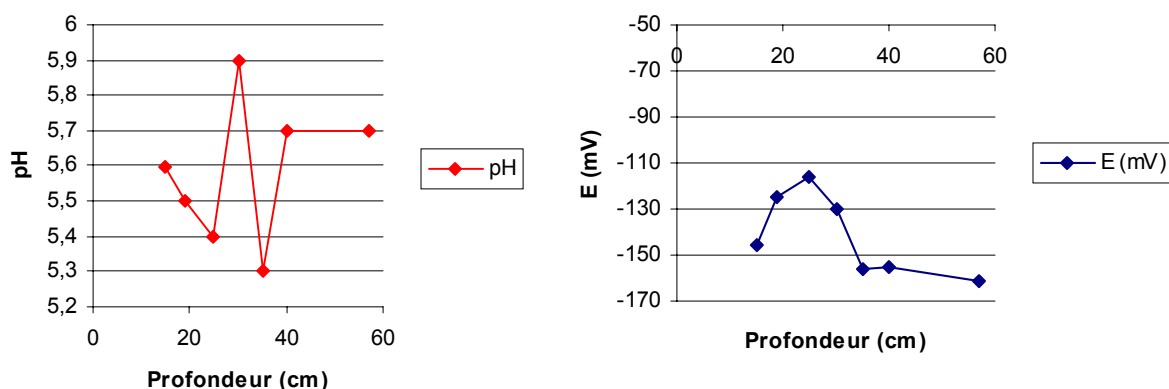


Figure 1 : Variation du potentiel (mV/ECS) et du pH en fonction de la profondeur

L'évolution de ces deux paramètres sur cet exemple ne montre pas de relation évidente avec la profondeur à laquelle ces mesures ont été réalisées, mais il semble que le pH se stabilise en profondeur alors que le potentiel diminue lentement vers des valeurs de plus en plus réductrices.

Ces mesures ont été réalisées en fin d'après-midi dans un des sondages creusés lors de la fouille. Le lendemain, après une nuit de mise à l'air, des mesures de pH et de potentiel ont été prises dans la matinée au fond du sondage : le pH est de 5,2 et le potentiel de -170 mV/ECS. Le pH a baissé tandis que le potentiel est resté à peu près stable. Le Tableau 2 présente les résultats d'une autre série de mesures réalisées dans le même sondage après deux jours d'ouverture (mesures réalisées en matinée).

Tableau 2 : Mesures de pH et de potentiel réalisées dans le sondage 2 après deux jours d'ouverture

Temps (min)	pH	E (mV/ECS)
0	7	-50
10	6,5	-111
15	6,4	-122

Après deux jours d'ouverture, le pH a augmenté de 0,5 à 1 unité, ainsi que le potentiel, de 50 à 100 mV. Enfin d'autres mesures ont été prises en d'autres points des sondages, donnant des pH variant entre 5,7 et 6,3 et des potentiels compris entre -130 et -180 mV.

En conclusion, la gamme de potentiel mesurée lors de cette fouille est circonscrite entre -50 et -200 mV/ECS, présentant un écart maximum de 130 mV. Les mesures de pH montrent, elles, que celui-ci est d'environ 6,0 pour le site au moment des fouilles. Il a néanmoins été constaté que le potentiel est très sensible à la remise à l'air du sol et se rééquilibre rapidement au contact de l'atmosphère ce qui tend à augmenter le potentiel.

L'analyse des sols a été faite par les laboratoires de l'INRA (voir annexe 1). Les fractions granulométriques révèlent que ce sol est constitué majoritairement de limons (66%) et contient également 23% de particules fines. Ce sol est classé dans le domaine des limons argileux. La teneur en fer du sol est d'environ 2,5%_{mas} sur des prélèvements effectués loin des objets.

2. Cabaret (12-13^{ème} siècle AD)

La commune de Las Tours sur laquelle est localisé ce site se trouve dans le département de l'Aude, à environ 20 km au nord de Carcassonne, au sud de la montagne noire. Le site, fouillé par M. E. Gardel, est un village seigneurial situé sur les flancs d'une motte castrale qui a été abandonné lors de la croisade des Albigeois contre les Cathares vers 1250. Les objets restés

en place sont ceux qui ont été laissés sur le site au moment de l'abandon. Ceux que nous avons étudiés sont issus de l'atelier de la forge du village, où une grande quantité de petits clous et de lopins de fer ont été retrouvés à proximité d'un billot, certainement associé à une enclume. Les objets utilisés pour cette étude ont été sortis en août 2001. Cependant, la zone avait déjà commencé à être fouillée au cours de la campagne 2000, c'est à dire qu'une hauteur de sol variant entre 20 cm et 1,5 mètres de sol avait déjà été dégagée l'année précédant nos prélèvements. Ceux-ci ont été effectués à très faible profondeur, à pas plus de 20 cm de la surface.

