



HAL
open science

Développement d'une méthodologie analytique par spectrométrie ToF-SIMS afin d'identifier l'origine, abiotique ou biotique, de produits de corrosion

Anne-Ilham El Menjra

► **To cite this version:**

Anne-Ilham El Menjra. Développement d'une méthodologie analytique par spectrométrie ToF-SIMS afin d'identifier l'origine, abiotique ou biotique, de produits de corrosion. Autre. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLEEC024 . tel-02880018

HAL Id: tel-02880018

<https://pastel.hal.science/tel-02880018>

Submitted on 24 Jun 2020

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.



THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Chimie ParisTech

Développement d'une méthodologie analytique par spectrométrie ToF-SIMS afin d'identifier l'origine, abiotique ou biotique, de produits de corrosion

Soutenue par

Anne-Ilham EL MENJRA

Le 25 mars 2019

Ecole doctorale n° 388

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Spécialité

Chimie Analytique

Composition du jury :

Françoise FEUGEAS Professeur, INSA Strasbourg	<i>Présidente</i>
Régine BASSEGUY Directeur de recherche, Université de Toulouse	<i>Rapporteur</i>
Didier LEONARD Professeur, Université de Lyon	<i>Rapporteur</i>
Audrey ALLION-MAURER Ingénieur de recherche, APERAM	<i>Examineur</i>
Sandrine ZANNA Ingénieur de recherche, Chimie ParisTech	<i>Examineur</i>
Antoine SEYEUX Ingénieure de recherche, Chimie ParisTech	<i>Examineur</i>
Philippe MARCUS Directeur de recherche, Chimie ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>

Dédicace

« Nous ne pouvons résoudre les problèmes difficiles que nous rencontrons en demeurant au niveau de réflexion où nous nous trouvions lorsque nous les avons créés »

Einstein

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe PCS (Physico-Chimie des Surfaces) à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) à Chimie ParisTech.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Philippe Marcus, pour m'avoir permis d'intégrer cette équipe, pour la direction de ce projet de recherche et pour les discussions scientifiques de qualité.

Mes remerciements vont également aux rapporteurs, Régine Basséguy et Didier Léonard, et aux membres du jury, Audrey Allion-Maurer et Françoise Feugeas pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire.

Je remercie Antoine Seyeux, Sandrine Zanna et Dimitri Mercier, pour leur relecture du manuscrit, leur aide tout au long de ce projet de recherche et les nombreuses discussions scientifiques (ou pas) que nous avons pu avoir. Plus particulièrement, je tiens à remercier Sandrine pour son soutien sans faille et sa gentillesse. Je remercie également Lorena Klein pour les expériences de sulfuration, sa bonne humeur, les pulls en cachemire, les boucles d'oreilles, et les restos !

Je tiens à remercier Iwona Beech, Zakari Makama, Jan Sunner et particulièrement Justyna Adamiak pour leur accueil chaleureux lors de mon séjour à l'université d'Oklahoma et pour m'avoir permis de vivre cette aventure à leurs côtés.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes du groupe PCS et de l'école. En particulier, les personnes à l'accueil, d'entretiens, les gestionnaires (merci Anne et Ikrame !), les doctorants d'autres laboratoires qui ont participé à cette bonne ambiance.

Je remercie chaleureusement mes collègues, doctorants, post-doctorants, présents et anciens dont certains sont devenus des amis : Pauline, Mohamed, Eléa, Maria, Shoshan, Fatah, Emna, Rémi, Elise, Thomas, Alexandre, Mattic, Francesco, Michele, Zuocheng, Lucie,

Camille, Luntao, Zhanyu, Hu, Meicheng, Charly, Andrei, Jun Soo, Jeffrey, Thomas et tous les nouveaux que je connais peu !

Mille mercis à ma famille, mes amis qui ont vécu la thèse avec moi et qui m'ont soutenue au quotidien ! Et finalement, un énorme merci à Mehdi pour m'avoir supportée, encouragée, et cru en moi ! Un grand merci à vous sans qui je n'y serais jamais arrivée !

Merci !

Table des matières

Dédicace	iv
Remerciements	vi
Introduction, objectifs et état de l'art	1
Introduction et objectifs de la thèse.....	1
Etat de l'art	5
La corrosion abiotique du fer et de l'argent	5
La biocorrosion	16
L'isotopie	25
I. Chapitre 1 : Méthodologie analytique	35
I.1 Méthode d'analyse par ToF-SIMS	35
I.1.1 Développement de la méthode d'analyse par spectrométrie de masse ToF-SIMS	38
I.1.2 Extraction des données.....	43
I.2 Décomposition via le logiciel de peak-fitting CasaXPS.....	46
I.2.1 Des données brutes ToF-SIMS aux données CasaXPS	47
I.2.2 Régions d'intégration	47
I.2.3 La forme mathématique pour la décomposition.....	48
I.3 Application de la méthodologie.....	51
I.3.1 Impact du bombardement au césium lors de la préparation de surface	51
I.3.2 Nécessité de la décomposition des pics $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$	55
II. Chapitre 2 : Etude de sulfures de fer formés par voie abiotique et par voie biotique	61
II.1 Etat de l'art sur les sulfures de fer	61
II.2 Partie 1 – Etude de sulfures de fer formés par voie aqueuse à température ambiante	66

II.2.1	Matériels et méthodes.....	66
II.2.2	Sulfures de fer formés par voie aqueuse à température ambiante : analyses par spectrométrie ToF-SIMS.....	74
II.3	Partie 2 – Etude de sulfures de fer formés par voies abiotique et biotique gazeuse à haute température (150°C et 300°C).....	81
II.3.1	Matériels et méthodes.....	81
II.3.2	Sulfures de fer abiotique et biotique formés par voie gazeuse à haute température (150°C et 300°C) : analyses par spectroscopie XPS et spectrométrie ToF-SIMS.....	87
II.4	Partie 3 – Discussions.....	115
Conclusions.....		121
III.	Chapitre 3 : Etude de sulfures d’argent.....	125
III.1	Etat de l’art sur les sulfures d’argent.....	125
III.2	Partie 1 – Effet du temps d’exposition au H ₂ S sur le fractionnement isotopique lors de la sulfuration à température constante.....	130
III.2.1	Matériels et méthodes.....	130
III.2.2	Sulfures d’argent formés pendant différents temps d’exposition au gaz H ₂ S à 150°C : analyses par spectroscopie XPS et spectrométrie ToF-SIMS.....	135
III.3	Partie 2 – Etude de l’effet de la température sur le fractionnement isotopique... ..	181
III.3.1	Matériels et méthodes.....	181
III.3.2	Sulfures d’argent formés à différentes températures par voie gazeuse et voie aqueuse : analyses par spectroscopie XPS et spectrométrie ToF-SIMS.....	184
Conclusions.....		215
Discussion et conclusion générale.....		219
Distinction d’un sulfure de fer d’origine abiotique d’un sulfure de fer d’origine biotique		221
Facteurs impactant le fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ (étude du cas modèle des sulfures d’argent).....		223
Application au cas des sulfures de fer.....		226
Limites à l’identification de l’origine, abiotique ou biotique, du sulfure métallique.....		228

Conclusion générale	229
Bibliographie	235
A. Annexes – Techniques expérimentales	257
La microscopie à force atomique	257
La spectroscopie de photoélectrons par rayons X : XPS (X-ray Photoelectro Spectroscopy)	258
La spectrométrie d’ions secondaires à temps de vol : ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometer).....	264
B. Annexes – Paramètres de décomposition –XPS	269
Paramètres de décomposition – Sulfures de fer formés en phase gazeuse à haute température (Chapitre 2 – Partie 2)	269
Paramètres de décomposition – Sulfures d’argent formés pendant différents temps d’exposition au H ₂ S (Chapitre 3 – Partie 1).....	272
Paramètres de décomposition – Sulfures d’argent formés à différentes températures (Chapitre 3 – Partie 2)	274
C. Annexes – Composition du milieu de croissance de la souche <i>Desulfovibrio Alaskensis</i> 277	
Composition des vitamines utilisées	277
Composition des traces éléments/métaux	277
D. Annexes – Résultats complémentaires obtenus sur un échantillon d’acier N80 exposé à des conditions de géothermie	279

Introduction, objectifs et état de l'art

Introduction et objectifs de la thèse

La corrosion se définit comme étant le résultat de l'interaction entre un matériau et l'environnement dans lequel il se trouve. Les problèmes liés à la corrosion représentent un enjeu capital dans des domaines industriels tels que l'industrie pétrolière, l'industrie nucléaire et les matériaux de construction et du patrimoine. D'un point de vue économique, la corrosion est responsable de la destruction d'un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 5 tonnes d'acier par seconde. Son coût représente 3 à 4% des PIB des pays industrialisés (Beech and Gaylarde, 1999; Heitz et al., 1996; Javaherdashti, 2000). Parmi les différentes formes de corrosion, la biocorrosion est caractéristique de l'implication de micro-organismes dans les processus de corrosion (Beech et al., 2000; Donlan and Costerton, 2002; Hamilton, 1985; Little and Wagner, 1997; Little et al., 2015). En effet, l'activité de micro-organismes peut modifier l'environnement, particulièrement au niveau de l'interface matériau/environnement (Hamilton, 1985; Little and Lee, 2007). L'activité bactérienne, influencée par la nature du matériau, l'environnement (nutriments, pH, température, ...), autant que les micro-organismes impliqués, peut conduire à des modifications de vitesse de corrosion et de mécanismes de corrosion. La biocorrosion impacte différents secteurs industriels comme l'industrie papetière, l'industrie nucléaire, l'industrie agroalimentaire ou encore l'industrie pétrolière (Enning and Garrelfs, 2014; Grousset et al., 2016a, 2016b; Kittel et al., 2013; Little and Wagner, 1996; Ropital and Chauvin, 2010).

Dans le cas de la biocorrosion, différents types de bactéries peuvent être impliquées comme les bactéries ferro-, sulfato-, CO_2^- et magano-réductrices et les bactéries sulfato-oxydantes. Les bactéries sulfato-réductrices sont de loin celles les plus étudiées (Brunner and Bernasconi, 2005; Marietou et al., 2018; Rabus et al., 2013; Stipanicev et al., 2013). Elles sont à l'origine de la formation de sulfures métalliques à la surface des matériaux. La formation de sulfures métalliques est un problème important pour les industries, puisqu'elle peut modifier les

processus de corrosion, comme par exemple entrainer des phénomènes de corrosion galvanique, accélérant les cinétiques de corrosion (Beech and Cheung, 1995; Hamilton, 2003; Lewandowski et al., 1997; Videla, 2000; Wikieł et al., 2014). Au contraire, la formation d'une couche de sulfure de fer homogène peut limiter dans certains cas les phénomènes de corrosion (Hamilton, 2003; Kvarekval et al., 2003).

Les bactéries sulfato-(ou thiosulfato)-réductrices ont une respiration anaérobie conduisant à la réduction des (thio)sulfates en ions hydrogénosulfures HS^- ou en gaz H_2S (Brunner and Bernasconi, 2005; Marietou et al., 2018; Rabus et al., 2013; Stipanicev et al., 2013). Ces substances issues de l'activité bactérienne peuvent donc engendrer la corrosion de matériaux, et principalement la formation de sulfures métalliques.

En même temps, la formation de sulfures métalliques peut provenir de réactions purement abiotiques, comme lors de la réaction de gaz H_2S corrosif issu des bruts de pétrole sur les matériaux métalliques (Iofa et al., 1964; Shoesmith, 1980).

On distinguera deux origines à la formation de sulfures métalliques. La première étant une origine **abiotique**, c'est-à-dire sans l'implication de micro-organismes dans les processus de corrosion, et la seconde est l'origine **biotique**, caractéristique de l'implication de bactéries dans les processus de corrosion.

Quelle que soit l'origine, abiotique ou biotique, les phases de sulfures de fer principalement retrouvées sont la mackinawite nanocristalline FeS_{1-x} , la mackinawite cristalline, la mackinawite partiellement oxydée en Fe(III), la greigite Fe_3S_4 , la troïlite FeS ou encore la pyrite FeS_2 (Rickard and Luther, 2007).

Afin d'anticiper la formation de sulfures de fer ou de limiter leur propagation, il est donc nécessaire d'identifier leur origine et de comprendre les mécanismes de corrosion à l'origine de leur formation. Dans ces conditions, le développement d'une méthodologie permettant d'identifier l'origine, abiotique ou biotique, des sulfures de fer formés est nécessaire.

Il a été montré que durant la respiration anaérobie des BSR, conduisant à la réduction de sulfates en sulfures, celles-ci consomment préférentiellement l'isotope ^{32}S des sulfates. Cela serait lié au fait que les liaisons avec ^{32}S sont plus faibles que celles avec ^{34}S (Hoefs, 2009). Les sulfures,

produits de l'activité bactérienne, sont donc enrichis en ^{32}S , et leur action sur un matériau conduirait à la formation de sulfures métalliques, eux-mêmes enrichis en ^{32}S .

Ainsi, l'étude de la composition isotopique du soufre des sulfures métalliques permettrait l'identification de l'origine de ces produits de corrosion.

De nombreuses études ont mis en évidence la pertinence de l'utilisation de la composition isotopique du soufre pour l'identification de l'origine de produits de corrosion, notamment dans les cas d'études géologiques, cosmochimiques ou encore pétrochimiques (Baroni, 2006; Buhn et al., 2012; Druhan et al., 2008; Field et al., 2005; Grousset, 2017; Stephan, 2001; Thode et al., 1961). Dans la plupart des cas, les compositions isotopiques des sulfures et des sulfates sont déterminées par Isotope Ratio Mass Spectrometry IRMS, technique destructive permettant l'accès à une composition isotopique moyenne. Les deux types d'échantillon principalement étudiés sont les échantillons provenant de conditions de corrosion réelles (Aharon and Fu, 2000; Bouttemy et al., 2018; Grousset, 2017; Kendall and Caldwell, 1998; Sim et al., 2011; Thode et al., 1961) ou provenant d'expériences de laboratoire (Canfield, 2001; Canfield et al., 2006; Grousset, 2017).

Ce projet de recherche a pour but de développer une méthodologie analytique reposant sur la spectrométrie ToF-SIMS (Time of Flight-Secondary Ions Mass Spectrometry) et permettant l'identification de l'origine, abiotique ou biotique, de produits de corrosion tels que les sulfures métalliques.

Après un état de l'art sur le sujet, ce manuscrit se décompose en 3 chapitres, comme illustré par la figure suivante (Figure 0-1). Le premier porte sur le développement de la méthodologie analytique, notamment le choix de la méthode d'analyse ToF-SIMS, la nécessité d'une mise en place d'une méthode de décomposition développée à l'aide du logiciel CasaXPS et les conditions dans lesquelles a été utilisée cette méthodologie.

Le Chapitre 2 se divise en deux parties. La première porte sur la préparation des échantillons, l'analyse, le traitement des données et l'interprétation des résultats obtenus sur des sulfures de fer de référence abiotiques et biotiques formés dans des conditions aqueuses à température ambiante. La seconde partie présente la préparation des échantillons, l'analyse et les résultats obtenus sur des sulfures de fer de référence abiotiques et biotiques formés dans des conditions gazeuses à haute température (150°C et 300°C).

Le Chapitre 3 correspond à une étude sur les sulfures d'argent afin d'identifier les principaux facteurs influençant le fractionnement isotopique. Les résultats de ce travail seront confrontés à ceux obtenus sur les sulfures de fer afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu. Ainsi, la première partie de ce chapitre présente la préparation des sulfures d'argent après différents temps de sulfuration à 150°C, l'analyse et les résultats obtenus, en extrême surface et en profondeur, sur ces sulfures d'argent afin d'évaluer l'effet du temps d'exposition sur le fractionnement isotopique et l'évolution du fractionnement isotopique au sein d'une couche de sulfure d'argent. La seconde partie porte sur la préparation de sulfures d'argent à différentes températures afin d'évaluer l'influence de la température sur le fractionnement isotopique lors de réactions de sulfuration abiotiques.

La dernière partie porte sur des discussions globales et amène une conclusion générale à ce manuscrit.

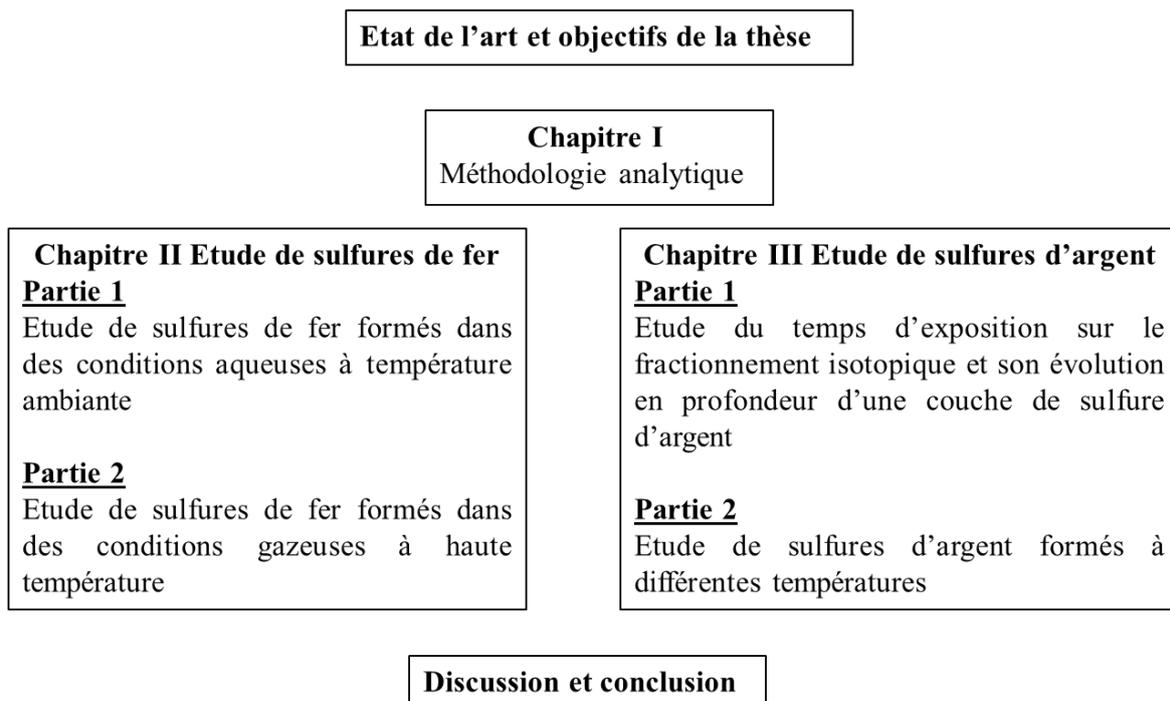


Figure 0-1: Structure du manuscrit

Etat de l'art

L'état de l'art s'articule autour de trois parties : la corrosion abiotique du fer et de l'argent, la biocorrosion et l'isotopie.

La corrosion abiotique du fer et de l'argent

La corrosion du fer

Corrosion du fer en milieu aqueux

De manière générale, la corrosion du fer comporte deux réactions électrochimiques : une réaction anodique ou d'oxydation du fer qui s'écrit :



Et une réaction cathodique ou de réduction. Dans des conditions aérobies (en présence d'oxygène), c'est la réduction du dioxygène qui se produit :



Et/ou



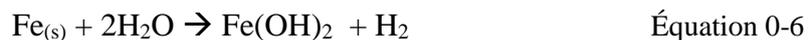
En conditions anaérobies (absence d'oxygène), c'est la réaction de réduction de l'eau et/ou des protons qui aura lieu :



Et/ou



Dans le cas de conditions anaérobies, il est donc possible d'écrire la réaction globale de corrosion suivante :



Il est également possible de noter que lors de la production d'ions Fe^{2+} cela induit également la production d'ions OH^- , conduisant à la formation d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer à la surface du métal.

Bien souvent, en milieu aqueux, le potentiel électrochimique d'un métal dépend de la concentration en H^+ , c'est-à-dire du pH. Cette dépendance est représentée à travers des diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pourbaix. Ils permettent d'anticiper la stabilité thermodynamique des espèces chimiques. La Figure 0-2 présente le diagramme de potentiel-pH du système Fe-H₂O à 25°C issu des travaux de Chivot (Chivot, 2004), en considérant que les seuls produits de corrosion sont la magnétite Fe₃O₄ (oxyde de fer) et la goéthite α -FeOOH (oxyhydroxyde de fer).

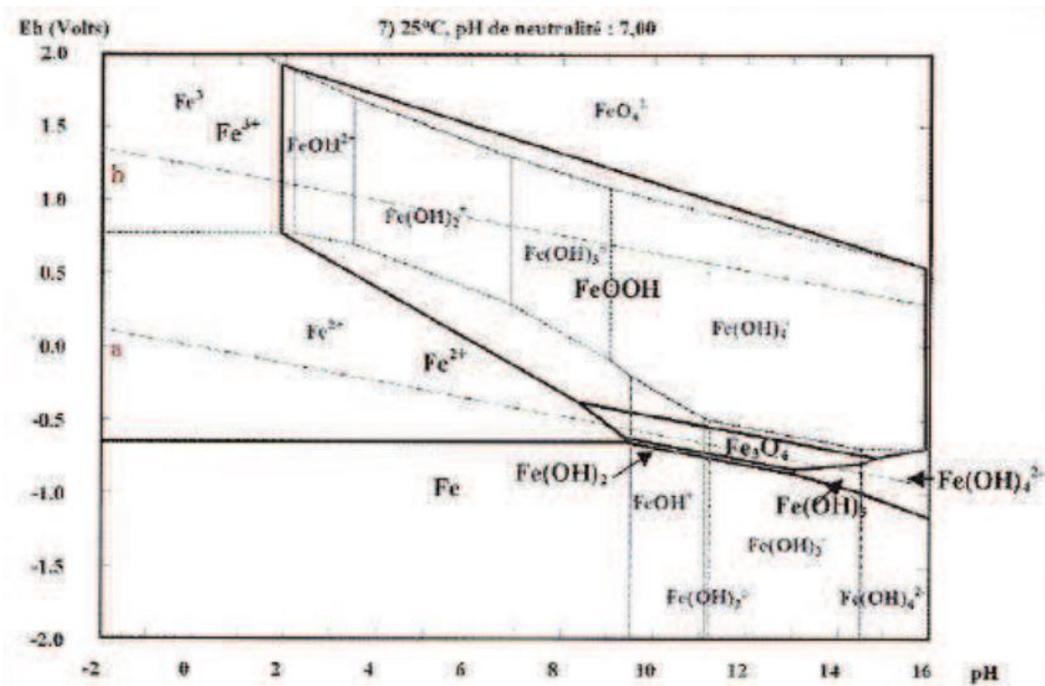


Figure 0-2: Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-H₂O à 25°C avec 10⁻⁶ mol.L⁻¹ de fer en solution (Chivot, 2004).

Le diagramme permet de mettre en évidence plusieurs domaines :

- Un domaine d'immunité où le fer métallique (Fe) est thermodynamique stable
- Des domaines de corrosion où les formes oxydées stables du métal sont des espèces dissoutes comme Fe²⁺, Fe³⁺.
- Des domaines de corrosion (possible passivation) où les espèces oxydées stables sont solides tels que Fe₃O₄ et α -FeOOH.

