

Résumé des travaux :

Ce travail de recherche porte sur le vieillissement à très long terme d'objets ferreux en milieux aqueux dans les sols argileux. Le corpus soumis à l'étude a été constitué à partir du matériel prélevé en motte aux cours des fouilles archéologiques du site de Glinet datant du 16^{ème} siècle AD (Seine-maritime, France).

Les études de caractérisation ont montré que le processus de corrosion conduit à la formation de couches principalement constituées d'oxydes de fer d'une épaisseur variant de quelques dizaines à quelques centaines de μm . Ces couches de produits denses (CPD) font partie d'un système plus général composé par ailleurs du métal (M), du milieu transformé (MT) et du sol (S). Les données structurales des CPD, obtenues en microdiffraction sous rayonnement synchrotron (LURE) et en microspectroscopie Raman (LADIR) ont permis d'établir des faciès majoritairement composés de goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) ainsi que de sidérite (FeCO_3) et dans une moindre mesure de magnétite (Fe_3O_4) et/ou de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), souvent en forme de marbrures. Le MT quant à lui correspond à un milieu qui comporte des marqueurs du sol et dans lequel le fer a migré et éventuellement précipité sous forme de goethite, ou parfois de magnétite.

L'étude des phénomènes de transport dans ces couches de corrosion a été abordée d'une part avec la caractérisation du système poreux et des paramètres qui le décrivent (porosité, tortuosité...), d'autre part avec des essais d'immersion des CPD (issues de l'échantillonnage d'un objet du corpus) dans des solutions aqueuses contenant des marqueurs. Une première série d'expériences a été d'entreprendre des essais d'immersion dans des solutions saturées en NaI à des temps différents. Elles ont permis d'obtenir un coefficient de diffusion apparent spécifique à la couche d'oxyde archéologique. Une deuxième série d'expériences a été l'observation directe du comportement de l'oxygène à l'intérieur des CPD en procédant à des essais d'immersion avec l'oxygène-18 constitué en marqueur isotopique. Un protocole opératoire spécifique a été mis en oeuvre, avec notamment la conception d'un montage permettant de conserver pendant plusieurs mois les couches de corrosion immergées dans les solutions aqueuses contenant le marqueur. Les résultats de l'investigation par faisceaux d'ions à la microsonde nucléaire (Laboratoire Pierre Süe) sur les coupes transversales obtenues au terme des essais, suggèrent une localisation de la réduction de l'oxygène au niveau de l'interface métal/oxyde. Ce résultat va dans le sens d'un contrôle de la cinétique des réactions de corrosion par la migration de l'oxygène au stade actuel de la corrosion.

Par la suite, des mécanismes de formation des couches de corrosion ont été proposés en tenant compte des propriétés du transport à l'intérieur des couches, et en s'appuyant sur les données thermodynamiques issues des analyses des sols menées *in situ*. En particulier, la prépondérance dans de nombreux cas de la sidérite à l'interface métal/oxyde résulte des caractéristiques du domaine de stabilité liées aux concentrations en fer dissous et carbonates spécifiques au sol de Glinet. L'altération des couches de sidérite, observée à maintes reprises, ne peut quant à elle s'expliquer qu'en invoquant la fissuration de ces couches. Aux mécanismes engendrés par ces fissures semblent se substituer les mécanismes qui conduisent à des faciès de corrosion plus « classiques » ne contenant plus de sidérite.