Du fait du relief escarpé du site, aucune culture n'est possible. La pluviométrie de la région est en moyenne de 742 mm par an (données Météo-France). Par contre la région est très ensoleillée, ainsi, l'ETP (évapotranspiration potentielle) donnée pour Carcassonne est de 1096 mm par an, ce qui signifie que peu d'eau est susceptible de s'infiltrer dans le sol.

Des mesures de pH ont été effectuées suivant la méthode de dilution. Les valeurs de pH varient sur le site entre 8 et 9, quelle que soit la profondeur sous la surface de travail du sol prélevé (entre 0 et 20 cm). Les valeurs de pH données par les analyses INRA après séchage de sol sont dans cette gamme de pH (8,3 et 8,5).

Les analyses de la fraction granulométrique indiquent un sol à dominante sableuse (entre 64 et 65%) avec une fraction fine de l'ordre de 9%. La texture de ce sol est celle d'un sable limoneux. Les teneurs en fer mesurées sur les deux prélèvements est de 5,7%_{mas} pour l'un, et 4,2%_{mas} pour l'autre. Cette deuxième teneur qui est élevée peut être due au fait que le prélèvement a été effectué dans une zone contenant un grand nombre de petits clous qui rendait difficile le prélèvement hors de la zone d'influence des objets.

3. Montbaron (12-13^{ème} siècle AD)

Ce site est situé dans la région Centre, près de la ville de Levroux (Indre et Loire) dans une région constituée de grandes plaines recouvertes par des champs d'agriculture intensive. Le sol s'appuie à Montbaron sur un substrat calcaire. Le site est un ancien village seigneurial du 12-13^{ème} siècle (fouilles dirigées par A. Querrien, (Neff et al. (à paraître)). Les objets retrouvés sur ce site ont attiré aux travaux agricoles et peuvent être de taille importante (soc de charrue, lame de faux, fer à cheval...). Ils ont été retrouvés dans des remblais comblés du temps de l'occupation du village, à des profondeurs variant entre 1 et 2 m.

La pluviométrie dans la région est d'environ 670 mm d'eau par an, et une ETP de 650 mm par an est indiquée pour l'ensemble de la région (Fuillet, 1989). Cette source précise que l'hiver

est une période de drainage, avec un excédent d'eau de 256 mm en mars, par contre l'été est déficitaire en eau, car en septembre la différence entre les précipitations et l'ETP peut atteindre 206 mm. La teneur en eau est variable selon la saison, cependant l'agriculture intensive de la région fournit un supplément d'eau en période sèche qui n'est pas comptabilisé dans la pluviométrie.

Des analyses de sol ont été effectuées sur prélèvements secs de sol, par le laboratoire d'analyse de sols de l'INRA. Elles indiquent un pH variant de 8,0 à 8,5.

Des analyses de texture indiquent une variabilité des sols qui vont des limons moyens sableux à l'argile lourde, dans laquelle la fraction fine atteint 51%.

4. Avrilly (15-16^{ème} siècle AD)

La ville d'Avrilly est située dans le département de l'Eure, dans une région agricole. La pluviométrie dans la région est d'environ 611 mm par an, avec une ETP de 704 mm (données Météo-France), ce qui indique une quantité d'eau moyenne restant dans les sols plutôt faible. Le site fouillé est une zone artisanale du 15^{ème} siècle comprenant plusieurs types d'activités (fouilles B. Le Cain). Les gros objets retrouvés sur le site étaient dans un foyer entouré de fines poussières noires. L'hypothèse d'un four de cémentation rempli de charbon a été avancée, mais la fonction précise de ce foyer n'a pas été élucidée par les analyses archéométriques.

Les analyses INRA de ce sol donnent un pH de 7,2.

La fraction granulométrique montre une prépondérance des limons dans ce sol, la fraction fine étant de 8%. La texture est celle d'un limon moyen sableux. La teneur en fer mesurée est de 2,1%_{mas}.