Bien que ces diagrammes apportent une information sur la stabilité thermodynamique, ils ne donnent aucune information quant à la vitesse de réaction de corrosion.

Corrosion du fer en milieu aqueux et sulfuré

Différents facteurs environnementaux tels que le type et la concentration d'espèces solubles dans le milieu sont susceptibles d'influencer les réactions électrochimiques se produisant. Ainsi, la présence de H_2S dissous dans le milieu peut engendrer la réaction des espèces sulfurées avec les ions ferreux et conduire à la formation de produits de corrosion, tels que les sulfures de fer.

Ces produits de corrosion peuvent former une couche homogène et protectrice (Hamilton, 2003; Kvarekval et al., 2003), mais également une couche hétérogène reconnue comme bien moins protectrice (Beech and Cheung, 1995; Hamilton, 2003; Lewandowskiy et al., 1997; Videla, 2000; Wikieł et al., 2014).

La présence locale de ces sulfures de fer est largement retrouvée sur de nombreux types d'échantillons tels que sur des échantillons archéologiques (Grousset et al., 2016a; Rémazeilles et al., 2009; Saheb et al., 2010), des échantillons d'acier corrodés en laboratoire (Chautard, 2013; El Mendili et al., 2014), des canalisations de gaz naturel (Iofa et al., 1964; Li et al., 2000; Shoesmith, 1980) ou des échantillons d'acier corrodés dans des conditions environnementales naturelles (Romaine, 2015).

L'étude de la vitesse de corrosion dans un milieu contenant H_2S montre une augmentation de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration en H_2S (Greco and Wright, 1962; Martin and Annand, 1981; Smith and Joosten, 2006).

Le soufre S(-II) existe majoritairement sous la forme de $H_2S_{(aq)}$ et HS^- et minoritairement S^{2-} (Rickard and Luther, 2007).

Différents types de sulfures de fer avec des compositions et une cristallographie différente peuvent se former à l'issue de la réaction entre le fer et le soufre (Bourdoiseau, 2011; Lennie and Vaughan, 1996; Rickard and Luther, 2007). Rickard et Luther (Rickard and Luther, 2007) ont établi une liste de différents types de sulfures de fer formés et leurs caractéristiques (Figure 0-3).

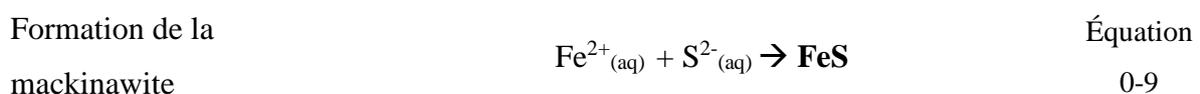
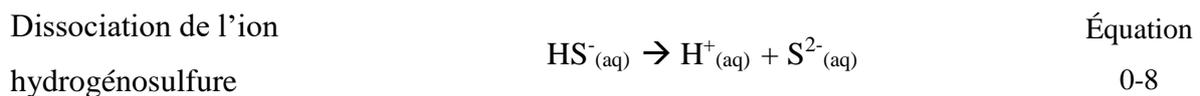
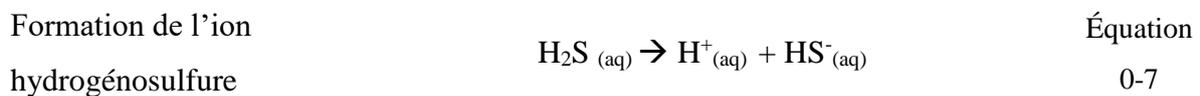
material	composition	structure	properties	natural abundance
mackinawite	FeS _m	tetragonal <i>P4/nmm</i>	metastable material that is the major constituent of the FeS precipitated from aqueous solutions	widespread mineral in low-temperature aqueous environments
cubic FeS	FeS _c	cubic <i>F$\bar{4}3m$</i>	highly unstable phase formed before FeS _m	not found naturally
troilite	FeS _t	hexagonal <i>P$\bar{6}2c$</i>	stoichiometric end member of the Fe _{1-x} S group	mainly found in meteorites
pyrrhotite	Fe _{1-x} S	monoclinic, for example, <i>A2/a</i> ; hexagonal <i>P6/mmc</i>	nonstoichiometric stable group where $x > 0.2$; monoclinic form is approximately Fe ₇ S ₈ ; hexagonal form is approximately Fe ₁₀ S ₁₁	most abundant iron sulfides in the Earth and solar system; rare in marine systems
smythite	Fe ₉ S _{11s}	hexagonal <i>R3m</i>	metastable phase related to the Fe _{1-x} S group	rare mineral mainly found in hydrothermal systems usually associated with carbonates
greigite	Fe ₃ S _{4g}	cubic <i>Fd3m</i>	metastable Fe ^{II} Fe ^{III} sulfide; the thiospinel of iron	fairly widespread mineral particularly associated with fresh water systems
pyrite	FeS _{2p}	cubic <i>Pa3</i>	stable iron(II) disulfide known as "fool's gold"	the most abundant mineral on the Earth's surface
marcasite	FeS _{2m}	orthorhombic <i>Pnmm</i>	metastable iron(II) disulfide	locally common mineral in hydrothermal systems and in sedimentary rocks

Figure 0-3: Les différents types de sulfure de fer et leurs caractéristiques (Rickard and Luther, 2007)

Les sulfures de fer majoritairement retrouvés comme produits de corrosion sont la mackinawite, la greigite et la pyrite.

Mackinawite :

La mackinawite est un sulfure de fer de type FeS et de structure tétragonale (Berner, 1962). La réaction principale de formation de la mackinawite est la réaction entre les ions ferreux et les ions sulfures. Dans la littérature (Benning et al., 2000; Bourdoiseau et al., 2008; Harmandas and Koutsoukos, 1996; Rickard and Luther, 2007; Wikjord et al., 1980), différents mécanismes de formation sont proposés et le mécanisme généralement admis, se déroulant en phase aqueuse, est le suivant :

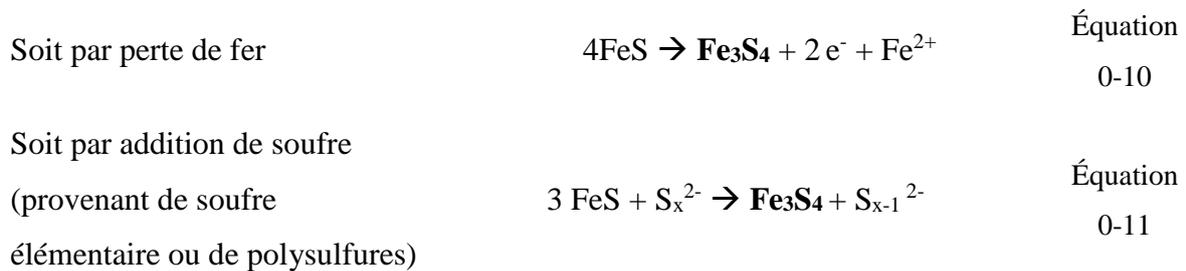


La mackinawite, étant sensible à l'oxygène, s'oxyde facilement en mackinawite partiellement oxydée (Bourdoiseau et al., 2008; Rémazeilles et al., 2010).

Greigite :

La greigite a été synthétisé par Yamaguchi et Katsurai avant même que ce matériau ne soit identifié dans la nature (Yamaguchi and Katsurai, 1960). La formation de la greigite, de formule Fe₃S₄ ou encore Fe^{II}Fe^{III}₂S₄, est produite par oxydation de la mackinawite et nécessite l'oxydation des deux tiers du fer (II) en fer (III) (i.e. lorsque la proportion d'ions Fe³⁺ a atteint 67%), tandis que le soufre n'est pas oxydé (Benning et al., 2000; Bourdoiseau, 2011; Boursiquot et al., 2001; Rémazeilles et al., 2010). Toutes les synthèses de greigite montrent la nécessité de mackinawite comme précurseur pour engendrer sa formation (Rickard and Luther, 2007).

Le mécanisme communément admis pour la formation de la greigite est le suivant (Hunger and Benning, 2007):



La réaction de formation de greigite est favorisée à des températures de 70°C (Rickard and Luther, 2007) et à des pH acides (Yamaguchi and Wada, 1972), où les protons jouent le rôle d'oxydants.

Pyrite :

La pyrite est un disulfure de fer de type FeS₂ et de structure cubique type NaCl. La nucléation de la pyrite est limitée cinétiquement du fait d'une barrière d'énergie élevée (Rickard and Luther, 2007; Schoonen and Barnes, 1991). La présence de différents précurseurs tels que la greigite et/ou la mackinawite, comme montré par de nombreuses études (Benning et al., 2000; Berner, 1970; Canfield et al., 1992), permet d'abaisser cette barrière d'énergie et de rendre la cinétique de formation possible.

Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de pyrite à partir de différents types de sulfures.

D'après Rickard et Luther (Rickard and Luther, 2007, 1997), un des chemins réactionnels proposé est un processus de dissolution-précipitation. La formation de pyrite se produit à partir de la dissolution de la mackinawite ou de greigite.

Dissolution de la mackinawite	$\text{FeS}_{(\text{mackinawite})} \rightarrow \text{FeS}_{(\text{aq})}$	Équation 0-12
Formation d'un intermédiaire	$\text{FeS}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} \rightarrow \{\text{FeS} \rightarrow \text{SH}_2\}$	Équation 0-13
	$\{\text{FeS} \rightarrow \text{SH}_2\} \rightarrow \{\text{FeS}_2 \cdot \text{H}_2 \text{ (occlusion)}\}$	Équation 0-14
Formation de la pyrite	$\{\text{FeS}_2 \cdot \text{H}_2 \text{ (occlusion)}\} \rightarrow \mathbf{FeS_2}_{(s)} + \text{H}_2_{(g)}$	Équation 0-15

Un autre chemin réactionnel proposé renvoie à l'utilisation de mackinawite et de greigite comme précurseurs à l'état solide. Sweeney et Kaplan (Sweeney and Kaplan, 1973) ont proposé un chemin réactionnel en phase solide de la mackinawite avec du soufre élémentaire S^0 conduisant à la formation de framboïdes de pyrite, par la formation intermédiaire de greigite. Ce processus se fait rapidement à de hautes températures, mais apparait plus lent à température ambiante.

Wilkin et Barnes (Wilkin and Barnes, 1996) ont redéfini le rôle de la greigite en attribuant la forme framboïdale à la présence d'agrégats de microcristaux de greigite. Ils ont proposé le mécanisme suivant :

Formation de greigite	$3\text{FeS}_{(\text{mackinawite})} + \text{HS}_{(\text{aq})}^- + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}_3\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Équation 0-16
	$4\text{FeS}_{(\text{mackinawite})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}_3\text{S}_4 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	Équation 0-17

Soit par

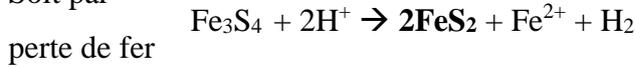


soufre

Équation

0-18

Soit par



Équation

0-19

La figure suivante présente le diagramme potentiel – pH du système Fe-S-H₂O à 25°C et permet l'identification de phases thermodynamiquement stables. Les produits de corrosion considérés, ici, sont la pyrite FeS₂ et la troïlite FeS. Notons également que bien que la troïlite ait été considérée dans ce diagramme, un diagramme similaire peut être considéré avec la mackinawite de formule FeS dont l'enthalpie libre de formation est proche de celle de la troïlite (Benning et al., 2000; Rickard and Luther, 2007).

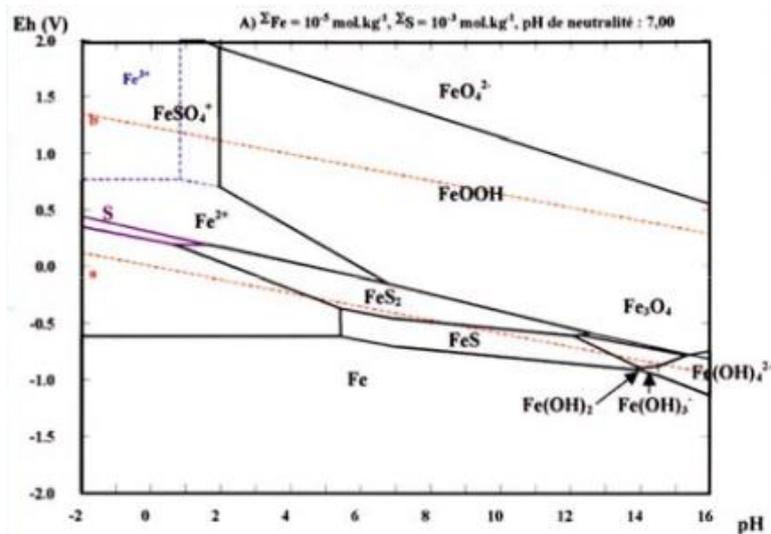


Figure 0-4: Diagramme de Pourbaix du système Fe-S-H₂O à 25°C avec 10⁻⁶ mol/L de fer et 10⁻³ mol/L de soufre (Chivot, 2004)

Le diagramme potentiel-pH du système Fe-S-H₂O présente plusieurs domaines :

- Un domaine d'immunité où le fer métallique est thermodynamiquement stable
- Des domaines de corrosion où les espèces stables dissoutes sont Fe²⁺, Fe³⁺, FeSO₄⁺, ...
- Des domaines de corrosion où les espèces solides stables sont FeS, FeS₂ ; Fe₃O₄, FeOOH, ...

La partie suivante présente la corrosion abiotique de l'argent. En effet, ce matériau a été choisi comme système d'étude pour évaluer l'impact de différents facteurs, qui seront expliqués par la suite.

La corrosion de l'argent

La corrosion de l'argent est un phénomène largement étudié du fait de son usage comme en microélectronique, dans les vitrages à basse émissivité ou les miroirs spatiaux.

L'argent, considéré comme un métal noble, est stable à l'air et dans l'eau, en l'absence d'espèces oxydantes (Collongues et al., 1957).

Malgré sa grande stabilité, l'argent reste victime de la corrosion atmosphérique. Lorsque l'argent se corrode, la surface métallique devient moins brillante et on parle de « ternissement », phénomène largement étudié (Franey et al., 1985; Graedel, 1992; Kleber et al., 2008, 2007; Li, 2012; Li et al., 2012; Limam, 2016; Limam et al., 2018a, 2018b; Pope et al., 1968).

Différentes conditions environnementales vont influencer la corrosion atmosphérique. De nombreux travaux ont mis en évidence l'impact de polluants atmosphériques tels que SO₂ ou H₂S, et de l'humidité sur les mécanismes de corrosion atmosphérique de l'argent.

Il a été montré que l'argent était extrêmement sensible aux espèces soufrées (Hallett et al., 2003; Rice et al., 1980). En effet de très faibles concentrations de soufre engendrent aisément la sulfuration de l'argent et conduisent à la formation de sulfures d'argent, produits de corrosion noirs (Bennett et al., 1969).

Il a également été montré que la présence d'humidité accélèrait les cinétiques de corrosion, ce qui signifie qu'une corrosion en milieu aqueux ou en atmosphère humide sera plus virulente qu'une corrosion en atmosphère gazeuse sèche (Bennett et al., 1969; Graedel, 1992; Kleber et al., 2007; Pope et al., 1968; Rice et al., 1981).

La présence d'oxydes et de sulfates d'argent à la surface de substrats métalliques est, quant à elle, rare (Bennett et al., 1969; Campbell and Thomas, 1939; Czanderna, 1964; Graedel, 1992; Rice et al., 1981). En effet, une des particularités de l'argent, contrairement à beaucoup de métaux, est qu'il ne forme pas d'oxyde à température et pression ambiantes. A l'atmosphère, au maximum, une monocouche d'oxygène peut être adsorbée à la surface d'un substrat d'argent métallique (Czanderna, 1964).

La formation des produits de corrosion peut être due à la réaction des ions Ag⁺ avec les ions HS⁻ comme le montre le digramme potentiel-pH suivant de Ag-S-H₂O à 25°C (Figure 0-5), ou

avec du gaz H₂S. Comme le présente la Figure 0-6, la réaction impliquée est la suivante et caractérise l'adsorption d'HS⁻ à la surface de l'argent (Birss and Wright, 1981; Hatchett et al., 1996; Li et al., 2012; Shimizu et al., 1981):

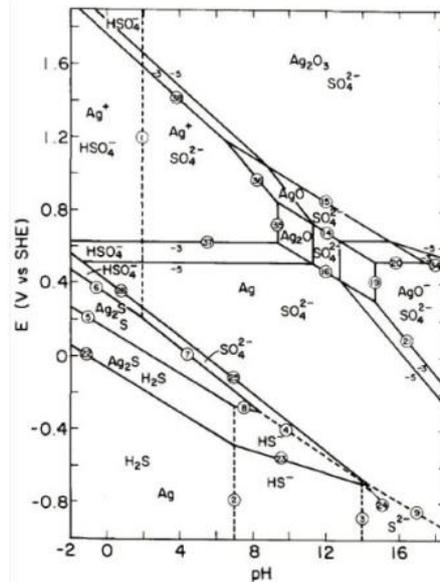


Figure 0-5: Diagramme potentiel-pH du système Ag-S-H₂O à 25°C, à 1 atm et à différentes concentrations d'argent (10⁻³ et 10⁻⁵ mol.L⁻¹). La concentration totale du soufre dissous est de 1,0 mol.L⁻¹ (Warren et al., 1984)

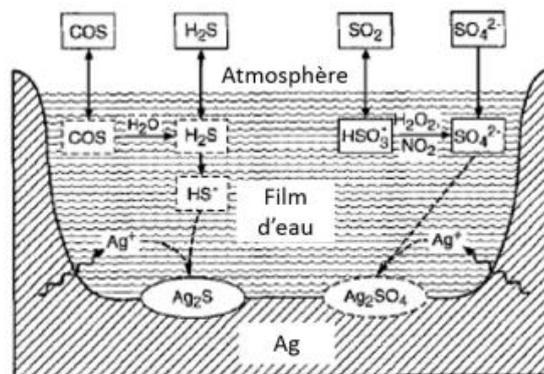


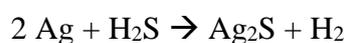
Figure 0-6: Schéma des processus impliqués dans la corrosion atmosphérique de l'argent illustré par Graedel (Graedel, 1992)

Lors de la participation du gaz H₂S, on parlera de corrosion atmosphérique. Un point important à noter est que, si l'humidité est importante, la réaction se produisant peut devenir une réaction de type électrochimique avec la dissolution du gaz H₂S en ions HS⁻.

Enfin, la sulfuration de l'argent est reconnue comme étant un phénomène thermiquement actif, comme en attestent de nombreux travaux (Kasukabe, 1983; Lee et al., 2001; Warde et al., 1975; Yang et al., 2007).

Mécanismes de formation des sulfures d'argent

La formation de sulfures d'argent reste un sujet controversé. En effet, il n'est pas clair si le sulfure d'argent se forme directement selon la réaction suivante :



Équation
0-20

Ou s'il se forme selon la réaction suivante impliquant du dioxygène de l'air :



Équation
0-21

En milieu aqueux, la réaction peut se faire entre les ions HS⁻ et Ag⁺, après dissolution du métal et conduire à formation de sulfure d'argent.

La réaction peut également avoir lieu à la surface entre les ions HS⁻ et l'argent métallique Ag. Ainsi, la première étape est l'adsorption des ions HS⁻ à la surface pour former AgSH_{adsorbé}.

Types de sulfures d'argent formés

Les différents types de sulfures d'argent formés sont : l'acanthite β-Ag₂S (monoclinique) et l'argentite α-Ag₂S (cubique à faces centrées). La température de transition entre ces deux polymorphes est aux alentours de 177°C (Kracek, 1946).

Les morphologies des sulfures d'argent sont extrêmement variées : monticules (Bennett et al., 1969; Fischmeister and Drott, 1959), whiskers (Chudnovsky, 2002; Kasukabe, 1983; Sease et al., 1997), aiguilles (Fischmeister and Drott, 1959), dendrites (Corbella et al., 2007; Kasukabe, 1983; Minzari et al., 2011; Yang et al., 2006). Ces différentes morphologies proviendraient de différents stades de croissance et ont un impact sur la cinétique de la croissance de la couche

de sulfure d'argent. En effet, dans le cas d'une sulfuration de l'argent en présence d'humidité et de H_2S gazeux à température ambiante, Fischmeister et Drott (Fischmeister and Drott, 1959) ont montré que la première étape était la formation de monticules suivie par l'apparition d'aiguilles. Ces aiguilles constituent des « chemins » de diffusion rapides, ce qui se traduit par l'augmentation de la cinétique de croissance. Enfin, la vitesse de l'évolution de la sulfuration diminue.

Les défauts de l'argent métallique tels que les trous (Phillips, 1962), les défauts d'empilement (Phillips, 1962), les impuretés (Pope and Moss, 1965) ou encore la présence de joints de grain (Cao and Elsayed-Ali, 2009) sont des sites favorables à la sulfuration. Cela explique donc que le sulfure d'argent croît sous la forme de monticules ou d'îlots dispersés sur la surface de l'argent.

Aussi bien dans le cas de la corrosion aqueuse que dans celui de la corrosion atmosphérique, il est généralement admis que le mécanisme de corrosion de l'argent se produit en plusieurs étapes. La croissance de la couche de sulfure d'argent se fait par diffusion des cations Ag^+ du fait de leur grande mobilité et de la faible mobilité du soufre dans Ag_2S (Hebb, 1952; Peschanski, 1950) et la sulfuration a lieu par adsorption du soufre sur la surface (Figure 0-7) (Kasukabe, 1983). La diffusion se fait par la diffusion de cations Ag^+ principalement en position interstitielle (Allen and Moore, 1959; Wagner, 1953).

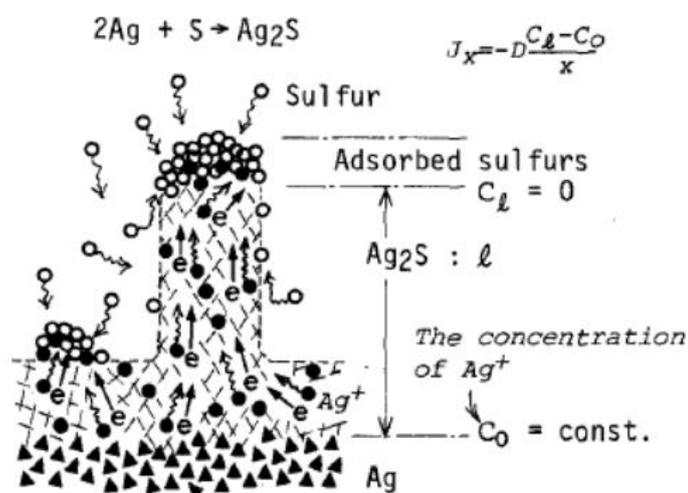


Figure 0-7: Schéma du mécanisme de formation de whisker par Kasukabe (Kasukabe, 1983)

La biocorrosion

Les micro-organismes

Comme illustrée par la Figure 0-8, les micro-organismes peuvent être classés en trois catégories : les bactéries, les archées et les eucaryotes (Woese, 1996). Ils sont définis comme étant des êtres vivants microscopiques. Au cours de notre travail, nous nous sommes concentrés sur les bactéries, responsables de la formation de sulfures métalliques.

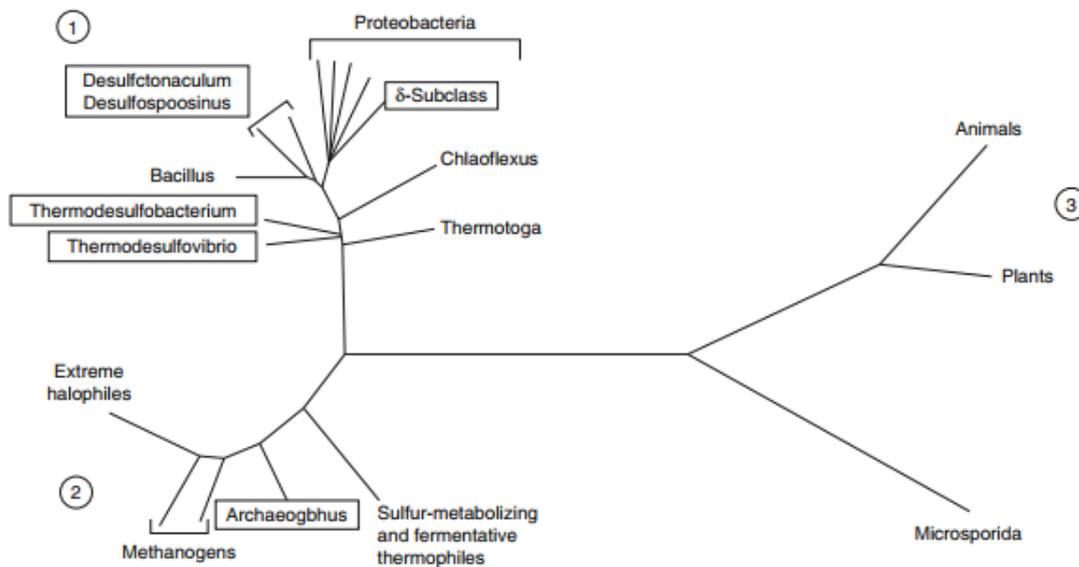


Figure 0-8 : Schéma des trois catégories de micro-organismes pouvant exister : (1) les bactéries, (2) les archées et (3) les eucaryotes (Rabus et al., 2013)

Les bactéries sont d'une longueur comprise entre 0,5 et 10 μm (Thierry and Sand, 2011). Deux formes sont majoritairement retrouvées : les coques de forme approximativement sphériques et les bacilles en forme de bâtonnets (Dupont-Moral, 2005). Certaines bactéries ont une forme intermédiaire, appelée coccobacille.

Constitution de la bactérie

Le milieu interne d'une cellule bactérienne est le cytoplasme, composé de gel colloïdal et de protéines. Il renferme le matériel génétique (ADN, ARN) et les enzymes nécessaires aux processus métaboliques (Dupont-Moral, 2005). La membrane cytoplasmique, bicouche phospholipidique, est la frontière entre le milieu intracellulaire (cytoplasme) et le milieu

extracellulaire (environnement). Les protéines contenues dans cette membrane sont le siège de réactions métaboliques, notamment la respiration et permettent l'entrée et la sortie de molécules, par exemple des ions sulfates (Dupont-Moral, 2005).

Cet ensemble (cytoplasme et membrane cytoplasmique) forme un cytosquelette, responsable de la morphologie des bactéries (Jones et al., 2001).

Selon la structure de la membrane cytoplasmique, on distinguera les bactéries à Gram positif des bactéries à Gram négatif, dont la paroi cellulaire est plus complexe que celles à Gram positif (Gram, 1884).

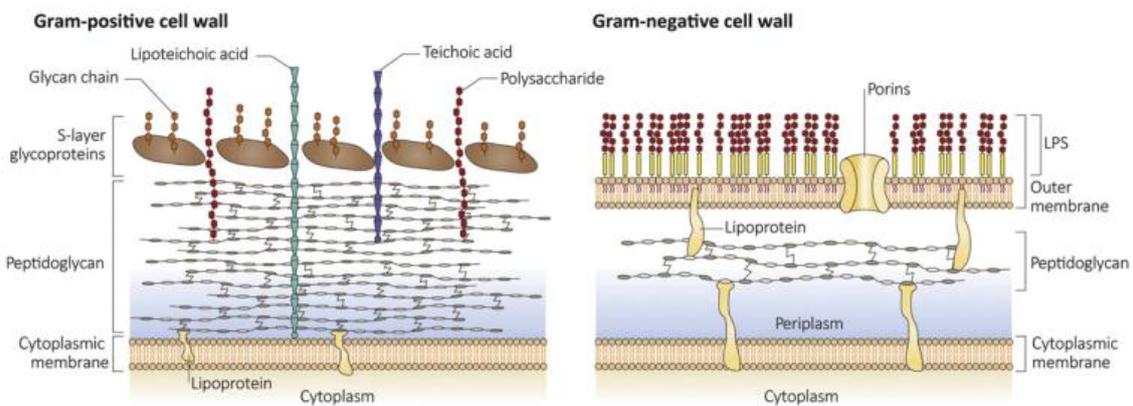


Figure 0-9: Schéma d'enveloppes cellulaires de cellules bactériennes de type Gram positif et Gram négatif (Depelteau et al., 2019)

Métabolisme bactérien

Lors du métabolisme bactérien, il y a des réactions chimiques qui conduisent à la synthèse de molécules (assimilation) et consomment de l'énergie (anabolisme) ou à la dégradation de molécules (dissimilation) qui produisent de l'énergie (catabolisme) (Rabus et al., 2013).

Les bactéries ont besoin d'eau, de substances nutritives (nutriments) pour leur croissance, entretien et division cellulaire. Ces nutriments doivent fournir en particulier les éléments chimiques suivants : C, H, N, O, S et P. Pour se développer, elles ont également besoin de sels minéraux (Ca, Fe, K et Mg) et de traces de métaux (Co, Cu, Mn, Mo, Ni et Zn).

L'adénosine triphosphate (ATP), synthétisée à partir d'une source d'énergie et d'un donneur d'électrons, permet le stockage de l'énergie nécessaire à la synthèse de molécules. La respiration implique plusieurs transferts électroniques.

On distinguera les bactéries aérobies qui ne se développent qu'en présence de dioxygène et qui utilisent comme accepteur terminal d'électron le dioxygène (O_2) des bactéries anaérobies qui sont incapables de se développer en présence de dioxygène. Dans le cas de bactéries anaérobies, l'accepteur terminal peut être NO_3^- pour des bactéries dénitrifiantes, SO_4^{2-} pour des bactéries sulfato-réductrices, ou encore Fe^{3+} pour des bactéries ferri-réductrices.

Multiplication et croissance bactérienne

La bactérie suit un mode de division cellulaire simple : la cellule mère suit une scission binaire, conduisant à la formation de deux cellules filles strictement identiques à la cellule mère (Dupont-Moral, 2005).

Pour chaque souche bactérienne, on distingue plusieurs étapes lors de la croissance d'une bactérie (Bourat, 1992) :

- La phase de latence : phase durant laquelle le taux de croissance est nul.
- La phase d'accélération de croissance : phase durant laquelle il y a une augmentation de la vitesse de croissance.
- La phase de croissance exponentielle : le taux de croissance atteint un maximum.
- La phase de ralentissement : la croissance ralentit. Les nutriments s'épuisent et les déchets bactériens s'accumulent. Le phénomène d'autolyse commence : les bactéries s'autodétruisent.
- La phase stationnaire : le taux de bactéries qui se multiplient est égal au taux de bactéries qui s'autodétruisent.
- La phase de déclin : taux de croissance négatif. L'épuisement des nutriments est total. Le phénomène de lyse a lieu.

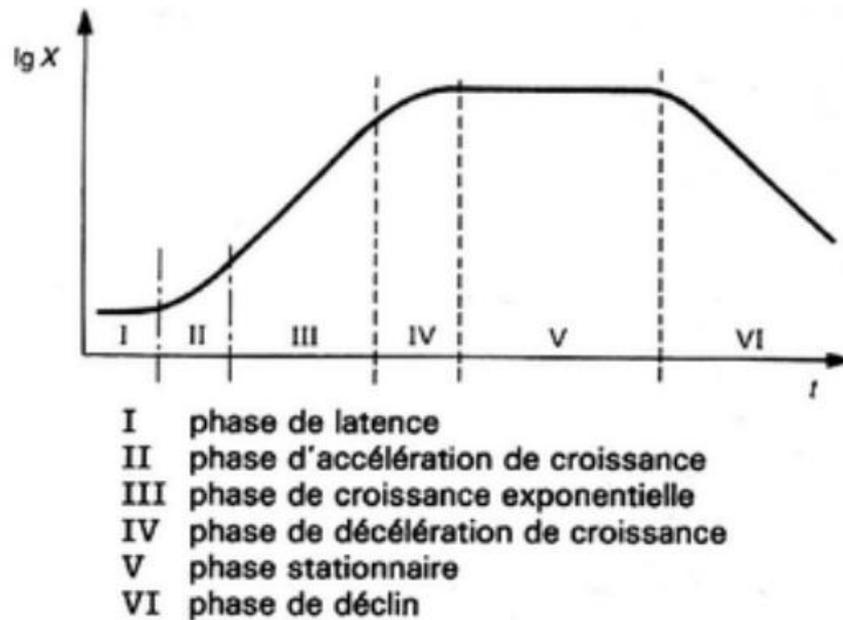


Figure 0-10: Les différentes phases de la croissance bactérienne en fonction du temps (Bourat, 1992)

Formation de biofilm

On distinguera deux modes de vie des bactéries : les bactéries planctoniques, c'est-à-dire qu'elles flottent librement dans leur environnement, et les bactéries sessiles, c'est-à-dire qu'elles se fixent sur une surface.

Cette adhésion conduit à la formation d'un biofilm, caractérisé par un amas de bactéries dans une matrice très hydratée de substances polymériques extracellulaires, appelés EPS (Costerton et al., 1995; Flemming et al., 2016; Flemming and Wingender, 2010).

Le biofilm, composé de plusieurs espèces de bactéries et autres organismes, est omniprésent et cause de nombreux problèmes sanitaires, de biofouling, et de bio-corrosion (Cote et al., 2014; Donlan and Costerton, 2002; Flemming et al., 2016; Kulakov et al., 2002; Lors et al., 2017).

Différentes étapes interviennent lors de la formation d'un biofilm (Figure 0-11) (Costerton et al., 1995; Donlan and Costerton, 2002; Monroe, 2007; Petrova and Sauer, 2016; Sauer et al., 2002).

Dans un premier temps, les bactéries se déplacent vers la surface soit grâce à leurs flagelles si elles en disposent, filaments de 15 à 20 μm de longueur (Flemming and Wingender, 2010), soit par mouvement du fluide. L'adhésion de celles-ci sur la surface est une étape réversible et est

le résultat d'interactions faibles bactérie/surface (forces électrostatiques, forces de Van der Waals, interactions acide-base de Lewis) (Dagbert, 2009).

Dans un second temps, les interactions deviennent fortes entre la bactérie et la surface grâce à la production d'EPS, et l'adhésion devient irréversible (Dagbert, 2009).

Par la suite, il y a une multiplication des bactéries adhérentes lors de l'étape de maturation, et celles-ci forment des microcolonies (Dagbert, 2009).

Finalement, les bactéries peuvent s'échapper du biofilm et coloniser une autre surface (Petrova and Sauer, 2016).

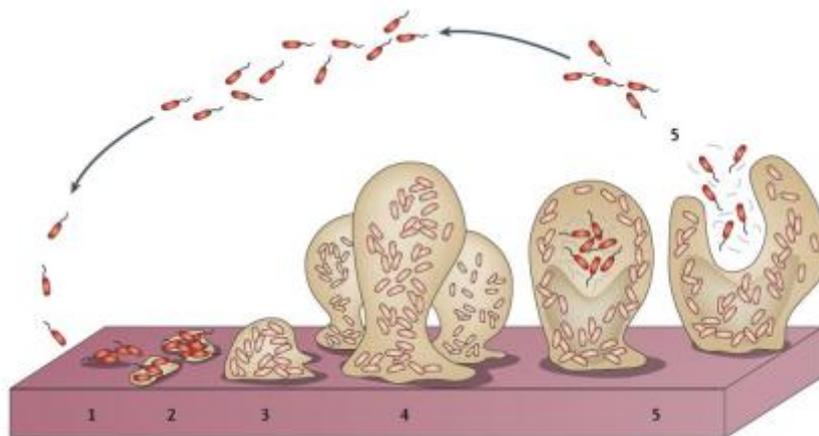


Figure 0-11: Schéma des différentes étapes de formation du biofilm (Lappin-Scott et al., 2014)

Biocorrosion

Il est important de préciser que la biocorrosion n'est pas une nouvelle forme de corrosion. La biocorrosion se définit comme étant la biodétérioration de matériaux métalliques, polymères, bétons, pierres, verres. La biocorrosion est l'ensemble des interactions entre les micro-organismes, le matériau et l'environnement conduisant à l'initiation ou l'accélération de la corrosion. Les interactions dépendent en majeure partie du matériau, des conditions environnementales (pH, température, ...) et des micro-organismes impliqués.

En effet, la présence d'un biofilm peut conduire à la dégradation des matériaux et de leurs propriétés (colmatage des canalisations, perte de propriétés optiques, ...) (Beech, 2004; Beech and Sunner, 2004). On rencontre ce phénomène de corrosion dans de nombreux secteurs industriels (Enning and Garrelfs, 2014; Grousset et al., 2016a, 2016b; Kittel et al., 2013; Little and Wagner, 1996; Ropital and Chauvin, 2010). On estime le coût de la biocorrosion à 20% de l'ensemble de la corrosion (Heitz et al., 1996).

Bien que la biocorrosion puisse conduire à une corrosion généralisée, on observe majoritairement une corrosion localisée du fait de l'hétérogénéité du biofilm telle qu'une corrosion par aération différentielle (présence de zones plus anaérobies que d'autres engendrant la formation d'une pile) (Little and Ray, 2002), corrosion par effet de caverne (modification locale de la composition du milieu) (Landolt, 1993), pile de concentrations d'ions (gradients de concentration des ions produits par le métabolisme bactérien) (Beech, 2004) ou encore acidification locale du milieu (modification locale du pH) (Campaigolle, 1996). De nombreux métaux sont touchés tels que le fer, les aciers au carbone, les aciers galvanisés, ...

Bien que de nombreux micro-organismes soient à l'origine de ce phénomène tels que les bactéries sulfo-oxydantes, les bactéries ferro-oxydantes, les bactéries ferri-réductrices, (Beech and Gaylarde, 1999; Beech and Sunner, 2004), les bactéries principalement étudiées lors de processus de biocorrosion sont les bactéries sulfato-réductrices (BSR).

Cas des bactéries sulfato-réductrices : *Desulfovibrio alaskensis*

Ce sont des bactéries anaérobies dont le métabolisme est caractérisé par la production d'énergie lors de la réduction de ions sulfates (SO_4^{2-}) en ions sulfure (S^{2-}) et en ions hydrogènesulfures (HS^-). En effet, elles sont capables d'utiliser les sulfates comme accepteur final d'électrons. Ces produits sont susceptibles de réagir avec les espèces M^{n+} , produits lors de la dissolution du métal et de former des sulfures métalliques.

Dans notre étude, nous nous sommes concentrés sur le fer métallique. A l'issue de la réduction des sulfates en sulfures, ces produits peuvent réagir avec des espèces Fe^{2+} , provenant de la dissolution du fer métallique. La formation d'un sulfure de fer à la surface d'un substrat de fer métallique peut engendrer un couplage galvanique entre les deux phases (fer métallique = anode et sulfure de fer = cathode) et accélérer les cinétiques de corrosion (Figure 0-12) (Beech and Cheung, 1995; Dinh et al., 2004; Hamilton, 2003; Lewandowski et al., 1997; Marchal, 1999; Robineau et al., 2017; Romaine, 2015; Stipanicev et al., 2013; Videla, 2000). Si les sulfures de fer sont couvrants, ils peuvent alors avoir un rôle protecteur (Hamilton, 2003).

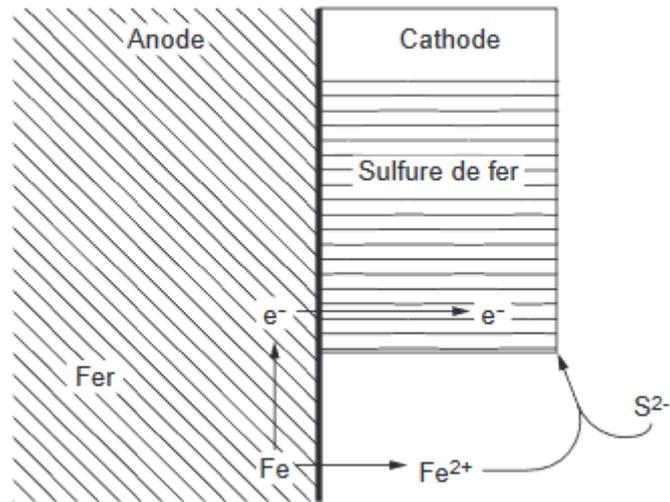


Figure 0-12: Schéma du principe de la corrosion anoxique du fer conduisant à la formation d'un couplage galvanique (Marchal, 1999)

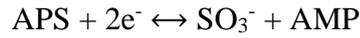
La réduction de composés soufrés (sulfate, sulfite, thiosulfate) est couplée à l'oxydation d'un donneur d'électron : molécule bien souvent organique. Cependant, dans le cas d'un milieu anaérobie, le dihydrogène peut jouer le rôle de donneur d'électrons (Beech and Sunner, 2004; Castaneda and Benetton, 2008; Marchal, 1999). L'oxydation du dihydrogène est possible grâce à des enzymes hydrogénases (Équation 0-22) (Beech and Sunner, 2004; Castaneda and Benetton, 2008).



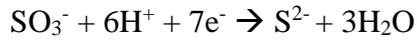
Cette réaction permet la fourniture d'électrons, nécessaires à la réduction des sulfates en sulfures.

Le mécanisme de réduction des sulfates en sulfures au sein de la bactérie est le suivant et fait intervenir plusieurs enzymes cytoplasmiques : ATP sulfurylase, pyrophosphatase, adényl sulfate réductase et bisulfite réductase (Marchal, 1999).





Adényl sulfate reductase

Équation
0-25

Bisulfite réductase

Équation
0-26

Où **ATP** signifie Adénosine TriPhosphate, **APS** Adénosine PhosphoSulfate, **PPi** Pyrophosphate, **AMP** Adénosine MonoPhosphate.

Mécanismes de corrosion impliquant les BSR

Le tableau suivant (Tableau 0-1) présente différents mécanismes dans lesquels l'activité bactérienne des BSR intervient entraînant une exaltation ou une inhibition de la corrosion (Grousset, 2017; Mehanna, 2009).

Action bactérienne	Mécanisme	Effet sur la corrosion	Référence
Dépolarisation cathodique	Dépolarisation cathodique par action de l'hydrogénase	Exalte	(Kuehr and Vlugt, 1934)
Production de composés corrosifs	Relâchement de composés corrosifs contenant du phosphore	Exalte	(Iverson and Olson, 1983)
Stimulation directe de la réaction anodique	Complexation de Fe^{2+} par les exopolymères excrétés par les bactéries	Exalte	(Beech, 1996)
Stimulation directe de la réaction anodique	Précipitation de Fe^{2+} sous forme de FeS	Exalte	(Wanklyn and Spruit, 1952)
Stimulation directe de la réaction cathodique	Modèle BCSR : Biocatalytic Cathodic Sulfate Reduction	Exalte	(Zhao, 2008)
Dépôts hétérogènes en surface du matériau	Mécanisme à 3 étapes de Romero	Exalte	(de Romero, 2005)
Dépolarisation cathodique	Dépolarisation cathodique par formation d' H_2S	Exalte	(Costello, 1974; King et al., 1973)

Dépolarisation cathodique	Cellule de concentration en soufre	Exalte	(Schaschl, 1980)
Dépôts hétérogènes en surface du matériau	Corrosion galvanique Fe/FeS	Exalte	(King et al., 1973)
Dépôts hétérogènes en surface du matériau	Hétérogénéités du pH zone FeS/zone fer métal	Exalte	(Crolet, 1992)
Dépôts hétérogènes en surface du matériau	Passivation par formation d'un dépôt homogène de sulfures de fer	Inhibe	(Marchal, 1999)
Production de composés corrosifs	Corrosion fissurante induite par sulfures et/ou hydrogène	Exalte	(Kakooei et al., 2012)

Tableau 0-1 : Les différents mécanismes induits par les BSR

Que ce soit d'origine abiotique ou d'origine biotique, il a été montré que les types de sulfures de fer formés sont identiques (Chautard, 2013; EL HAJJ, 2010; Morse et al., 1987; Rémazeilles et al., 2009). Nous ne nous pouvons donc pas envisager l'étude des différentes phases pour identifier l'origine des sulfures de fer formés.

L'isotopie

Définition

Les isotopes du soufre sont le ^{32}S (94,93%), le ^{34}S (4,29%), le ^{33}S (0,76%) et le ^{36}S (0,02%) (Hoefs, 2009; Rosman and Taylor, 1998). Le rapport isotopique d'un élément peut se définir comme étant le rapport des abondances des deux isotopes majoritaires. Généralement, seuls les isotopes ^{32}S et ^{34}S sont utilisés pour le calcul de composition isotopique du fait de leurs importantes abondances. Le rapport isotopique du soufre $R^{34}\text{S}$ peut s'écrire comme suit :

$$R^{34}\text{S} = \frac{\text{Abondance de } ^{34}\text{S}}{\text{Abondance de } ^{32}\text{S}}$$

Le rapport isotopique naturel du soufre vaut donc 0,04519.

Notion de fractionnement isotopique

Afin de permettre la comparaison entre laboratoires, la notation de fractionnement isotopique est préconisée (Coplen, 2011). Le fractionnement isotopique, $\delta^{34}\text{S}$, se définit comme suit :

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{référence}} (\text{‰}) = \left(\frac{R^{34}\text{S}_{\text{échantillon}}}{R^{34}\text{S}_{\text{référence}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ 0-27 \end{array}$$

La première référence utilisée pour l'étude de la composition isotopique du soufre était la troïlite provenant de la météorite **Canyon Diablo Troïlite, CDT**, qui s'est écrasée en Arizona en 1891 (Buchwald, 1975; Jensen and Nakai, 1962; Macnamara and Thode, 1950). Cependant, Beaudoin *et al.* (Beaudoin et al., 1994) ont montré que la météorite était inhomogène d'un point de vue isotopique. Cette inhomogénéité rendait difficile l'utilisation de cette météorite comme référence pour permettre la comparaison des données entre laboratoires.

En 1993, l'Agence d'Energie Atomique Internationale a proposé un matériau de référence, appelé IAEA S-1 (Ding et al., 2001, 1999; International Atomic Energy Agency, 1993), qui est un sulfure d'argent abiotique, dans le but d'éviter l'inhomogénéité du matériau et permettre la comparaison entre laboratoires possible. La calibration de ce nouveau matériau par rapport à la CDT était impossible du fait de l'inhomogénéité de la CDT. Il a donc été proposé d'adopter la valeur de $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}^{\text{IAEA S-1}} = -0,3 \text{ ‰}$ dans une échelle fictive, appelée **Vienna – Canyon Diablo**

Troïlite (**V-CDT**). Il est recommandé de normaliser les données de composition isotopique du soufre selon cette nouvelle échelle.