5. Glinet (16^{ème} siècle AD)

Le site de Glinet en Seine Maritime est l'emplacement d'une ancienne forge sidérurgique du 16^{ème} siècle comprenant un haut fourneau. L'activité sidérurgique a cessé vers 1580 (sources historiques (Arribet-Deroin, 2001)). Ce site est fouillé par D. Arribet-Deroin.

Les objets étudiés ont été recueillis dans une zone entourée d'un coffrage en bois, proche de l'ancien haut fourneau. Une caractéristique importante du site qui peut jouer un rôle en corrosion est la présence d'une retenue d'eau à proximité du haut fourneau, nécessaire du temps de son activité sidérurgique pour actionner la roue hydraulique reliée aux soufflets. De

ce fait, la zone dans laquelle ont été retrouvés les objets a toujours été saturée en eau durant toute la durée de leur enfouissement.

La pluviométrie dans la région est d'environ 700 mm par an (données Météo-France).

Les mesures de pH sur site donnent des valeurs de 7,3 en moyenne par la méthode de la dilution ou par mesure par pH-mètre sur site. Les analyses INRA indiquent également un pH de 7 sur le prélèvement séché.

La fraction granulométrique comprend 81% de sable et seulement 4% de fraction fine : la texture est celle d'un sol sableux. La teneur en fer analysée dans cette zone est la plus élevée de tous les teneurs mesurées sur chaque site, puisqu'elle est de 26%_{mas}. Ceci s'explique par le fait qu'un grand nombre d'objets ainsi que des déchets de sidérurgie ont été retrouvés confinés dans ce coffrage en bois, ce qui a conduit à la saturation du milieu en fer.

Annexe 3 : Données thermodynamiques

1. : Données thermodynamiques utilisées dans cette étude

Tableau 1 : Constantes de stabilités des complexes hydroxyde du fer(II) et fer (III).

Fe(II)		$\text{Fe}^{2+} + x \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_x^{2-x} + x \text{H}^+$	$\log \beta_{1,x}^{\text{II}}$
	FeOH ⁺	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	9.4998
	Fe(OH) ₂	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$	20,5999
	Fe(OH) ₃ ⁻	$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	31,8998
	Fe(OH) ₄ ²⁻	$\text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	46.1139
Fe(III)		$\text{Fe}^{3+} + x \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x} + x \text{H}^+$	$\log \beta_{1,x}^{\text{III}}$
	FeOH ₂ ⁺	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}_2^+ + \text{H}^+$	2.1598
	Fe(OH) ₂ ⁺	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	5.6708
	Fe(OH) ₃	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	12,5583
	Fe(OH) ₄ ⁻	$\text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	21.6018

Tableau 2 : Constantes de stabilité des différents couples acido-basiques considérés dans cette étude.

Espèce	Equilibre	lg K
H ₂ O	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-13.99
HCO ₃ ⁻	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	-6,35
CO ₃ ²⁻	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	-10,33
H ₂ CO ₃	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	-1,46
PO ₄ ³⁻	$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	-12,3812
H ₂ PO ₄ ⁻	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	7,2054
H ₃ PO ₄	$\text{HPO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	9,3751
HSO ₄ ⁻	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$	1,9791
H ₂ SO ₄	$\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	-1,0209

Tableau 3 : Constantes de solubilité des phases de fer utilisées dans cette étude.

	Phase minérale	Formule	Equilibre	Lg K _s
Fe(II)	Sidérite	FeCO ₃	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeCO}_3 + 2 \text{H}^+$	0,4695
	Hydroxyde ferreux	Fe(OH) ₂	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+$	-
	Fayalite	Fe ₂ SiO ₄	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 4 \text{H}^+ \leftrightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_{2(\text{aq})}$	19,0495
Fe(III)	Gœthite	α-FeOOH	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \alpha\text{-FeOOH} + 3 \text{H}^+$	0,2698
	Lépidocrocite	γ-FeOOH	$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \gamma\text{-FeOOH} + 3 \text{H}^+$	-
	Hydroxyde ferrique	Fe(OH) ₃	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$	-
				12,5583
Fe(II)+Fe(III)	Magnétite	Fe ₃ O ₄	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+$	10,014

Tableau 4 : Constantes de stabilité des complexes du fer(II) et fer(III) considérés dans cette étude.