Ce matériau a été préparé artificiellement à partir de soufre élémentaire enrichi en isotope (^{32}S , ^{33}S et ^{34}S). Les espèces résultantes, Ag_2^{32}S , Ag_2^{33}S et Ag_2^{34}S , préparés par gravimétrie, forment un composé Ag_2S , dont la composition isotopique finale s'approche de celle naturelle (Ding et al., 2000). Ding *et al.* (Ding et al., 2001) ont mesuré l'abondance isotopique du matériau de référence IAEA S-1, correspondant à $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}=22,6504$. Sachant que $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}^{\text{IAEA S-1}} = -0,3 \text{ ‰}$, il a été possible de calculer un rapport isotopique de la V-CDT qui vaut $R^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = 0,0441626$. Dans ce travail, toutes les données ont été calculées par rapport à l'échelle V-CDT (Équation 0-27).

Facteurs impactant le fractionnement isotopique

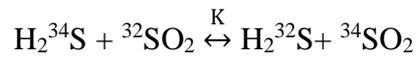
Le nuage électronique de chaque isotopique est identique mais la masse du noyau est différente. Si on considère une molécule diatomique comme étant un oscillateur harmonique, la fréquence de vibration sera différente entre deux isotopes, du fait de la dépendance de la fréquence d'oscillation à la masse. Les énergies de dissociation entre H_2^{32}S et H_2^{34}S seront donc différentes, autrement dit, la liaison chimique de H_2^{32}S sera plus faible que celle de H_2^{34}S (Hoefs, 2009).

❖ Fractionnement isotopique d'origine abiotique

Lors de réactions purement abiotiques, il est possible que des phénomènes de fractionnement isotopique, modifications du rapport isotopique lors d'une réaction, se produisent par rapport à la source initiale de soufre.

Equilibres réactionnels

Des échanges isotopiques peuvent se produire lors de réactions à l'équilibre. Thode (Thode, 1991) donne l'exemple de la réaction à l'équilibre entre le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de soufre :

Équation
0-28

La constante d'équilibre K de cette réaction vaut 1,0064 à 800°K (Thode et al., 1971). Ainsi, cela conduit à un enrichissement de 6,4 ‰ en ^{34}S pour l'espèce SO_2 par rapport à l'espèce H_2S à cette température.

Cette constante d'équilibre étant dépendante de la température, l'amplitude d'enrichissement ou d'appauvrissement en un isotope sera donc dépendant de la température aussi.

Changement de phase

Dans la littérature (Couchoud, 2008; Criss, 1999; Hoefs, 2009; Schauble, 2004), il a été constaté qu'il existe un phénomène de fractionnement isotopique lors de réactions d'évaporation ou de condensation. Ce type de fractionnement isotopique est communément observé lors de la mesure du fractionnement isotopique $\delta^{18}\text{O}$ entre l'eau de mer et la vapeur d'eau de mer. La phase vapeur (la moins condensée) est systématiquement enrichie en isotope léger et la phase aqueuse (la plus condensée) est enrichie en isotope lourd.

Diffusion thermique avec transfert de masse

Des phénomènes de fractionnement isotopique peuvent également se produire lors de gradient de température. En effet, cette méthode qui consiste à créer un gradient de température est largement connue et a été utilisée pour l'enrichissement en isotopes (Harding, 2016). On parle de diffusion thermique avec transfert de masse. Les isotopes légers tendraient à aller vers le point chaud et les isotopes lourds vers le point froid (Bindeman et al., 2013; Furry et al., 1939; Huang et al., 2009; Jones and Furry, 1946; Kendall, 1942; Richter et al., 2008).

D'après Rutherford (Rutherford, 1975), pour une phase gazeuse de néon, il est possible d'observer un enrichissement en isotope léger au point chaud et un enrichissement en isotope lourd au point froid. Sur la Figure 0-13, la proportion naturelle du Ne est de 91% et 9% pour ^{20}Ne et ^{22}Ne , respectivement. En phase gazeuse, il est possible de voir qu'au point chaud (100°C), il y a un appauvrissement en isotope lourd, alors qu'au point froid (0°C), il y a un enrichissement en isotope lourd.

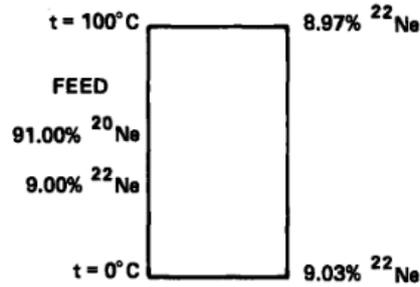


Figure 0-13: Diffusion thermique permettant la séparation d'isotopes en phase gazeuse du néon d'après Rutherford (Rutherford, 1975)

Le nombre d'atomes adsorbés à la surface

Il est possible d'écrire que le nombre d'atome adsorbé n_s est égal à (Morris et al., 1984; Nix, 2003; Taylor and Langmuir, 1933) :

$$n_s = s \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \int_0^t dt \quad \text{Équation 0-29}$$

Où P est la pression, m la masse, k_B la constante de Boltzmann, T la température et s le coefficient de collage et t le temps.

Pour une température donnée, $n_s(^{32}\text{S})$ est supérieur à $n_s(^{34}\text{S})$, donc il y aurait plus d'atomes de ^{32}S adsorbés à la surface que d'atomes de ^{34}S .

Cinétique de réaction

Les énergies d'activation d'une réaction donnée sont différentes pour différents isotopes (Hoefs, 2009). Par conséquent, la constante de réaction d'un isotope léger est plus faible que celle d'un isotope lourd. La vitesse de réaction d'un isotope léger sera plus élevée que celle d'un isotope lourd.

Dans les travaux de Kwart (Kwart, 1982), deux équations sont définies selon :



Où Y et X sont des atomes ou molécules, H l'hydrogène, et D le deutérium. Les constantes de vitesse de ces réactions sont k_H et k_D .

Il a été établi la relation suivante pour l'étude d'effet isotopique cinétique et dépendant de la température :

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{A_H}{A_D} e^{\left(\frac{-[\Delta E]_D^H}{RT}\right)} \quad \text{Équation 0-32}$$

Où k_H est la constante de vitesse de l'hydrogène, k_D la constante de vitesse du deutérium, A_H le facteur pré-exponentiel associé à l'hydrogène, A_D le facteur pré-exponentiel associé au deutérium, $[\Delta E]_D^H$ est la différence d'énergie d'activation entre l'hydrogène et le deutérium, R la constante des gaz parfaits, et T la température.

La diffusion

En phase gazeuse

Le coefficient de diffusion en phase gazeuse est fonction de la masse et se définit comme étant (Hirschfelder et al., 1954):

$$D_{ij} = \frac{\frac{3}{8} \left(\frac{N}{2\pi} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right)^{\frac{1}{2}} (k_B T)^{\frac{3}{2}}}{P \sigma^2 \Omega_{ij}^*} \quad \text{Équation 0-33}$$

Où i et j sont deux gaz, N est le nombre d'Avogadro, k_B la constante de Boltzmann, T la température, M la masse molaire, P la pression, σ le diamètre correspondant à la section efficace, Ω_{ij}^* intégrale de collision réduite.

Suivant cette équation, il est possible de dire que, dans une phase gazeuse, le gaz $H_2^{32}S$ diffuse plus vite que le gaz $H_2^{34}S$. La loi de Graham donne la même conclusion que l'équation des coefficients de diffusion en phase gazeuse : l'élément le plus léger diffuse plus vite.

En phase solide

Le coefficient de diffusion en phase solide se définit comme étant (Crank, 1975):

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad \text{Équation 0-34}$$

Où E est l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann, T la température, D_0 coefficient pré-exponentiel.

Dans le cas de la formation de sulfures de fer ou d'argent, objet de notre étude, la croissance de la couche de sulfure de fer ou d'argent se fait par diffusion cationique. Ainsi, aucune étape de fractionnement isotopique peut se produire lors de la croissance de la couche de sulfure de fer ou d'argent.

❖ Fractionnement isotopique d'origine biotique

Mécanismes réactionnels proposés

Lors de la réduction de sulfate en sulfure, les différentes étapes mises en jeu induisent un fractionnement isotopique.

Brunner et Bernasconi (Brunner and Bernasconi, 2005) présentent le modèle révisé de Rees (Rees, 1973) suivant (Figure 0-14), où f (« forward flux ») caractérise le flux d'entrée des composés et b (« backward flux ») le flux de sortie, accompagnés de leurs fractionnements isotopiques $\Delta^{34}\text{S}_f$ et $\Delta^{34}\text{S}_b$:

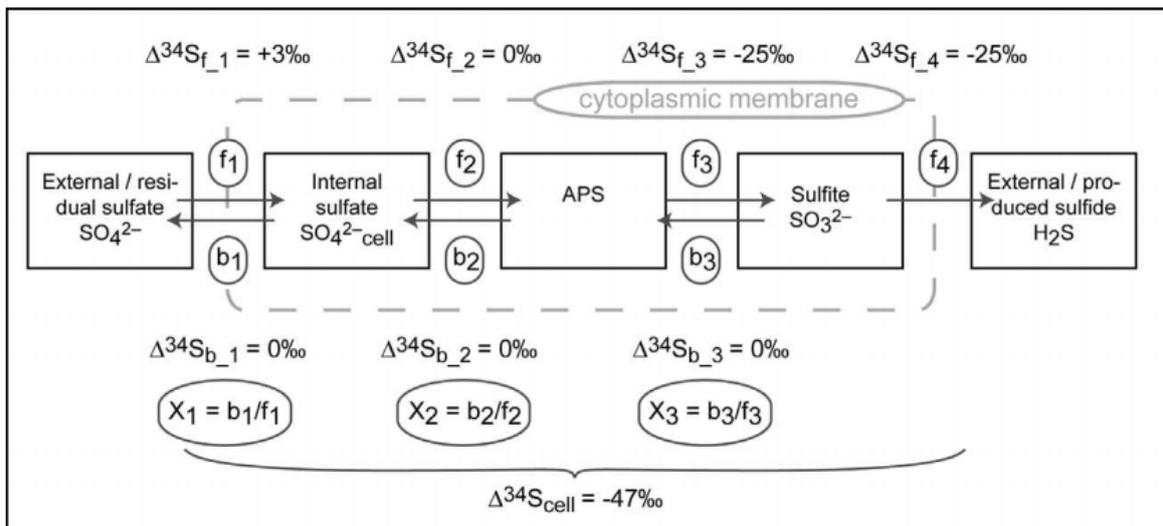


Figure 0-14: Modèle de Rees révisé par Brunner et Bernasconi sur les différentes étapes de métabolisme de la bactérie et les étapes induisant un fractionnement isotopique (Brunner and Bernasconi, 2005; Rees, 1973).

L'étape 1 montre un enrichissement de +3 ‰ en ^{34}S des sulfates internes par rapport aux sulfates externes à la cellule (Brunner and Bernasconi, 2005).

Lors de l'étape 2, qui consiste à l'activation des sulfates puis production de l'APS, il n'y a pas de fractionnement isotopique (Brunner and Bernasconi, 2005).

Lors des étapes 3 et 4, relatives à la formation des sulfites puis des sulfures, il y a un appauvrissement de -50 ‰ en ^{34}S au cours des réactions (Brunner and Bernasconi, 2005).

Comme les effets isotopiques sont sommés, plus il y a d'étapes intermédiaires induisant un fractionnement isotopique, plus le fractionnement isotopique du soufre augmente (Brunner and Bernasconi, 2005).

Différents facteurs vont donc influencer ces étapes comme par exemple la température du milieu de croissance de la bactérie, le milieu ouvert ou fermé et la cinétique de métabolisation.

La température du milieu de croissance

Canfield *et al.* (Canfield et al., 2006) ont étudié l'impact de la température du milieu de croissance de la souche bactérienne *Desulfovibrio desulfuricans* (DSMZ 642) dans une gamme de température comprise entre -1 et 40°C pendant 150 jours. Ils ont pu constater que le fractionnement isotopique était faible aux températures intermédiaires (15°C) et plus important aux températures extrêmes (-1 et 40°C). Ces résultats sont en opposition avec des résultats obtenus précédemment avec d'autres souches bactériennes (Canfield, 2001; Harrison and Thode, 1958; Kaplan and Rittenberg, 1964; Rees, 1973).

Les auteurs ont supposé que la variation du fractionnement isotopique dépendrait du transfert des sulfates entre l'intérieur et l'extérieur de la membrane cytoplasmique de la bactérie.

En effet, selon la température, la paroi tendrait à se rigidifier ou au contraire à être perméable. Ce phénomène impacte le fractionnement isotopique de par son impact sur la membrane cytoplasmique mais est dépendant de la souche bactérienne impliquée. La membrane cytoplasmique ne réagirait pas de la même manière face à la température selon la souche bactérienne, ce qui expliquerait les différents résultats obtenus par Canfield *et al.* (Canfield et al., 2006).

Le milieu ouvert ou fermé

Il a été montré que le fractionnement isotopique faisant intervenir un processus d'origine biotique dépendrait de la disponibilité d'espèces soufrées dans le milieu. En effet, on distinguera les conditions si le milieu est ouvert ou fermé. Un milieu ouvert est caractérisé par un renouvellement de la source de soufre en permanence. Ainsi, la composition isotopique des espèces soufrées du milieu restera constante (Jensen and Nakai, 1962).

Alors que dans le cas d'un milieu fermé (pas de renouvellement de la source d'espèces soufrées), la composition isotopique des espèces évolue (Jensen and Nakai, 1962; Thode, 1991). En effet, comme l'illustre la Figure 0-15, en début de réaction, l'utilisation préférentielle d'un isotope est possible, avec la possible conséquence de le raréfier dans le milieu. La concentration de l'espèce $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ tend donc à diminuer au profit de la concentration de $^{34}\text{SO}_4^{2-}$ qui devient l'espèce majoritaire dans le milieu. Ainsi, lorsque la réaction se produit en milieu fermé, les compositions isotopiques des sulfates et des sulfures peuvent être complètement différentes de ce qui serait attendu (Thode, 1991).

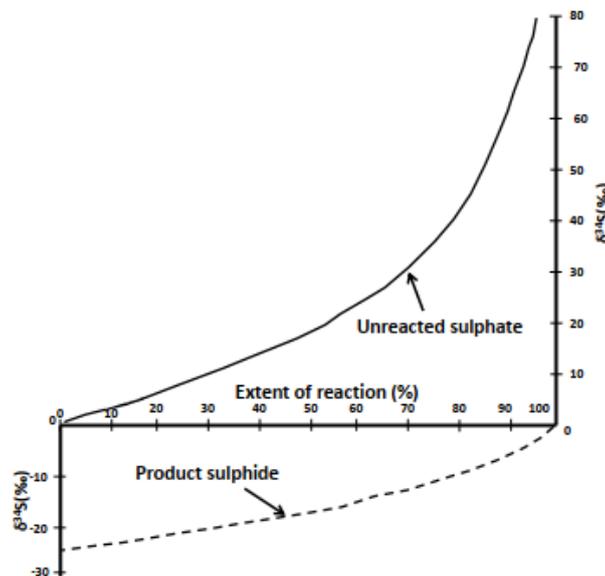


Figure 0-15: En milieu fermé, l'évolution du fractionnement isotopique du soufre des sulfures produits et des sulfates restant dans le milieu (Thode, 1991)

La cinétique de réduction

Différents travaux (Antler et al., 2013; Canfield, 2001; Kendall and Caldwell, 1998) ont pu montrer l'impact de vitesses de réaction de réduction des sulfates en sulfures sur le

fractionnement isotopique du soufre. En effet, il a été montré que pour des réactions de réduction lentes, cela conduirait à un enrichissement d'autant plus important car cela laisserait le temps à l'organisme bactérien d'être plus sélectif (Kendall and Caldwell, 1998).

I. Chapitre 1 : Méthodologie analytique

Dans ce travail, l'enjeu principal est la distinction entre le pic de $^{32}\text{S}^-$ et le pic d' $^{16}\text{O}_2^-$, malgré la grande résolution en masse du spectromètre ToF-SIMS. En effet, les masses sont similaires (31,9720 et 31,990 uma) et les pics apparaissent partiellement superposés. Il convient donc de développer une méthode analytique permettant de déterminer l'aire de chaque pic pour pouvoir déterminer le fractionnement isotopique du soufre $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$. Dans un premier temps, la démarche expérimentale adoptée sera présentée, en particulier, le choix de conditions d'analyse ToF-SIMS optimales pour l'étude des sulfures métalliques. Dans un second temps, la méthode de décomposition dans la région du pic de $^{32}\text{S}^-$ et dans la région du pic de $^{34}\text{S}^-$ sera finalement détaillée. Finalement, des exemples seront présentés et le fractionnement isotopique du soufre $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ sera calculé. Il est important de noter que cette méthode devra permettre une identification précise, rapide et fiable de l'origine des produits de corrosion sulfurés, avec des applications possibles dans des secteurs industriels importants incluant l'énergie nucléaire, l'agroalimentaire ou le raffinage.

I.1 Méthode d'analyse par ToF-SIMS

La spectrométrie de masse d'ions secondaires résolus en temps de vol est une technique d'analyse d'extrême surface permettant d'analyser, avec une très grande sensibilité, les éléments, fragments et molécules provenant de la surface d'un échantillon. De plus, la capacité de la spectrométrie ToF-SIMS à la détection d'isotope rend cette technique tout à fait adaptée à notre sujet d'étude. Les analyses ont été faites sur un spectromètre ToF-SIMS V (Figure I-1).

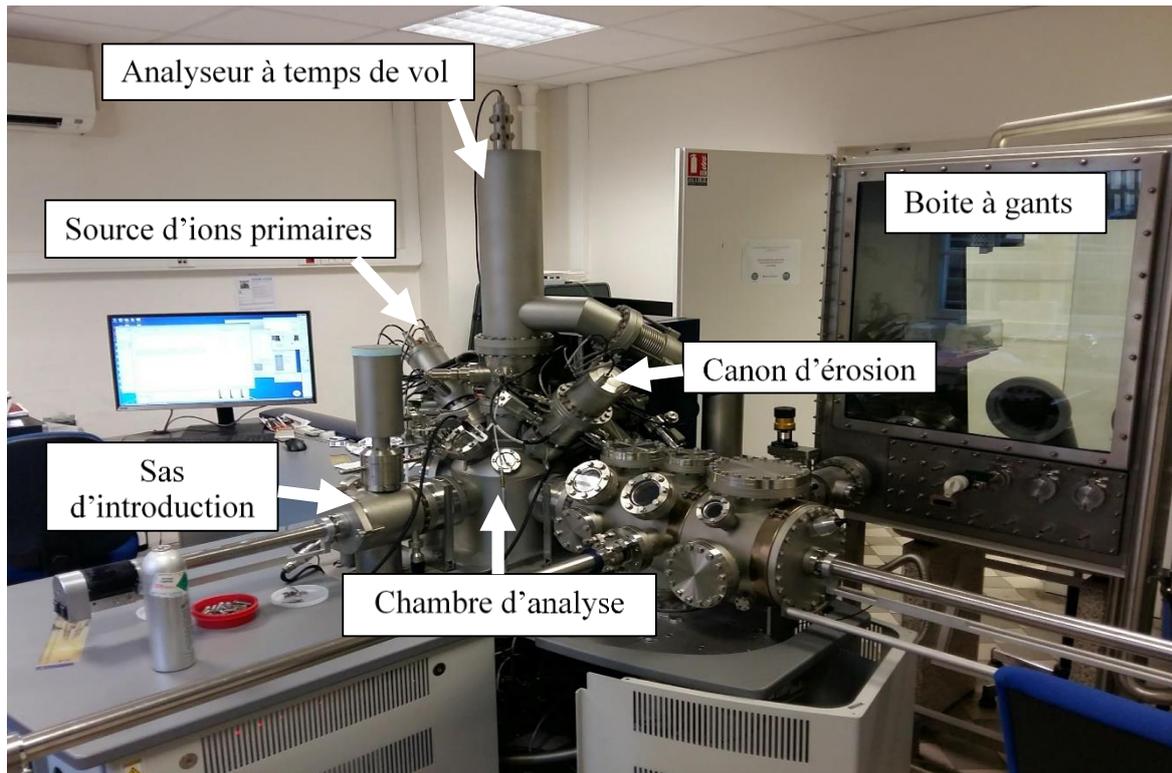


Figure I-1: Spectromètre ToF-SIMS V

Le principe de la spectrométrie de masse d'ions secondaires résolus en temps de vol est le suivant. Les ions secondaires sont émis de la surface sous l'effet d'un bombardement par un faisceau pulsé d'ions primaires (Bi^+). Les ions secondaires, ainsi émis, sont accélérés grâce à un champ électrostatique (V) et possèdent donc une énergie (E) :

$$E = zV \quad \text{Équation I-1}$$

Où z est la charge de la particule émise. Une fois accélérés, les ions secondaires entrent dans l'analyseur à temps de vol, maintenu sous ultra-haut vide, jusqu'au détecteur. Dans l'analyseur, l'énergie (E) de chaque particule correspond donc à une énergie cinétique. Nous avons donc :

$$E = E_c = \frac{1}{2}mv^2 = zV \quad \text{Équation I-2}$$

Où m est la masse de la particule et v la vitesse de la particule.

L'analyseur à temps de vol ayant une longueur connue, L , le temps nécessaire pour atteindre le détecteur s'exprime comme :

$$t = \frac{L}{v} \quad \text{Équation I-3}$$

Ce qui donne :

$$t = L \left(\frac{m}{2zV} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation I-4}$$

Il y a un lien entre le temps de vol des ions secondaires et la masse de ces ions. Ainsi, à l'aide d'une détection en temps, on peut remonter à un spectre de masse. Le principe de l'analyseur à temps de vol est décrit ci-dessous (Figure I-2). L'ion ayant la masse la plus faible arrivera plus vite au détecteur que des ions ayant des masses plus élevées.

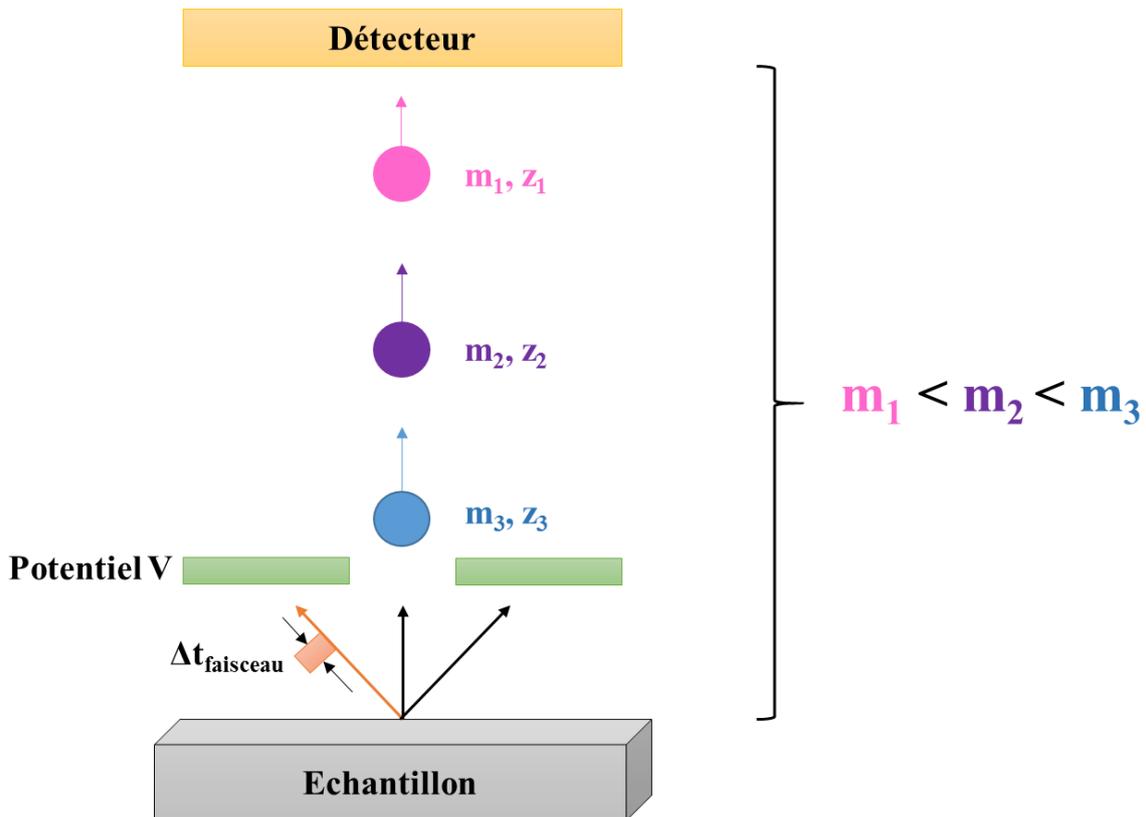


Figure I-2: Principe de l'analyseur à temps de vol

Le détecteur détecte tous les ions secondaires quasi-simultanément. Au cours de ce travail, les analyses ont été faites en polarité négative. Dans cette polarité, le détecteur ne détecte que les ions chargés négativement.

I.1.1 Développement de la méthode d'analyse par spectrométrie de masse ToF-SIMS

Différents éléments sont à prendre en compte lors d'un développement de la méthode analytique.

Résolution massique :

Dans un premier temps, la résolution en masse est un élément clé. La résolution en masse est la capacité d'un instrument à distinguer deux pics correspondant à des éléments de masses proches. Cette résolution est le paramètre indispensable à optimiser pour séparer tous les pics présents dans les régions de $^{32}\text{S}^-$ et de $^{34}\text{S}^-$.

Afin de séparer $^{32}\text{S}^-$ et $^{16}\text{O}_2^-$ ($m(^{32}\text{S}) = 31,9720$ uma et $m(^{16}\text{O}_2) = 31,9900$ uma), la résolution en masse nécessaire est :

$$R_{\text{massique}} = \frac{m}{\Delta m} = \frac{m(^{32}\text{S})}{m(^{16}\text{O}_2) - m(^{32}\text{S})} \approx 1777 \quad \text{Équation I-5}$$

Par ailleurs, pour séparer les pics ^{34}S et ^{33}SH ($m(^{34}\text{S}) = 33,9680$ uma et $m(^{33}\text{SH}) = 33,9790$ uma), la résolution en masse doit être :

$$R_{\text{massique}} = \frac{m}{\Delta m} = \frac{m(^{34}\text{S})}{m(^{33}\text{SH}) - m(^{34}\text{S})} \approx 3088 \quad \text{Équation I-6}$$

A partir de ces évaluations, il apparaît que la résolution en masse $\frac{m}{\Delta m}$ doit être supérieure à 3000.

Saturation des signaux et correction de la loi statistique de Poisson :

Dans un second temps, il faut tenir compte de la saturation du détecteur. Le détecteur ne peut pas compter plusieurs évènements simultanément. Lorsque plusieurs ions arrivent simultanément sur le détecteur, seul un évènement sera comptabilisé, avec pour conséquence une diminution de l'intensité de l'ion analysé. Dans une certaine mesure, lorsque plusieurs évènements simultanés arrivent sur le détecteur, une correction mathématique peut être appliquée à l'intensité du signal. Il s'agit de la correction de Poisson, suivant la loi statistique (Figure I-3) :

$$I_{\text{cor}} = -N \times \ln\left(1 - \frac{I_{\text{exp}}}{N}\right) \quad \text{Équation I-7}$$

Où N est l'intensité des ions primaires et I_{exp} est l'intensité du pic mesuré ($^{32}\text{S}^-$ ou $^{34}\text{S}^-$).

Cette correction est une approximation de la linéarité de l'intensité dans un domaine où le détecteur sature, c'est-à-dire lorsque l'intensité des signaux est comprise entre $1,6$ et $6,5 \cdot 10^4$ coups. Cela engendre nécessairement une incertitude lors du calcul du fractionnement isotopique. Au-delà de ce seuil (intensité de $1,6 \cdot 10^4$ coups), la correction de Poisson ne s'applique plus et les signaux des ions sont inexploitable (Figure I-3).

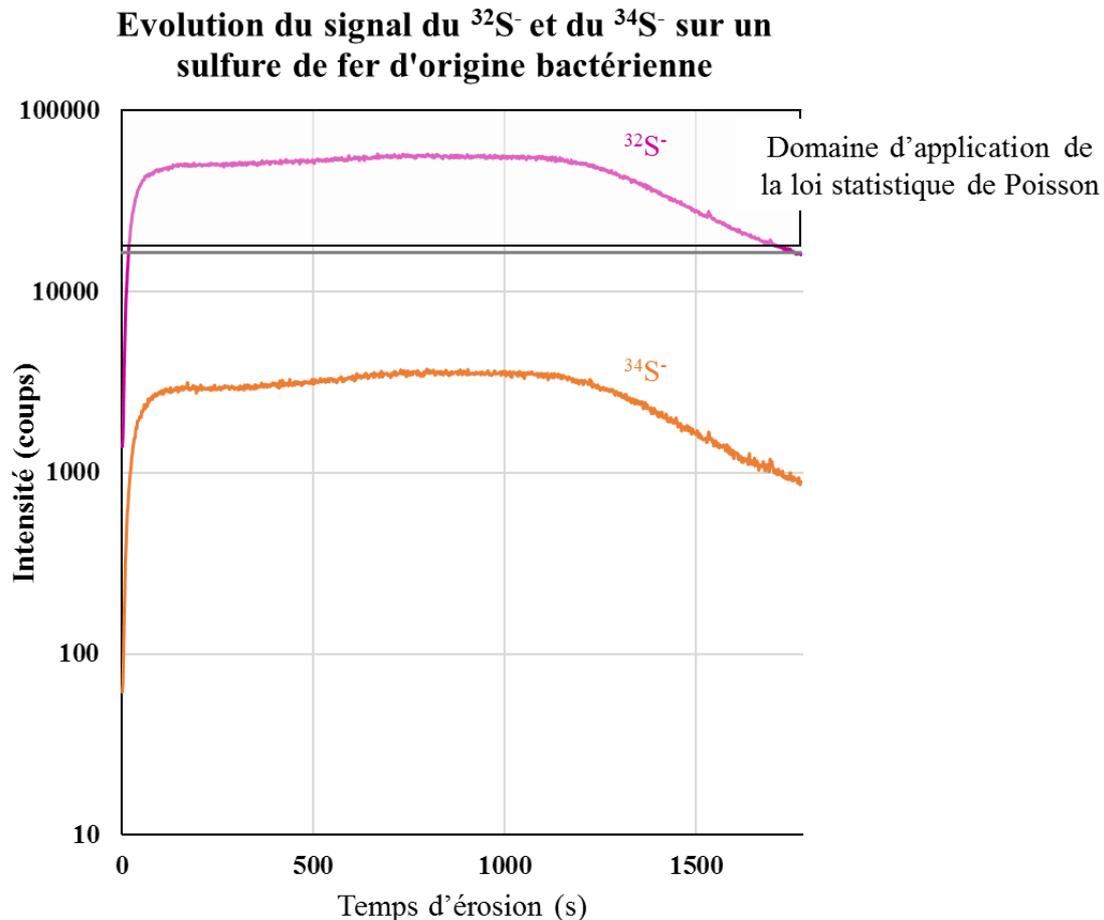


Figure I-3: Profils des signaux de $^{32}\text{S}^-$ et de $^{34}\text{S}^-$ afin de mettre en évidence la zone où la loi statistique de Poisson s'applique et mise en évidence de la saturation du détecteur pour le signal de $^{32}\text{S}^-$

Temps mort du détecteur :

Le temps mort du détecteur sur l'instrument ToF-SIMS 5 est de 10 ns, c'est-à-dire durant cette période de temps, le détecteur ne compte plus les ions secondaires arrivant à lui.

Il faut donc prendre en compte ce temps mort afin de ne pas sous-estimer le nombre d'ions secondaires arrivés au détecteur. Cela introduirait des incertitudes de mesures ayant un impact sur le calcul du fractionnement isotopique.

Rapport signal sur bruit :

Le rapport entre le soufre $^{32}\text{S}^-$ et le soufre $^{34}\text{S}^-$ étant 22/1, il est nécessaire de trouver un compromis afin de ne pas saturer le signal du $^{32}\text{S}^-$ tout en ayant une intensité suffisamment élevée pour le signal du $^{34}\text{S}^-$ (bon rapport signal / bruit). En effet, en cas d'intensité trop faible du signal $^{34}\text{S}^-$, l'intensité mesurée serait peu précise avec pour conséquence une erreur sur le calcul du fractionnement isotopique.

D'un point de vue expérimental, l'objectif est de trouver un mode opérationnel permettant un bon compromis entre une haute résolution en masse et la saturation du signal $^{32}\text{S}^-$.

Préparation de surface :

Avant toute analyse, la surface de l'échantillon a été décapée à l'aide d'un canon d'abrasion ionique Cs^+ afin de nettoyer la surface et d'enlever toutes les contaminations. La surface décapée est d'une taille de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, l'énergie du canon d'abrasion est de 2 keV et le courant de décapage utilisé est de 120 nA. Le temps d'abrasion, fixé à 10s, est toujours le même afin de permettre la comparaison des échantillons.

Choix du mode opérationnel :

Différents modes opérationnels existent en spectrométrie ToF-SIMS. Deux des modes ont été étudiés afin de trouver un compromis entre la résolution en masse et la résolution latérale.

Mode HC-BUNCHED :

Dans un premier temps, le mode opérationnel HC-BUNCHED (High Current - Bunched) a été utilisé. Dans ce mode, le faisceau d'ions primaires Bi^+ est pulsé en plusieurs petits paquets d'ions primaires avec un temps de pulse de l'ordre de 1 ns, suffisamment court pour permettre une excellente résolution en masse et la taille du faisceau est d'environ 1 à 2 μm . C'est le mode d'analyse qui permet d'obtenir la meilleure résolution en masse ($\approx 10\,000$), mais est limité en terme de résolution latérale ($\approx 5\mu\text{m}$).

Lorsque les analyses sont effectuées avec ce mode, les courants d'analyse sont élevés (1,2 pA). Le signal du soufre $^{32}\text{S}^-$ sature le détecteur. Bien que l'intensité de ce signal soit corrigée par la loi statistique de Poisson, l'intensité mesurée sera nécessairement entachée d'une erreur qui sera répercutée sur le calcul du fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$.

Par ailleurs, cette méthode analytique sera utilisée sur des sulfures métalliques pouvant être localisés (centaines de nm) et nécessitant une haute résolution latérale. Le mode HC-BUNCHED ne nous permet pas d'atteindre la résolution latérale nécessaire en vue de cette application.

Mode BA-IMAGE :

Le second mode opérationnel est le mode BA-IMAGE (Burst Alignment - Image). Dans ce mode, le faisceau pulsé d'ions primaires n'est initialement pas scindé en petits paquets d'ions primaires et le temps de pulse est de 20 à 100 ns, formant ainsi de larges pulses.

Ce mode est couramment utilisé pour effectuer des cartographies chimiques d'éléments sur la surface. En effet, grâce à son excellente résolution latérale et, grâce au « burst mode », le large pulse primaire peut être séparé en de multiples petits pulses permettant une bonne résolution en masse ($\approx 5\,000$). Ainsi, dans le spectre de masse, chaque élément sera caractérisé par x pics correspondant aux nombres de pulses primaires. Dans nos travaux, nous avons choisi de travailler avec 4 pulses primaires (Figure I-4).

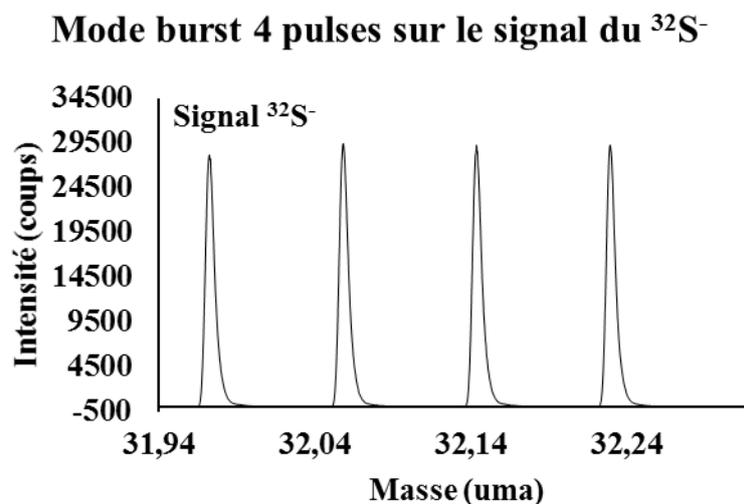


Figure I-4: Illustration du mode burst 4 pulses sur le signal du $^{32}\text{S}^-$

En mode BA-IMAGE, le courant d'ions primaires reçu par la surface est bien moins élevé que dans le mode HC-BUNCHED. Grâce à cela, il est possible d'éviter la saturation du signal de $^{32}\text{S}^-$ et donc de travailler avec un pic $^{32}\text{S}^-$ non corrigé par la loi statistique de Poisson. Dans nos travaux, ce mode opérationnel a été retenu.

Résolution latérale :

Une excellente résolution latérale est nécessaire car sur des échantillons dits « réels », les sulfures métalliques ne sont pas distribués de manière homogènes. Dans nos travaux, la résolution latérale obtenue est de 400 nm.

Conditions d'analyse choisies :

Les analyses ont été faites sur un spectromètre TOF-SIMS V provenant de la société IonToF. La pression de travail est de 10^{-9} mbar (ultra-haut vide). Un faisceau pulsé d'ions Bi^+ avec une énergie de 25 keV a été utilisé pour l'analyse. Le courant est de 0,03 pA sur une zone d'analyse de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Nous avons donc enregistré des images 2D de la surface à partir des ions secondaires chargés négativement une fois.

Les conditions d'analyse sont rappelées dans le tableau suivant (Tableau I-1).

Ions utilisés	Cs^+	Bi^+
Courant	120 nA	0,02 pA (mode burst)
Energie	2 keV	25 keV
Temps	10s	Entre 6 et 8h
Taille de la zone	$500 \times 500 \mu\text{m}^2$	$100 \times 100 \mu\text{m}^2$
Pixels	128 x 128	256 x 256
Coups / pixel	1	1

Tableau I-1:Récapitulatif des conditions analytiques utilisées

En conclusion, l'utilisation du mode BA-IMAGE permet donc un bon compromis entre très bonne résolution massique ($m/\Delta m \approx 5000$) et excellente résolution latérale (400 nm). Dans ces conditions, la résolution massique est suffisante et les courants d'analyse sont adéquats afin

d'éviter la saturation du signal du $^{32}\text{S}^-$ (pas d'application de la loi statistique de Poisson) et d'avoir suffisamment de taux de comptage pour le signal du $^{34}\text{S}^-$ afin de s'affranchir du bruit de fond.

I.1.2 Extraction des données

L'acquisition et le traitement des données ont été faits à l'aide du logiciel Surface Lab 6.7. d'IonToF. Dans un premier temps, pour chaque analyse faite par ToF-SIMS, nous obtenons un spectre de masse 2D de la surface (Figure I-5). Le faisceau d'ions primaires étant séparé en 4 pulses, chaque espèce secondaire sera caractérisée par 4 pics dans le spectre de masse.

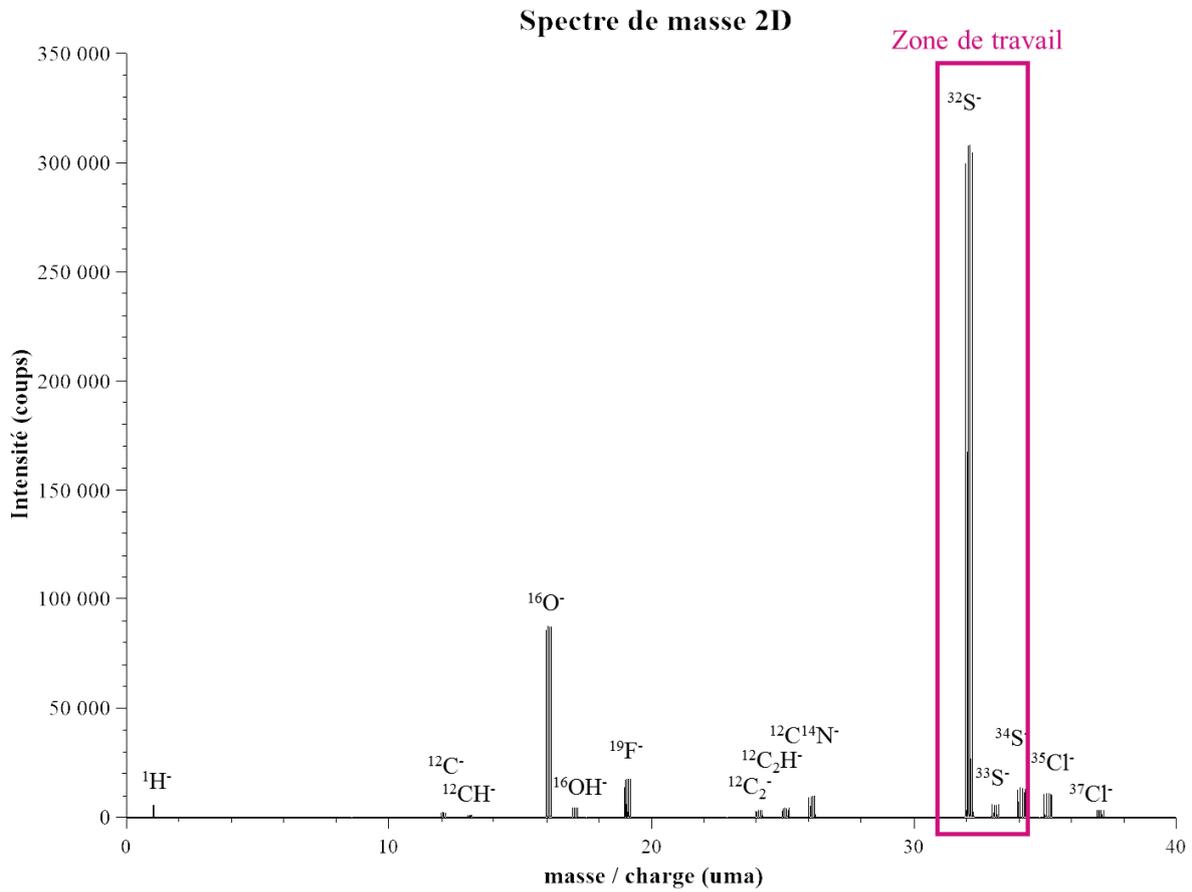


Figure I-5: Spectre de masse général entre 0 et 40 uma

A partir des données brutes, on reconstruit des « profils » élémentaires en fonction de la dose surfacique d'ions primaires Bi^+ envoyée sur la surface (Figure I-6).

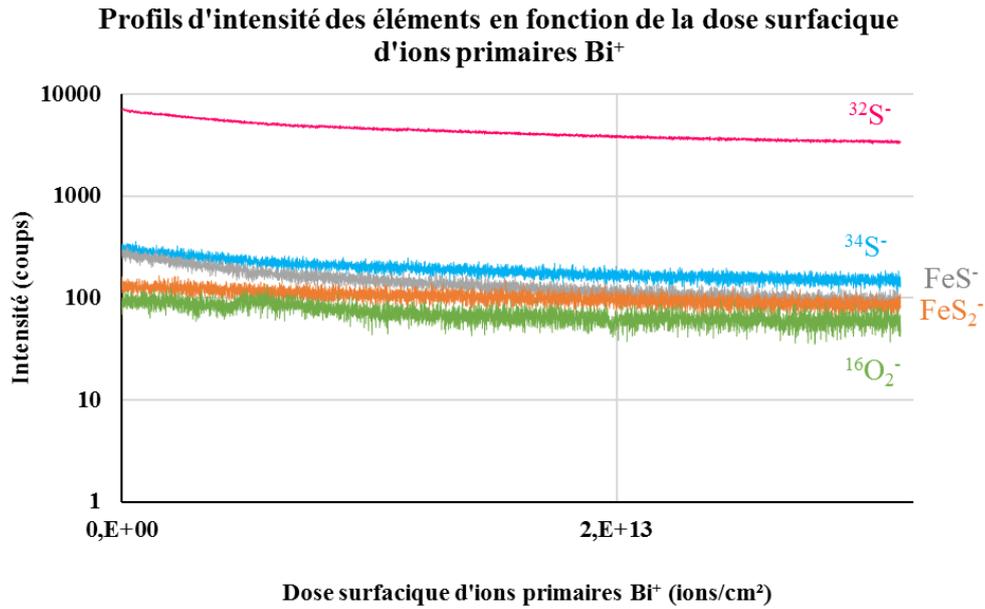


Figure I-6: Profils d'intensité des éléments issu du spectre de masse de la Figure I-5

Ce profil total est ensuite scindé par partie où chaque partie correspond à une dose d'ions primaires reçue par la surface. Ici, la dose d'ions primaires reçue par la surface au total est de $3 \cdot 10^{13}$ ions/cm² (Figure I-7). Un spectre de masse correspondant à chaque zone du profil peut être ensuite reconstruit (Figure I-7) permettant l'obtention des intensités des pics d'intérêt (³²S⁻ et ³⁴S⁻) pour des doses surfaciques d'ions primaires constantes, en fonction du temps d'analyse.