	Complexant	Espèce	Equilibre	lg K	
Fe(II)	HCO ₃ ⁻	FeCO ₃	Fe ²⁺ + HCO ₃ ⁻ ↔ FeCO ₃ + H ⁺	-4.6373	
		FeHCO ₃ ⁺	Fe ²⁺ + HCO ₃ ⁻ ↔ FeHCO ₃ ⁺	1.4401	
		Fe(CO ₃) ₂ ²⁻	Fe ²⁺ + 2 HCO ₃ ⁻ ↔ Fe(CO ₃) ₂ ²⁻ + 2 H ⁺	-13.2042	
		FeOHCO ₃ ⁻	Fe ²⁺ + HCO ₃ ⁻ + H ₂ O ↔ FeOHCO ₃ ⁻	-14.3587	
	Cl ⁻	FeCl ⁺	Fe ²⁺ + Cl ⁻ ↔ FeCl ⁺	-0.1605	
		FeCl ₂	Fe ²⁺ + 2 Cl ⁻ ↔ FeCl ₂	-2.4541	
		FeCl ₄ ²⁻	Fe ²⁺ + 4 Cl ⁻ ↔ FeCl ₄ ²⁻	-1.9	
	PO ₄ ³⁻	FeH ₂ PO ₄ ⁺	Fe ²⁺ + HPO ₄ ²⁻ + H ⁺ ↔ FeH ₂ PO ₄ ⁺	2.7	
		FeHPO ₄	Fe ²⁺ + HPO ₄ ²⁻ ↔ FeHPO ₄	3.6	
		FePO ₄ ⁻	Fe ²⁺ + HPO ₄ ²⁻ ↔ FePO ₄ ⁻ + H ⁺	-4.3918	
	SO ₄ ²⁻	FeSO ₄	Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ↔ FeSO ₄	2.2	
	Fe(III)	HCO ₃ ⁻	FeCO ₃ ⁺	Fe ³⁺ + HCO ₃ ⁻ ↔ FeCO ₃ ⁺ + H ⁺	-0,6044
			Fe(CO ₃) ₂ ⁻	Fe ³⁺ + 2 HCO ₃ ⁻ ↔ Fe(CO ₃) ₂ ⁻ + 2 H ⁺	-13,2515
FeOHCO ₃			Fe ³⁺ + H ₂ O + HCO ₃ ⁻ ↔ FeOHCO ₃ + 2 H ⁺	-14,1537	
Cl ⁻		FeCl ²⁺	Fe ³⁺ + Cl ⁻ ↔ FeCl ²⁺	-0,8108	
		FeCl ₂ ⁺	Fe ³⁺ + 2 Cl ⁻ ↔ FeCl ₂ ⁺	2,13	
		FeCl ₄ ⁻	Fe ³⁺ + 4 Cl ⁻ ↔ FeCl ₄ ⁻	-0,79	
PO ₄ ³⁻		FeH ₂ PO ₄ ²⁺	Fe ³⁺ + HPO ₄ ²⁻ + H ⁺ ↔ FeH ₂ PO ₄ ²⁺	4,17	
		FeHPO ₄ ⁺	Fe ³⁺ + HPO ₄ ²⁻ ↔ FeHPO ₄ ⁺	10,18	
SO ₄ ²⁻		FeSO ₄ ⁺	Fe ³⁺ + SO ₄ ²⁻ ↔ FeSO ₄ ⁺	1,9276	
		Fe(SO ₄) ₂ ⁻	Fe ³⁺ + 2 SO ₄ ²⁻ ↔ Fe(SO ₄) ₂ ⁻	3,2137	
NO ₃ ⁻		FeNO ₃ ²⁺	Fe ³⁺ + NO ₃ ⁻ ↔ Fe(NO ₃) ₂ ⁺	1	

2. : Expression des constantes α_{II} et α_{III}

La quantité totale de fer en solution peut s'écrire selon le formalisme suivant :

$$\Sigma[\text{Fe}] = \Sigma[\text{Fe}^{(II)}] + \Sigma[\text{Fe}^{(III)}] = \alpha_{II} [\text{Fe}^{2+}] + \alpha_{III} [\text{Fe}^{3+}] \quad (1.)$$

où α_{II} et α_{III} sont des constantes. Dans le cas de la seule présence des complexes hydroxylés du fer :

$$\alpha_{II} = 1 + \sum_{x=1}^4 \frac{\beta_{1,x}^{II}}{(\text{H}^+)^x} \quad (2.)$$

et

$$\alpha_{III} = 1 + \sum_{x=1}^4 \frac{\beta_{1,x}^{III}}{(\text{H}^+)^x} \quad (3.)$$