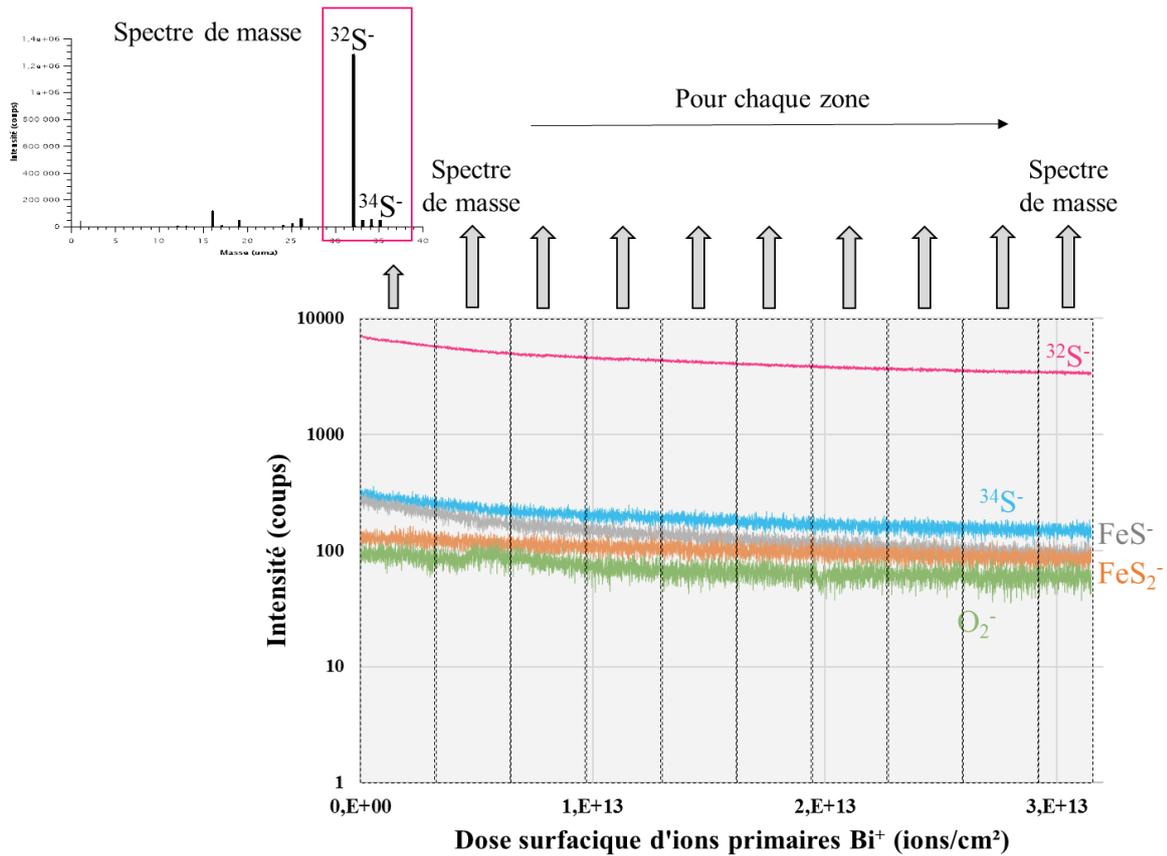


Figure I-7: Profil des éléments scindé en différentes zones et à chaque zone un spectre de masse associé. Pour chacun des spectres de masse obtenu, une calibration en masse est effectuée et le spectre de masse est exporté dans une gamme de masse comprise entre 0 et 40 uma.

Il est parfois possible d'identifier une présence locale d' $^{16}\text{O}_2^-$ sur l'image 2D de la surface analysée (d'où la nécessité d'une excellente résolution latérale) comme le montre la figure suivante (Figure I-8). Grâce au traitement de données sur le logiciel Surface Lab 6.7, il est possible de définir une région d'intérêt (ROI) sur la zone où la quantité d' $^{16}\text{O}_2^-$ est maximale et de reconstruire l'image sans cette zone. Ensuite, en utilisant le spectre de masse associé à cette image 2D de la surface, une partie d' $^{16}\text{O}_2^-$ est retirée du signal $^{32}\text{S}^-$ (Figure I-8).

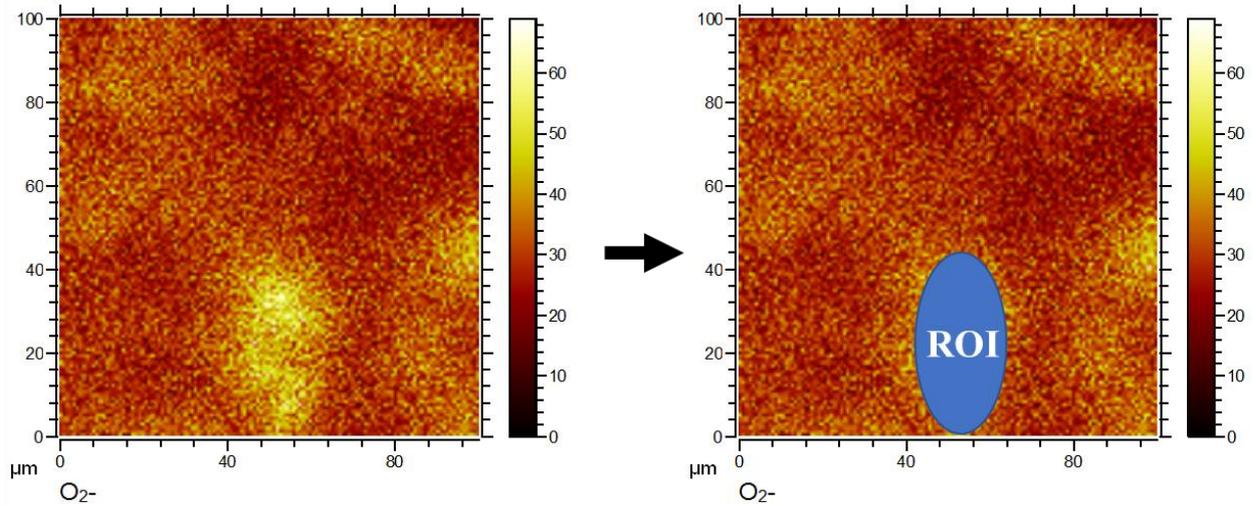


Figure I-8: Cartographie chimique de l'élément $^{16}\text{O}_2^-$

En conclusion, toutes les analyses ont été faites :

- Polarité des ions analysés : négative.
- Mode BA-IMAGE + mode burst (4 pulses).
- Préparation de surface avant analyse : décapage avec le canon de Cs^+ à 2 keV pendant 10 s sur $500 \times 500 \mu\text{m}^2$.
- Analyse avec un faisceau primaire pulsé de Bi^+ à 25 keV et avec un courant d'analyse de l'ordre de 0,02 - 0,03 pA sur $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.
- Résolution massique : $m/\Delta m \approx 5000$
- Résolution latérale : 400 nm
- Pas de saturation du soufre $^{32}\text{S}^-$ → Pas d'application de la loi statistique de Poisson

I.2 Décomposition via le logiciel de peak-fitting CasaXPS

Initialement, le logiciel de peak-fitting CasaXPS est utilisé pour la décomposition des pics obtenus par spectroscopie XPS. Cependant, il dispose également d'un module SIMS et ToF-SIMS permettant le traitement de données brutes issues d'analyses faites par SIMS et ToF-SIMS. Les principales différences entre les spectres issus de la spectroscopie XPS des spectres issus de la spectrométrie ToF-SIMS sont l'abscisse (énergie de liaison *versus* masse) et l'asymétrie des pics.

I.2.1 Des données brutes ToF-SIMS aux données CasaXPS

Une fois les données brutes extraites et compatibles avec le logiciel CasaXPS, il faut effectuer une calibration entre l'unité de temps fictif (appelé « time-bin ») et l'unité de masse. Pour cela, il est nécessaire d'associer le temps à la masse pour quelques éléments. Par exemple, l'hydrogène ^1H a un temps de 33290,3, le carbone ^{12}C a un temps 116396, et ainsi de suite. Il faut donc associer chaque temps à la masse de l'élément considéré.

Une fois chaque association faite, le spectre de masse peut être calibré, et l'abscisse est ensuite exprimée en unité de masse. Ensuite, le spectre de masse est découpé en onglet (appelé « block vamas ») où chaque onglet correspond à une masse.

I.2.2 Régions d'intégration

Les régions de travail choisies sont celles des masses 32 et 34, contenant les pics du $^{32}\text{S}^-$ et du $^{34}\text{S}^-$.

Initialement, le principal interférent identifié était le dioxygène $^{16}\text{O}_2^-$. Il s'est avéré que d'autres espèces interfèrent avec les pics $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$. Toutes les interférences seront traitées dans ce travail. Le Tableau I-2 reprend l'ensemble des pics qui seront pris en considération.

	Elément possible (uma)			
Région 1 de 31,95 à 32,05 uma	^{32}S (31,972)	$^{31}\text{P}^1\text{H}$ (31,982)	$^{16}\text{O}_2$ (31,990)	
Région 2 de 33,95 à 34,02 uma	^{34}S (33,968)	$^{33}\text{S}^1\text{H}$ (33,979)	$^1\text{H}_2^{32}\text{S}$ (33,988)	$^{31}\text{P}^1\text{H}_3$ (33,997)

Tableau I-2: Dans chaque région d'intégration, les possibles interférents identifiés et leurs masses associées.

Parmi ces interférents, il est possible d'identifier la présence de $^{31}\text{P}^1\text{H}$ et $^{31}\text{P}^1\text{H}_3$ validée grâce à la présence de ^{31}P .

Dans un premier temps, des zones d'intégration fixes sont définies pour chacun des deux pics $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$, respectivement (Figure I-9). Les régions d'intérêt se situent entre 31,95 uma et 32,02 uma et entre 33,95 et 34,02 pour les pics du $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$, respectivement. Ces régions ont été choisies afin de ne considérer qu'un unique pic pour $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$, et non les 4 pics liés à l'analyse en mode burst 4 pulses.

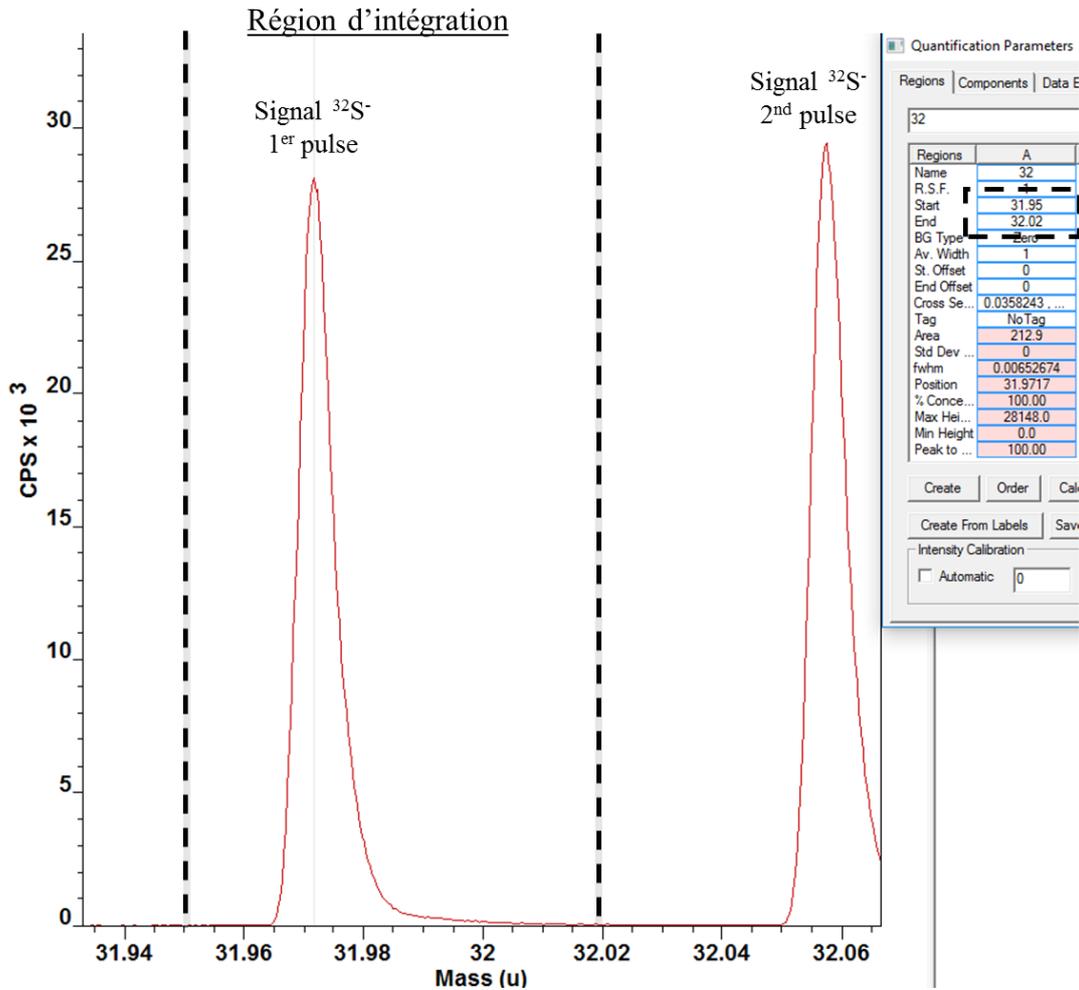


Figure I-9: Exemple de définition de région d'intégration sur le logiciel CasaXPS

I.2.3 La forme mathématique pour la décomposition

Deux formes mathématiques lorentziennes sont proposées (LF et LA, fonctions Lorentzienne/Gaussienne) par le logiciel CasaXPS pour la décomposition des spectres ToF-SIMS. Dans ce travail, le fond continu a été défini à zéro étant donné qu'il n'a pas de signification physique.

Les fonctions mathématiques proposées par le logiciel CasaXPS pour la décomposition de pics ToF-SIMS sont des fonctions asymétriques. Dans ce travail, l'utilisation du logiciel CasaXPS a eu pour objectif de déterminer la forme mathématique des pics expérimentaux sans les associer explicitement à des phénomènes physiques.

La forme mathématique utilisée est appelée LA. Dans un premier temps, la forme symétrique Lorentzienne $L(\mathbf{f}, \mathbf{m/z})$ se définit par :

$$L(x: f, m/z) = \frac{1}{1 + 4 \times \left(\frac{x - m/z}{f}\right)^2}$$

Puis, la forme asymétrique Lorentzienne $LA(\alpha, \beta)$ est:

$$LA(\alpha, \beta) = \begin{cases} [L(x: f, m/z)]^\alpha & x \leq m/z \\ [L(x: f, m/z)]^\beta & x > m/z \end{cases}$$

Où f est la largeur à mi-hauteur, m/z le rapport masse sur charge et α, β sont les paramètres influençant l'asymétrie à droite et à gauche du pic d'intérêt.

Dans cette étude, la forme mathématique LA a été utilisée avec l'addition d'un paramètre n , notée $LA(\alpha, \beta, n)$ où n (entre 0 and 499) contrôle la convolution de la Gaussienne appliquée à la fonction Lorentzienne. Les paramètres à déterminer sont α, β et n .

Afin de déterminer ces paramètres, l'idée a été de prendre comme pic de référence l'isotope du chlore $^{37}\text{Cl}^-$ (Figure I-10). Ce pic est proche en masse du $^{32}\text{S}^-$ et du $^{34}\text{S}^-$ et ne se superpose à aucun autre élément. Par ailleurs, en utilisant le chlore $^{37}\text{Cl}^-$ comme pic de référence, les paramètres α et n sont les mêmes pour chaque analyse et chaque échantillon. Ainsi, le seul paramètre à déterminer est le paramètre β , fonction du côté droit du pic (vers les plus hautes masses), ce qui limite l'erreur sur la décomposition.

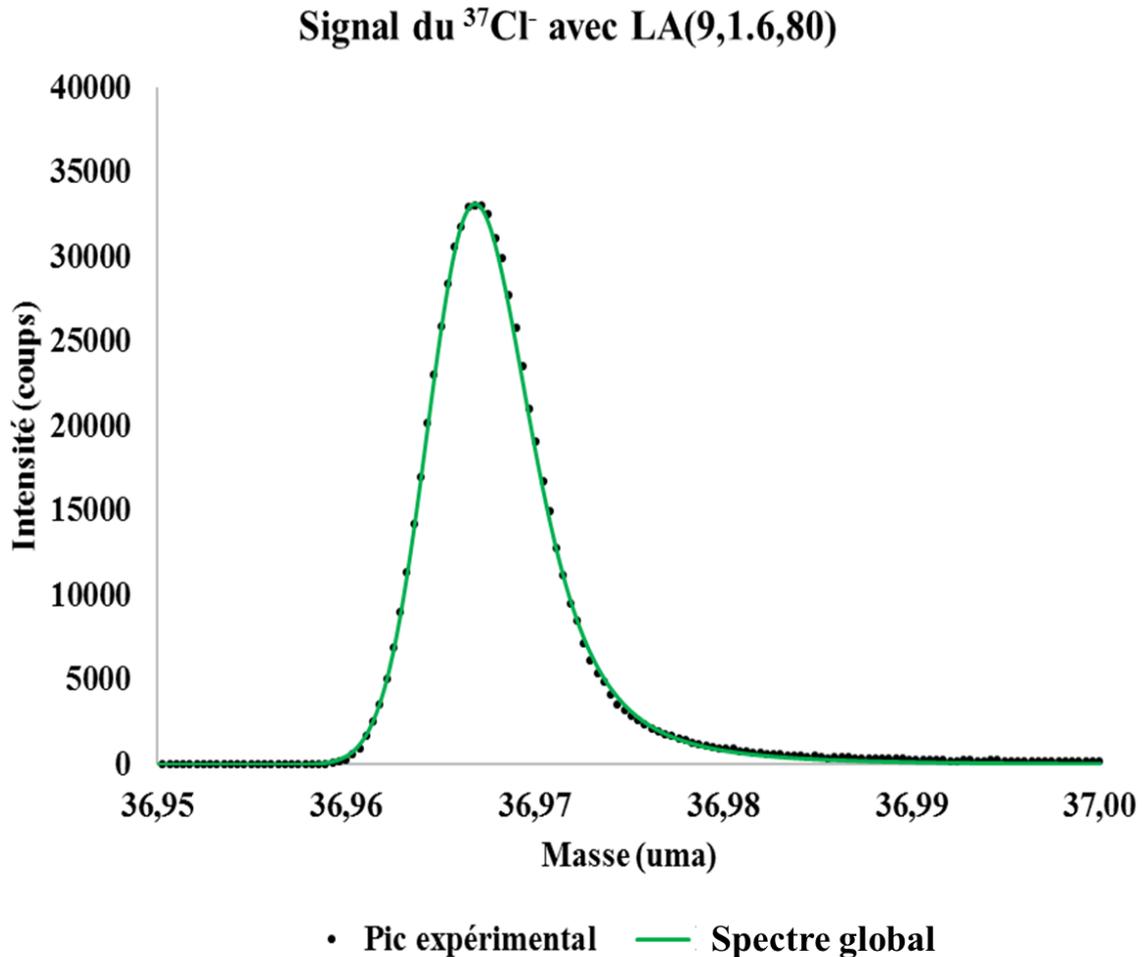


Figure I-10: Signal du $^{37}\text{Cl}^-$ avec la forme mathématique LA(9,1.6,80)

Une fois les paramètres déterminés, ceux-ci sont appliqués aux possibles interférents. Grâce à cela, les aires exactes correspondant aux signaux du $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$ sont calculées ainsi que le fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$.

En conclusion, pour la décomposition des données ToF-SIMS ou SIMS :

Forme mathématique : **LA(α , β , n)**

L'approche pour déterminer les paramètres de la forme mathématique LA fait appel à l'isotope du chlore $^{37}\text{Cl}^-$ pour déterminer les paramètres α , β et n .

I.3 Application de la méthodologie

Une fois les conditions d'analyse par ToF-SIMS sélectionnées et la méthodologie de décomposition avec le logiciel CasaXPS établie, nous avons pu faire l'analyse de différents sulfures de fer afin d'évaluer l'impact du bombardement au césium sur le fractionnement isotopique et la dose surfacique d'ions primaires Bi^+ pour permettre la stabilisation du fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$.

I.3.1 Impact du bombardement au césium lors de la préparation de surface

Tout d'abord, nous avons analysé un échantillon de fer poli miroir sulfuré par voie gazeuse à 300 °C durant 5 min dans une enceinte fermée contenant une pression de 150 mbar de H_2S .

Le transfert de l'échantillon du bâti de sulfuration au spectromètre ToF-SIMS est réalisé sous vide et l'introduction dans le spectromètre est réalisée sous atmosphère contrôlée via une boîte à gants afin de supprimer la possible réoxydation de surface du sulfure lors du passage à l'air et donc limiter au maximum l'intensité du pic $^{16}\text{O}_2^-$. Cet échantillon a été analysé par ToF-SIMS selon les conditions décrites précédemment (§I.1). L'analyse a été faite jusqu'à une dose surfacique d'ions primaires Bi^+ de 5.10^{13} ions/cm².

- Dose surfacique d'ions primaires Bi^+ minimale à atteindre :

Comme décrit précédemment, le spectre de masse associé à cette analyse est scindé en plusieurs spectres de masses en fonction de la dose surfacique d'ions primaires Bi^+ reçue. Chaque pic d'intérêt ($^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$) présent sur le spectre a été décomposé ensuite avec la forme mathématique LA selon la méthode expliquée en §I.2 (Figure I-11, Figure I-12).

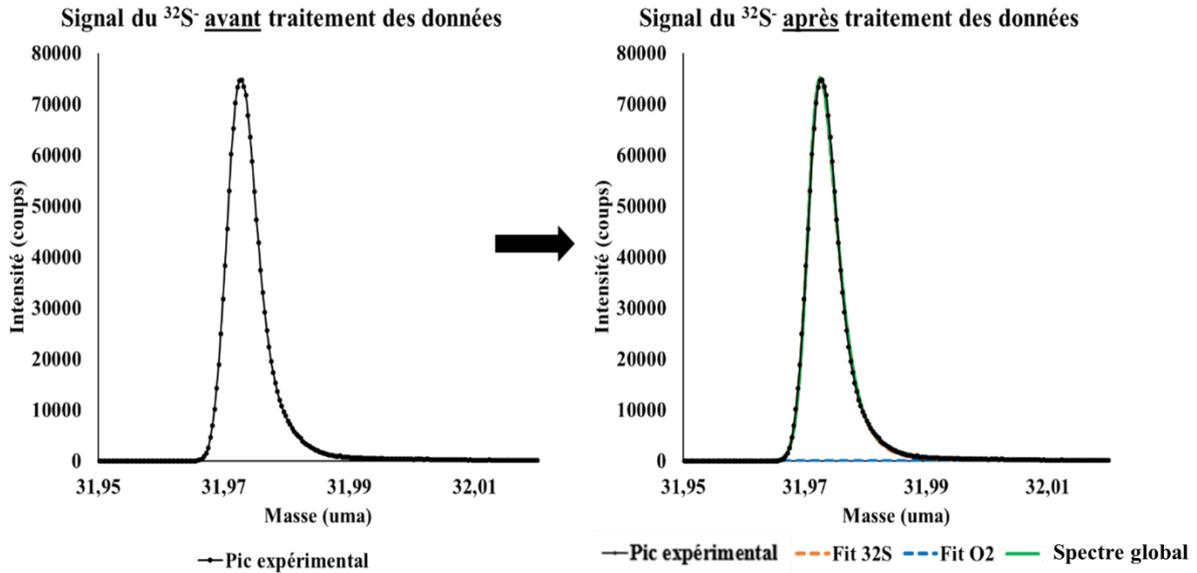


Figure I-11: Signal du $^{32}\text{S}^-$ avant et après traitement des données par CasaXPS

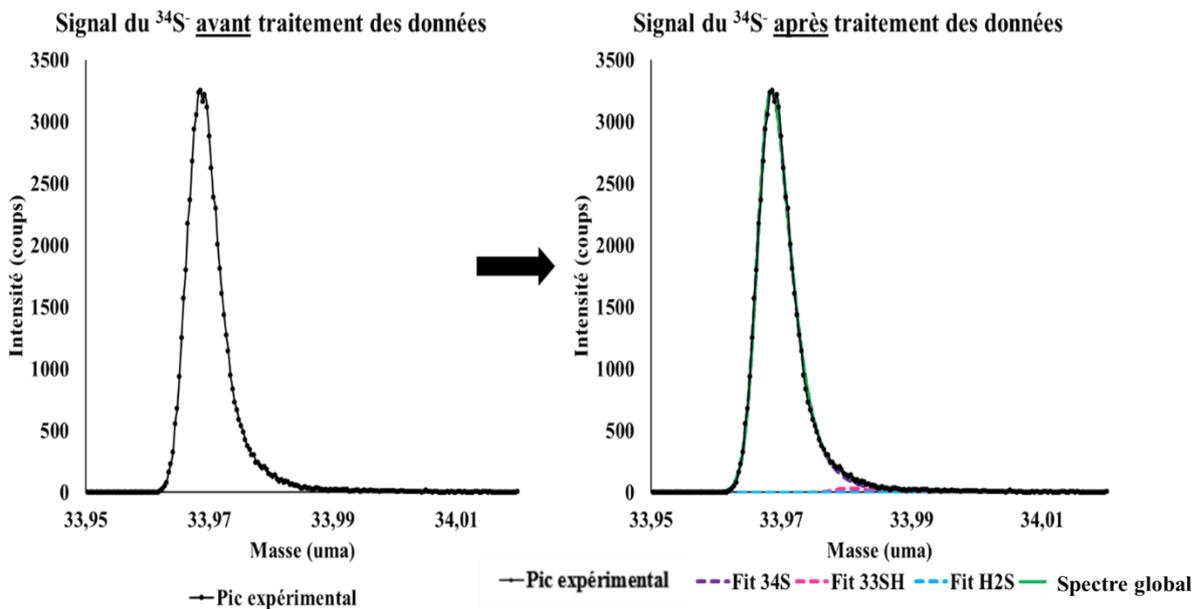


Figure I-12: Signal du $^{34}\text{S}^-$ avant et après traitement des données par CasaXPS

L'échantillon de sulfure de fer ayant été préservé de l'atmosphère, le pic $^{16}\text{O}_2^-$ qui vient en interaction avec le pic $^{32}\text{S}^-$ est donc maintenu à très faible intensité.

A partir des spectres de masse décomposés sur la zone analysée par ToF-SIMS, nous avons accès aux réelles proportions du $^{32}\text{S}^-$ et du $^{34}\text{S}^-$ présents sur la surface. Ainsi, il nous est possible de calculer le fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ provenant d'un sulfure de fer d'origine abiotique.

Le graphique ci-dessous (Figure I-13) représente le fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ calculé après traitement des données en fonction de la dose surfacique d'ions primaires Bi^+ .

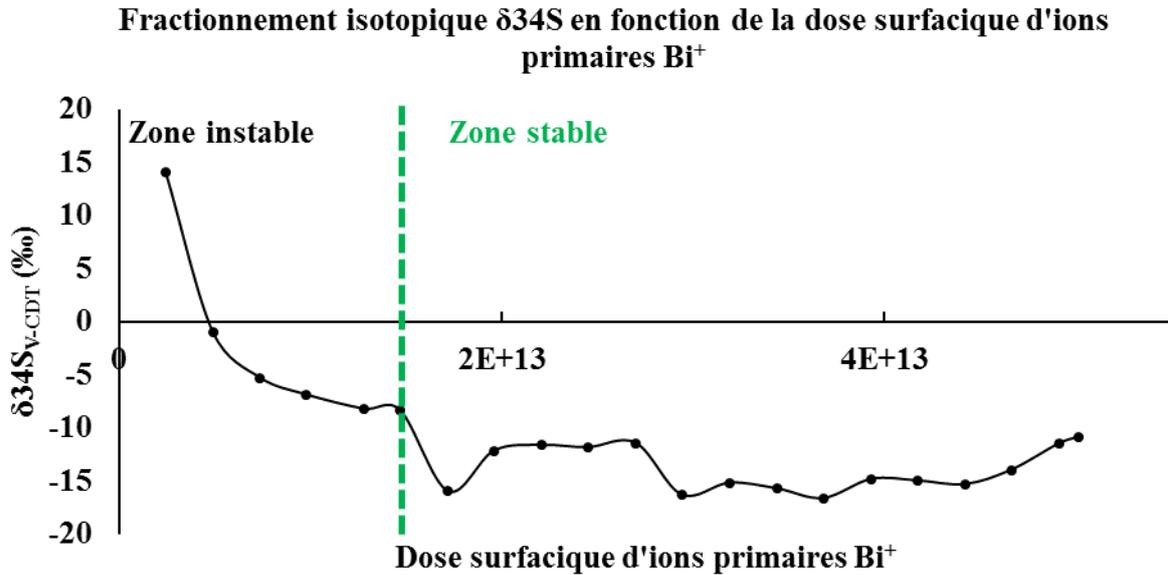


Figure I-13: Graphique du fractionnement isotopique calculé après traitement des données par CasaXPS en fonction de la dose surfacique d'ions primaires Bi^+

Il est possible de distinguer deux zones sur cette figure : une première, instable, où le fractionnement isotopique décroît et tend à se stabiliser à partir de la seconde zone qualifiée de stable. Cette seconde zone commence à partir d'une densité surfacique d'ions Bi^+ d'environ 10^{13} ions/cm². Notre échantillon a subi un décapage ionique (à l'aide des ions Cs^+) avant analyse pour supprimer la contamination de surface susceptible de perturber le calcul du fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$. Cette étape de préparation de surface avant toute analyse entraîne l'implantation de césium dans le matériau qui serait responsable de l'instabilité du fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ jusqu'à une dose surfacique reçue d'environ 10^{13} ions/cm². Au-delà de cette dose, il semble que la quantité de Bi^+ , reçue par la surface, a permis d'éliminer les atomes de Cs^+ implantés durant la phase de préparation de la surface. Il n'y aurait donc plus d'impact sur le fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ et la mesure serait stable. Il est connu que le césium améliore le rendement d'ionisation du soufre, cependant, il n'est théoriquement pas censé modifier différemment le rendement d'ionisation de chaque isotope du soufre.

Ce travail montre qu'il est nécessaire d'atteindre la valeur minimale d'environ 10^{13} ions/cm² pour interpréter les valeurs de fractionnement isotopique déterminées par ToF-SIMS. Toutes

les données dans ce travail seront donc calculées dans la zone de stabilité du fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$, soit pour des doses surfaciques d'ions Bi^+ supérieures ou égales à 1.10^{13} ions/cm².

- Impact du césium sur la valeur du fractionnement isotopique :

Une seconde expérience a été faite afin de confirmer l'impact du césium sur la valeur du fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$.

Sur un échantillon de sulfure de fer abiotique formé par voie gazeuse, la surface a été initialement bombardée durant 5 min puis analysée par spectrométrie ToF-SIMS. Après avoir atteint une dose d'ions Bi^+ d'environ 1.10^{13} ions/cm², la même zone de la surface est à nouveau bombardée pendant 10s par les ions Cs^+ .

La Figure I-14 montre l'enchaînement des différentes étapes ainsi que le fractionnement isotopique calculé. A partir de cette figure, on voit clairement que la réimplantation de césium entraîne immédiatement l'augmentation du fractionnement isotopique. On confirme donc ici que l'implantation du césium joue un rôle sur la valeur du fractionnement isotopique obtenu. Cela pourrait être le résultat de l'évolution différente du rendement d'ionisation de chaque isotope du soufre en présence de Cs^+ implanté à la surface des matériaux.

Par contre, le temps de bombardement au césium ne semblerait pas avoir d'impact sur le temps nécessaire à la stabilisation du fractionnement isotopique. Comme on l'a vu précédemment, la stabilité du fractionnement isotopique serait effective pour une dose d'ions primaires surfacique d'environ 1.10^{13} ions/cm² quel que soit le temps de décapage.

Cela pourrait s'expliquer par le fait que durant l'abrasion ionique, les ions Cs^+ initialement implantés pourraient être expulsés durant les cycles d'abrasion successifs. Ainsi, la dose d'ions Cs^+ implantée initialement dans le matériau est indépendante du temps de décapage.

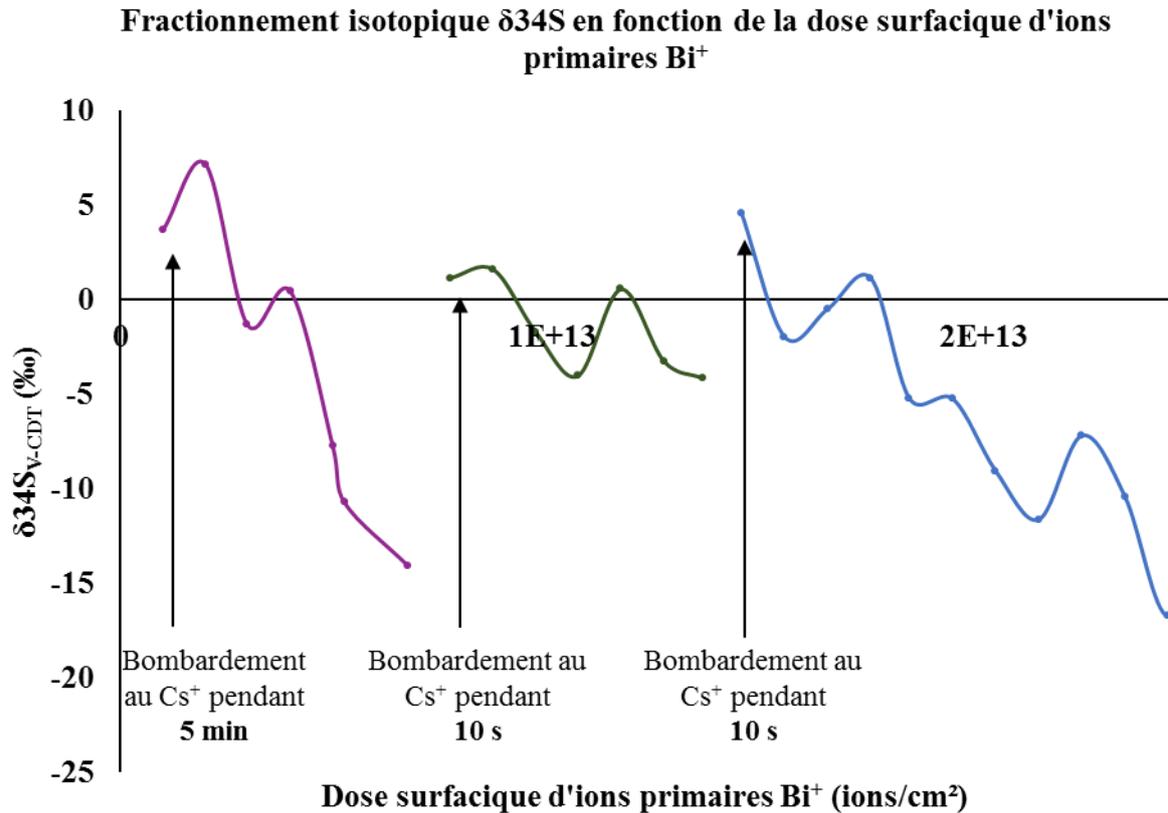


Figure I-14: Fractionnement isotopique en fonction de la dose surfacique d'ions primaires Bi^+ avec des préparations de surface différentes (5 min, 10s puis 10s de bombardement au Cs^+) sur la même zone

I.3.2 Nécessité de la décomposition des pics $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$

Afin d'évaluer l'importance de la décomposition des données issues de spectres de masse bruts, la décomposition a été faite sur un échantillon de sulfure de fer abiotique formé par voie électrochimique. Cet échantillon contient une importante quantité d'oxygène (^{16}O), donc il est intéressant d'évaluer l'impact de la quantité d'oxygène (^{16}O) présente dans le pic du $^{32}\text{S}^-$ sur le calcul du fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$.

L'échantillon de fer pur a été poli miroir, puis sulfuré par voie électrochimique par l'imposition d'un potentiel à $E = -0,8 \text{ V/ECS}$ dans une solution désaérée de 10 mM de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et 10^{-2} M de NaOH ($\text{pH} = 11$). Ensuite, l'échantillon a été analysé par spectrométrie ToF-SIMS sur deux zones différentes suivant les conditions expliquées en §I.1, puis le spectre de masse 2D issu de cette analyse a été décomposé selon la méthodologie décrite en §I.2.

Dans un premier temps, nous obtenons les pics de $^{32}\text{S}^-$ et de $^{34}\text{S}^-$ bruts, c'est-à-dire sans traitement des données (Figure I-15a et Figure I-16a).

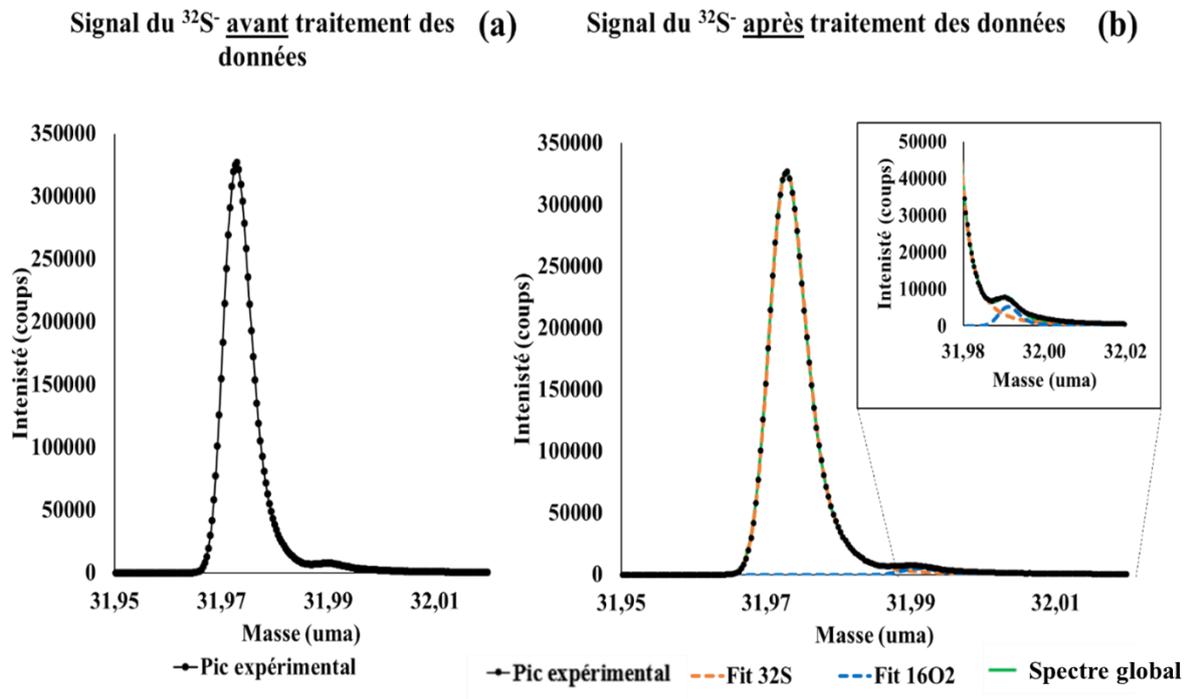


Figure I-15: Signal du $^{32}\text{S}^-$ sur un échantillon de sulfure de fer formé par voie électrochimique avant (a) et après (b) traitement des données (avec CasaXPS).

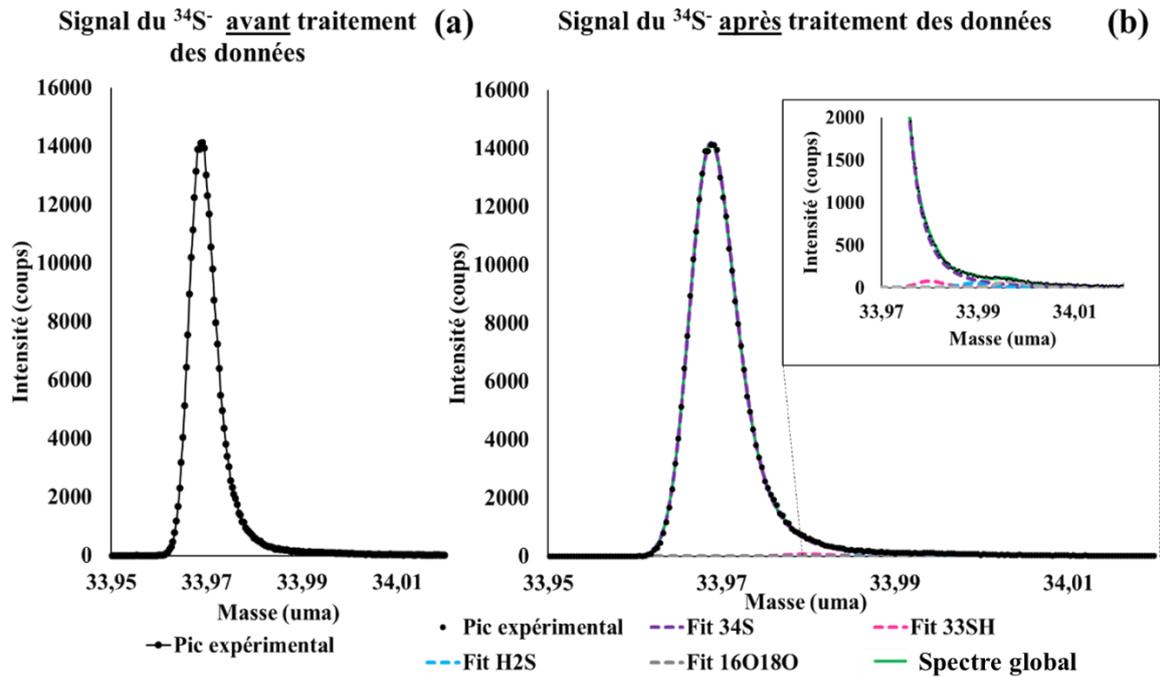


Figure I-16: Signal du $^{34}\text{S}^-$ sur un échantillon de sulfure de fer formé par voie électrochimique avant (a) et après (b) traitement des données (avec CasaXPS).

A partir des spectres de masse bruts, la forme mathématique pour la décomposition et l'élimination des interférents dans la région des pics du $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$, a été déterminée grâce au pic de l'isotope du chlore $^{37}\text{Cl}^-$. Les paramètres déterminés sont les suivants : LA(9,1.45,80). Nous avons appliqué cette forme mathématique à tous les interférents potentiels dans les deux zones d'intégration (Figure I-15b et Figure I-16b).

Les valeurs moyennes de fractionnement isotopique obtenues avant et après décomposition sont présentées dans le tableau suivant (Tableau I-3). La variabilité a été calculée en faisant la moyenne des variabilités obtenues sur chaque zone analysée, c'est-à-dire deux zones.

	Fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ (‰)	Variabilité sur le fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ (‰)
Avant traitement des données	0,90	7,59
Après traitement des données	-0,27	7,05

Tableau I-3: Valeurs moyennes des fractionnements isotopiques obtenus avant et après traitement des données par CasaXPS sur un échantillon de sulfure de fer abiotique formé par voie électrochimique

La valeur de fractionnement isotopique obtenue après la décomposition des pics est plus faible que celle avant le traitement des données. Cette observation peut être expliquée du fait qu'il y avait une forte présence d' $^{16}\text{O}_2^-$ dans le pic de $^{32}\text{S}^-$ donc la proportion de $^{32}\text{S}^-$ était surestimée avant traitement des données. Les variabilités sur les valeurs de fractionnement isotopique déterminées entre avant et après traitement des données restent similaires.

La méthode mise au point sera donc adoptée dans la suite de ce travail.

II. Chapitre 2 : Etude de sulfures de fer formés par voie abiotique et par voie biotique

II.1 Etat de l'art sur les sulfures de fer

La biocorrosion ou la corrosion induite par les micro-organismes est un phénomène incluant la participation de micro-organismes dans la corrosion de matériaux (Beech et al., 2000; Donlan and Costerton, 2002; Hamilton, 1985; Little and Wagner, 1997; Little et al., 2015). L'activité de micro-organismes peut modifier l'environnement, particulièrement au niveau de l'interface substrat/environnement (Hamilton, 1985; Little and Lee, 2007). L'activité bactérienne, influencée par la nature du substrat métallique, l'environnement (nutriments, pH, température, ...), autant que les micro-organismes impliqués, peut conduire à des modifications de vitesse de corrosion et de mécanismes de corrosion.

La biocorrosion impacte différents secteurs industriels comme l'industrie papetière, l'industrie nucléaire, l'industrie agroalimentaire ou encore l'industrie pétrolière (Enning and Garrelfs, 2014; Grousset et al., 2016a, 2016b; Kittel et al., 2013; Little and Wagner, 1996; Ropital and Chauvin, 2010). Le coût de la corrosion représente environ 4 % du PIB de la plupart des pays développés (Beech and Gaylarde, 1999; Heitz et al., 1996; Javaherdashti, 2000), et d'après Flemming *et al.*, environ 20 % de ce total est dû à la biocorrosion (Heitz et al., 1996).

Plusieurs travaux se sont donc concentrés sur la compréhension des mécanismes de la biocorrosion (Beech, 2003; San et al., 2014; Torres Bautista et al., 2015, 2014; Videla and Herrera, 2009), mais ceux-ci sont complexes et restent encore souvent peu ou mal compris (Angell and Urbanic, 2000).

De nombreuses bactéries sont impliquées dans la biocorrosion comme les bactéries ferro-, sulfato-, CO_2^- réductrices et les bactéries sulfato-oxydantes. Les **Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR)** sont connues pour être particulièrement agressives dans les processus de corrosion (Brunner and Bernasconi, 2005; Marietou et al., 2018; Rabus et al., 2013; Stipanicev et al., 2013). Les BSR constituent un groupe de différents types et souches de bactéries, dont la plupart

sont anaérobies. Elles réduisent les sulfates présents dans l'environnement en sulfures par un processus dissimilatoire (Brunner and Bernasconi, 2005; Marietou et al., 2018; Rabus et al., 2013). Ainsi, la présence de BSR conduit à la formation de gaz H₂S ou d'ions hydrogénosulfures HS⁻ (essentiellement en milieu aqueux), tous deux corrosifs et considérés comme dangereux (Pfennig et al., 1981; Postgate, 1979).

La corrosion du fer, causée par les BSR, conduit à la formation de plusieurs composés comme la mackinawite (FeS tetragonale), la pyrite (FeS₂), la pyrrhotite (Fe_{1-x}S, où x = 0 à 0,2), la troïlite (FeS hexagonale) et la greigite (Fe₃S₄) (Rickard and Luther, 2007).