Dans le cas de la présence des autres complexants, α_{II} et α_{III} deviennent respectivement :

$$\alpha_{II} = 1 + \sum_{x=1}^4 \frac{\beta_{1,x}^{II}}{(\text{H}^+)^x} + \theta_{\text{HCO}_3^-}^{II} + \theta_{\text{Cl}^-}^{II} + \theta_{\text{PO}_4^{3-}}^{II} + \theta_{\text{SO}_4^{2-}}^{II} \quad (4.)$$

et

$$\alpha_{III} = 1 + \sum_{x=1}^4 \frac{\beta_{1,x}^{III}}{(\text{H}^+)^x} + \theta_{\text{HCO}_3^-}^{III} + \theta_{\text{Cl}^-}^{III} + \theta_{\text{PO}_4^{3-}}^{III} + \theta_{\text{SO}_4^{2-}}^{III} + \theta_{\text{NO}_3^-}^{III} \quad (5.)$$

avec

$$\theta_{\text{HCO}_3^-}^{III} = \frac{K_{A1} \alpha P_{\text{CO}_2}}{(\text{H}^+)^2} \left[K_{\text{FeCO}_3^+} + \frac{K_{\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-} \alpha P_{\text{CO}_2}}{(\text{H}^+)^2} + \frac{K_{\text{FeOHCO}_3}}{(\text{H}^+)} \right] \quad (6.)$$

$$\theta_{\text{Cl}^-}^{III} = (\text{Cl}^-) [K_{\text{FeCl}^{2+}} + K_{\text{FeCl}_2^+} (\text{Cl}^-) + K_{\text{FeCl}_4^-} (\text{Cl}^-)^3] \quad (7.)$$

$$\theta_{\text{PO}_4^{3-}}^{III} = (\text{HPO}_4^{2-}) [K_{\text{FeH}_2\text{PO}_4^+} (\text{H}^+) + K_{\text{FeHPO}_4^+}] \quad (8.)$$

$$\theta_{\text{SO}_4^{2-}}^{III} = (\text{SO}_4^{2-}) [K_{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-} (\text{SO}_4^{2-}) + K_{\text{FeSO}_4^+}] \quad (9.)$$

$$\theta_{\text{NO}_3^-}^{III} = (\text{NO}_3^-) K_{\text{FeNO}_3^{2+}} \quad (10.)$$

et

$$\theta_{\text{HCO}_3^-}^{II} = \frac{K_{A1} \alpha P_{\text{CO}_2}}{(\text{H}^+)} \left[\frac{K_{\text{FeCO}_3^0}}{(\text{H}^+)} + K_{\text{FeHCO}_3^+} + \frac{K_{\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-} \alpha P_{\text{CO}_2}}{(\text{H}^+)^3} + \frac{K_{\text{FeOHCO}_3^-}}{(\text{H}^+)^2} \right] \quad (11.)$$

$$\theta_{\text{Cl}^-}^{II} = (\text{Cl}^-) [K_{\text{FeCl}^+} + K_{\text{FeCl}_2} (\text{Cl}^-) + K_{\text{FeCl}_4^-} (\text{Cl}^-)^2] \quad (12.)$$

$$\theta_{\text{PO}_4^{3-}}^{II} = (\text{HPO}_4^{2-}) \left[K_{\text{FeH}_2\text{PO}_4^+} (\text{H}^+) + K_{\text{FeHPO}_4^+} + \frac{K_{\text{FePO}_4^-}}{(\text{H}^+)} \right] \quad (13.)$$

$$\theta_{\text{SO}_4^{2-}}^{II} = (\text{SO}_4^{2-}) K_{\text{FeSO}_4} \quad (14.)$$

Annexe 4 : Fiches de synthèse

A. Montreuil en Caux

B. Cabaret (Las Tours)

C. Montbaron

D. Avrilly

E. Glinet

Légende des schémas de métallographie

	Ferrite (%C < 0,02)		Fer phosphoreux
	0,02 < %C < 0,2		Produits de corrosion
	0,2 < %C < 0,5		Orientation des inclusions
	0,5 < %C < 0,8		