Il a été montré que durant leur respiration, les bactéries consomment préférentiellement les isotopes légers plutôt que les isotopes lourds. En effet, les liaisons avec ³²S sont plus faibles que celles avec ³⁴S (Hoefs, 2009). Ceci conduit à l'enrichissement en isotopes légers dans les substances d'origine bactérienne, à savoir le gaz H₂S et les ions hydrogénosulfures HS⁻.

Les sulfures de fer formés sur des aciers peuvent donc avoir différentes origines : une origine dite **abiotique** (lorsque le processus de corrosion n'implique pas l'activité bactérienne) et une origine **biotique** (lorsque le processus de corrosion est le résultat de l'activité bactérienne). La comparaison d'abondances isotopiques est utilisable pour identifier l'origine des produits de corrosion.

Le rapport isotopique se définit comme étant le rapport des abondances isotopiques des deux principaux isotopes. Le rapport isotopique du soufre s'écrit selon l'équation suivante :

$$R^{34S} = \frac{\text{Abondance de } ^{34}\text{S}}{\text{Abondance de } ^{32}\text{S}} \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{II-1} \end{array}$$

Il a été montré que le rapport isotopique du soufre variait en fonction de l'origine, abiotique ou biotique (Chambers and Trudinger, 1979; Harrison and Thode, 1958; Kaplan and Rittenberg, 1964; Thode, 1991). L'abondance naturelle moyenne du soufre en absence de BSR est connue pour être $R^{34S} = 0,04519$ (Hoefs, 2009; Rosman and Taylor, 1998). Cette valeur correspond à un rapport isotopique moyen. Rosman et Taylor (Rosman and Taylor, 1998) montrent que les variations de l'abondance naturelle de chaque isotope sont comprises entre 94,537 et 95,018 % et entre 4,655 et 3,993% pour les isotopes ³²S et ³⁴S, respectivement. Dans le cas de la

biocorrosion induite par les BSR, à cause de leur préférence pour les isotopes légers, le rapport isotopique est inférieur à celui de l'abondance naturelle.

Au cours de ce travail, cette différence de composition isotopique sera donc exploitée pour identifier l'origine, abiotique ou biotique, des sulfures de fer.

Dans la littérature, et pour permettre une comparaison entre laboratoires, la notation de fractionnement isotopique est utilisée (Coplen, 2011). Il se définit par :

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{référence}}(\text{‰}) = \left(\frac{\text{R}^{34}\text{S}_{\text{échantillon}}}{\text{R}^{34}\text{S}_{\text{référence}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{II-2} \end{array}$$

La première référence utilisée pour l'étude de la composition isotopique du soufre était la troïlite provenant de la météorite **Canyon Diablo Troïlite, CDT**, qui s'est écrasée en Arizona en 1891 (Buchwald, 1975; Jensen and Nakai, 1962; Macnamara and Thode, 1950). Cependant, Beaudoin *et al.* (Beaudoin et al., 1994) ont montré que la météorite était inhomogène d'un point de vue isotopique. Cette inhomogénéité rend difficile l'utilisation de cette météorite comme référence pour permettre la comparaison des données entre laboratoires.

En 1993, l'Agence d'Energie Atomique Internationale a proposé un matériau de référence, appelé IAEA S-1 (Ding et al., 2001, 1999; International Atomic Energy Agency, 1993), qui est un sulfure d'argent, synthétisé en laboratoire, homogène et permettant la comparaison entre les données issues de différents laboratoires. La calibration de ce nouveau matériau par rapport à la CDT était impossible du fait de l'inhomogénéité de la CDT. Il a donc été proposé d'adopter la valeur de fractionnement isotopique pour le matériau IAEA S-1 de -0,3 ‰ sur une échelle fictive, appelée **Vienna – Canyon Diablo Troïlite (V-CDT)**. Il est ainsi recommandé de normaliser les données de composition isotopique du soufre selon cette nouvelle échelle en utilisant le matériau de référence IAEA S-1.

Ce matériau a été préparé artificiellement à partir de soufre élémentaire enrichi en isotope (^{32}S , ^{33}S et ^{34}S). Les espèces résultantes, Ag_2^{32}S , Ag_2^{33}S et Ag_2^{34}S , préparés par gravimétrie, forment un composé Ag_2S d'origine abiotique, dont la composition isotopique finale s'approche de celle naturelle (Ding et al., 2000). Ding *et al.* (Ding et al., 2001) ont mesuré l'abondance isotopique du matériau de référence IAEA S-1, correspondant à $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}=22,6504$. Sachant que

$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}^{\text{IAEA S}^{-1}} = -0,3 \text{ ‰}$, il a été possible de calculer un rapport isotopique de la V-CDT qui vaut $R^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = 0,0441626$.

Dans ce travail, toutes les données ont été calculées par rapport à l'échelle V-CDT (Équation II-2) avec comme référence le rapport isotopique suivant $R^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = 0,0441626$.

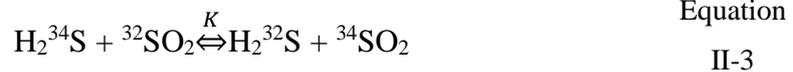
Afin d'avoir accès à la composition isotopique présente sur un sulfure de fer, la technique d'analyse utilisée est la spectrométrie de masse ToF-SIMS. Seyeux et Marcus (Seyeux and Marcus, 2016) ont montré la capacité du spectromètre ToF-SIMS à identifier l'origine de sulfures de fer (en utilisant directement le rapport isotopique obtenu à partir des spectres de masse). Afin d'améliorer la précision de cette méthode, comme les signaux $^{32}\text{S}^-$ et $^{16}\text{O}_2^-$ se superposent, une méthode de décomposition des spectres de masse a été appliquée, dans ce travail, sur les spectres obtenus par ToF-SIMS. Pour cela, l'analyse ToF-SIMS de sulfures de fer de référence fiables est nécessaire.

Différents facteurs peuvent influencer le fractionnement isotopique issu d'un processus de corrosion d'origine biotique ou d'un processus abiotique. Dans le cas d'un processus biotique, le fractionnement isotopique est compris entre 0 et 66 ‰ (Canfield, 2001). Cette large étendue peut s'expliquer d'une part par les différences propres aux différentes espèces bactériennes sulfato-réductrices (Detmers et al., 2001), et d'autre part par la variabilité environnementale (le type de donneur d'électron (Kaplan and Rittenberg, 1964; Sim et al., 2011), concentration en sulfate à disposition de la bactérie (Harrison and Thode, 1958; Kaplan and Rittenberg, 1964) et température de croissance de la bactérie (Canfield et al., 2006; Harrison and Thode, 1958; Kaplan and Rittenberg, 1964)).

Van Dijk *et al.* (van Dijk et al., 2018) ont montré que la composition isotopique des sidérites peut être utilisée pour en déduire la température et/ou la composition isotopique des fluides d'où elles proviennent. Au cours de leur étude, ils ont synthétisé des sidérites par voie abiotique et par voie biotique dans une gamme de température comprise entre 37°C et 62°C. Selon les deux voies de synthèse, abiotique et biotique, ils ont pu mettre en évidence une corrélation entre le fractionnement isotopique et la température. Ces observations sont en accord avec les précédents travaux de Carothers *et al.* (Carothers et al., 1988).

Une réaction chimique entre deux réactifs et donnant deux produits est définie par une constante d'équilibre K. Cette constante d'équilibre K est dépendante de la température et rend compte d'un enrichissement ou d'un appauvrissement en un isotope, caractéristique d'un échange isotopique.

Thode et al. (Thode, 1991; Thode et al., 1971) présente la réaction suivante :



Cette réaction est définie par une constante d'équilibre K :

$$K = \frac{[\text{H}_2^{32}\text{S}][{}^{34}\text{SO}_2]}{[\text{H}_2^{34}\text{S}][{}^{32}\text{SO}_2]}$$

Équation
II-4

Soit

$$K = \frac{R^{34}\text{S}(\text{SO}_2)}{R^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})}$$

Équation
II-5

Par analogie avec le fractionnement isotopique, il est possible d'écrire :

$$\delta (\text{‰}) = (K - 1) \times 1000$$

Équation
II-6

D'après Thode (Thode, 1991), la constante K vaut 1,0064 à 800°K. Cela induit un fractionnement isotopique pour l'espèce SO₂ plus lourd de 6,4 ‰ par rapport à celui de l'espèce H₂S. L'augmentation de la température entraîne une diminution de (K-1), et donc de K. Si K diminue, il y a de moins en moins d'enrichissement en ³⁴S pour le produit SO₂.

Dans ce cas, si K est supérieur à 1, il y a un enrichissement en ³⁴S. S'il est inférieur à 1, il y a un enrichissement en ³²S lorsque l'on s'intéresse au produit SO₂.

Il a également été observé une modification du fractionnement isotopique lors d'un changement de phase. Ce type de fractionnement isotopique est communément observé lors de la mesure du fractionnement isotopique δ¹⁸O entre l'eau de mer et la vapeur d'eau de mer. La phase vapeur (la moins condensée) est systématiquement enrichie en isotope léger et la phase aqueuse (la plus condensée) est enrichie en isotope lourd (Couchoud, 2008; Criss, 1999; Hoefs, 2009; Schauble, 2004).

L'objectif de ce travail est de développer une méthode d'analyse couplée à une méthode de décomposition des spectres de masse pour identifier l'origine, abiotique et biotique, de sulfures

de fer. Ce chapitre a été scindé en trois parties. La première partie porte sur l'étude de sulfures de fer formés à température ambiante en phase aqueuse, la seconde partie aborde l'étude de sulfures de fer formés en phase gazeuse à haute température et la troisième reprend les résultats obtenus et apporte des interprétations et discussions sur ces résultats. Dans chacune des parties, une partie expérimentale sera décrite afin d'expliquer les différentes voies de sulfuration utilisées pour produire les échantillons de référence de sulfures de fer, une seconde se focalise sur les techniques d'analyse de surface utilisées et enfin la troisième sur la méthode de décomposition des spectres de masse développée avec le logiciel CasaXPS.

II.2 Partie 1 – Etude de sulfures de fer formés par voie aqueuse à température ambiante

Dans cette partie, des sulfures de fer ont été préparés dans des conditions aqueuses à température ambiante. Ensuite, ils ont été analysés par ToF-SIMS afin d'avoir accès à la composition isotopique des sulfures de fer formés.

II.2.1 Matériels et méthodes

II.2.1.1 Préparation de sulfures de fer en conditions aqueuses à température ambiante

❖ Sulfure de fer abiotique par voie aqueuse à température ambiante :

Dans cette partie, les échantillons utilisés sont des substrats de fer pur (99,99%) provenant de la société Goodfellow. Ils ont été polis sur papiers abrasifs, à base de carbure de silicium de grades croissants jusqu'au 4000, puis à l'aide de suspensions diamantées de 6 à ¼ µm afin d'obtenir une finition miroir. Les échantillons sont plongés dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 2 min, puis rincés à l'éthanol et à l'eau ultrapure. Finalement, ils sont séchés grâce à un flux d'air comprimé. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite sulfurés par voie

électrochimique dans une solution contenant les ions HS^- d'origine abiotique (absence de bactéries dans la solution).

Le montage permettant la sulfuration électrochimique des substrats de fer est présenté sur la figure suivante (Figure II-1). La cellule électrochimique utilisée est une cellule à 3 électrodes avec :

- Une électrode de référence (électrode au calomel saturée au chlorure de potassium) placée dans une allonge remplie de la solution électrolytique. L'allonge permet d'éviter la contamination de la solution électrolytique par l'électrode de référence.
- Une électrode de travail, l'échantillon, maintenue sur un porte-échantillon, l'étanchéité étant assurée par un joint placé entre l'échantillon et le porte-échantillon.
- Une contre-électrode (fil de platine).

Les expériences d'électrochimie ont été faites à l'aide d'un potentiostat série SP 200 provenant de la société Bio-Logic et les paramètres de mesure ont été établis à l'aide du logiciel EC-Lab.

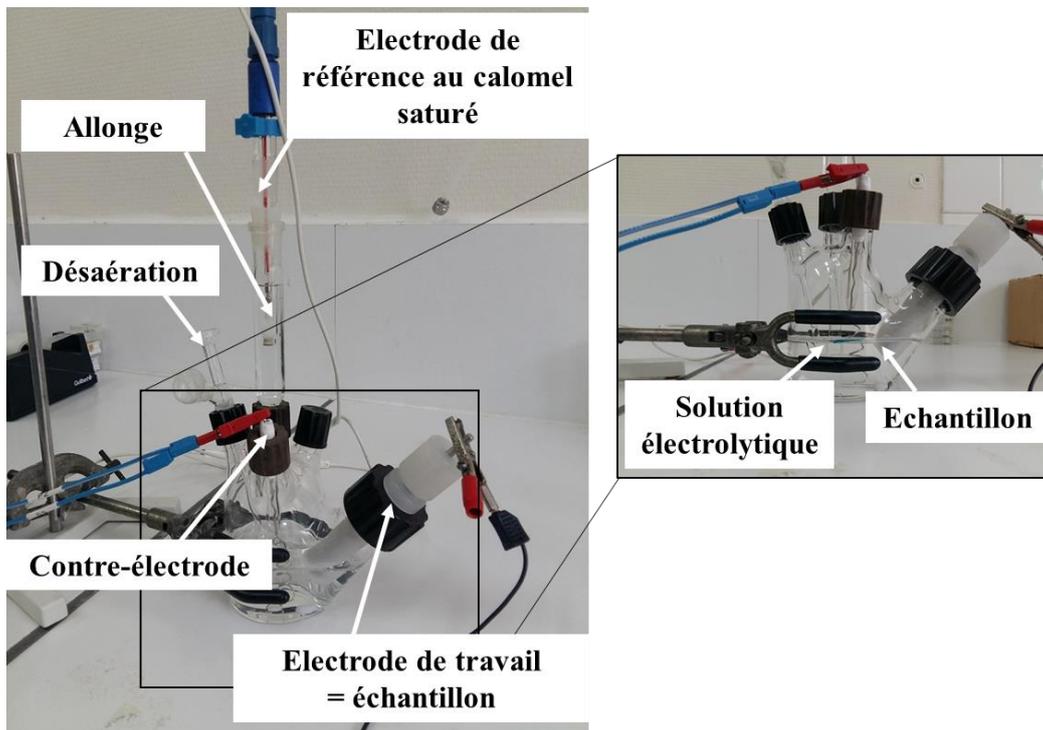


Figure II-1: Montage de la cellule électrochimique à 3 électrodes

Pour former le sulfure de fer, le substrat de fer pur poli miroir est introduit dans la cellule électrochimique contenant une solution de Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$ (10 mM, pH = 11) au préalable désaérée pendant 30 min. Un balayage linéaire depuis l'OCP jusqu'à une valeur de potentiel $E = -1,25$ V/ECS a été appliqué avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Le potentiel est ensuite maintenu à $-1,25$ V/ECS pendant 1 min. Enfin, un potentiel de $-0,8$ V/ECS est appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail pendant 50 min pour permettre la sulfuration de l'échantillon. Ce potentiel ($E = -0,8$ V/ECS) a été déterminé en faisant une voltamétrie cyclique en présence de Na_2S , où le pic à $-0,8$ V/ECS correspond à la formation de sulfures à la surface du fer (Figure II-2).

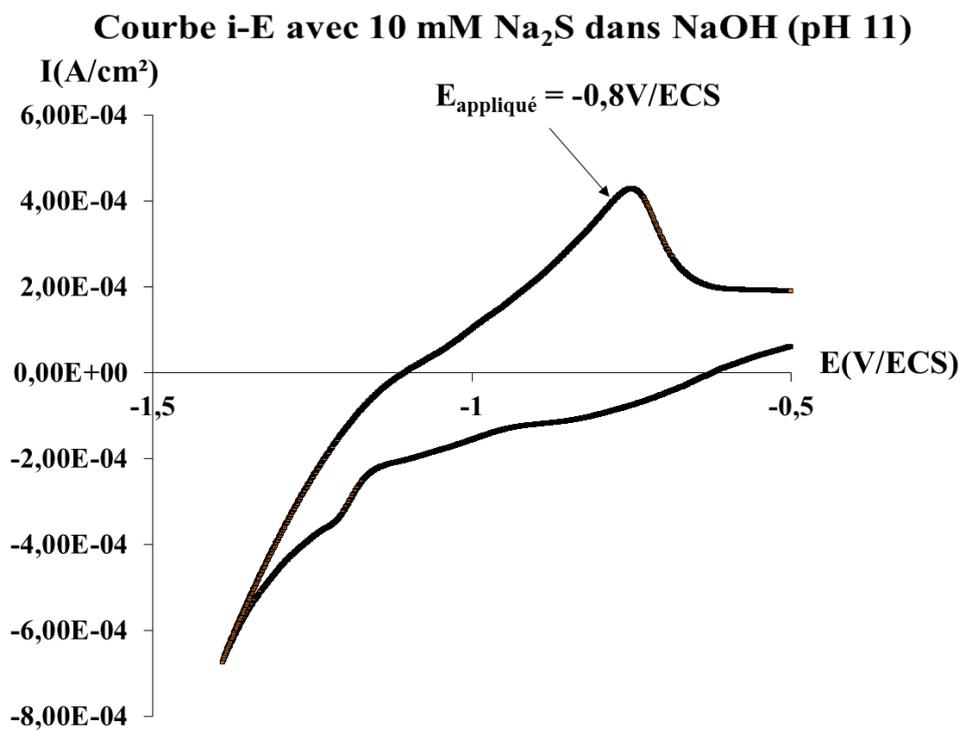


Figure II-2: Courbe i-E obtenue sur un substrat de fer pur immergé dans une solution contenant 10 mM Na_2S (pH 11). Vitesse de balayage 10 mV/s.

❖ Sulfure de fer biotique par voie aqueuse à température ambiante :

Cette partie a été réalisée grâce à une collaboration avec l'Université d'Oklahoma (USA). Les échantillons utilisés sont également des substrats de fer pur (99,99%) provenant de la société Goodfellow. Ils ont été polis sur papiers abrasifs, à base de carbure de silicium de grades

croissants jusqu'au 4000, puis à l'aide de suspensions diamantées de 6 à $\frac{1}{4}$ μm afin d'obtenir une finition miroir. La dernière étape de polissage permettant la finition miroir des échantillons a été faite dans une chambre anaérobie. Puis, les échantillons sont rincés à l'acétone. Ils sont ensuite séchés en tamponnant un papier absorbant. Ces échantillons sont ensuite sulfurés en milieu aqueux dans les conditions décrites ci-dessous.

Dans le cas d'une sulfuration d'origine biotique, un milieu de culture aqueux contenant des ions sulfates et des bactéries sulfato-réductrices (BSR) est utilisé. Le but, ici, est d'obtenir, du fait de l'activité bactérienne, une solution contenant des ions hydrogénosulfures HS^- en solution. Cette solution finale, débarrassée de l'excédent d'ions sulfates (SO_4^{2-}) et des bactéries, sera alors utilisée pour sulfurer les échantillons de fer pur polis miroir. La préparation détaillée du milieu de culture est décrite plus précisément ci-dessous.

La souche bactérienne choisie pour notre étude est la souche *Desulfovibrio alaskensis*, provenant d'un biofilm aquatique (Feio, 2004; Zinkevich and Beech, 2000a). Le milieu de croissance utilisé pour cette souche est un milieu contenant 90% d'eau et 10% de solution saline Widdel concentrée 10 fois (Tableau II-1). Il a été ajouté à ce milieu, 10 mL de solution de traces éléments/métaux concentrée 100 fois (éléments communément rajoutés lors d'une préparation de milieu de culture ; cf. **Annexe C**), puis 3,5 g de Na_2SO_4 (source de sulfates), 10 mL de lactate de sodium à 60% (substrat organique utilisé pour cette étude), puis 1 mL de résazurine (indicateur colorimétrique pour indiquer la présence d'oxygène ou non). Le pH est ensuite ajusté à 7,2 par ajout de NaOH à 0,1 M et la solution est tamponnée par ajout de 3,5 g de NaHCO_3 (agit comme tampon pH par équilibre avec le CO_2 en phase gazeuse). Finalement, le mélange est autoclavé à 120 °C et désaéré grâce à un mélange de gaz N_2/CO_2 pendant 2h. Une fois le mélange prêt, il est ajouté 10 mL de vitamines (Zinkevich and Beech, 2000b) (cf. **Annexe C**), qui servent à stimuler la croissance des bactéries (Balch et al., 1979).

La source de sulfates n'étant pas renouvelée, le milieu de culture est considéré comme un milieu fermé. Finalement, nous obtenons un milieu de culture stérile, sans oxygène et propice à la croissance des bactéries.

Milieu de Widdel Pour 1L de milieu

Composé	g/L	10x (g/L)
NaCl	20	200
MgCl ₂ , 6H ₂ O	3	30
CaCl ₂ , 2H ₂ O	0,15	1,5
NH ₄ Cl	0,25	2,5
KH ₂ PO ₄	0,2	2
KCl	0,5	5

Tableau II-1: Composition du milieu de Widdel adapté à la croissance de la bactérie *D. alaskensis*

Afin d'introduire les bactéries dans ce milieu de culture tout en préservant les conditions anaérobies du milieu, tout matériel (aiguille et seringue) utilisé est au préalable stérilisé avec de l'éthanol à 95% puis passé sur une flamme de bec Bunsen. Grâce à une aiguille et une seringue stériles, une ancienne culture bactérienne de *D.alaskensis* est inoculée à 10 % (v/v) dans le nouveau milieu de culture.

Ensuite, la culture bactérienne est incubée pendant 72h à 37°C. Les trois jours d'incubation ont été estimés être le temps nécessaire pour atteindre une concentration maximale en H₂S/HS⁻ et la température de 37°C est la température optimale pour permettre la croissance de la souche *D. alaskensis* (Feio, 2004).

Afin de pouvoir récupérer le milieu de culture contenant uniquement les ions HS⁻ produits par les BSR, il faut éliminer les bactéries présentes dans le milieu de culture. En effet, l'adhésion des bactéries à la surface de l'échantillon compliquerait l'analyse par ToF-SIMS et l'interprétation des résultats. Pour ce faire, le milieu de culture a été centrifugé pour concentrer les bactéries (Figure II-3). Le surnageant, contenant les ions HS⁻ et les ions SO₄²⁻, a été prélevé délicatement avec une seringue. Le processus est répété 3 fois et le milieu final contient les ions HS⁻ et les ions sulfates (Figure II-4).

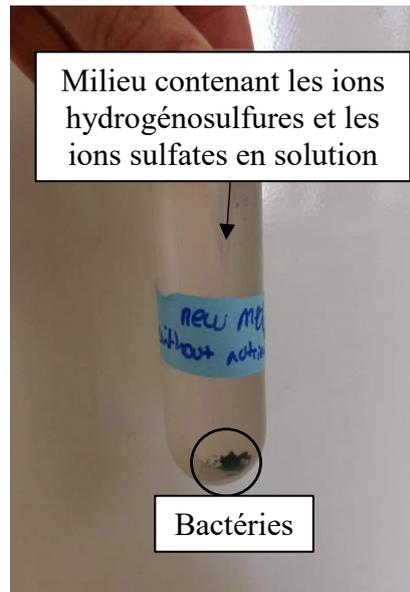


Figure II-3: Tube après centrifugation contenant le milieu bactérien (contenant les ions hydrogénosulfures et le ions sulfates) et les bactéries concentrées (amas noir).

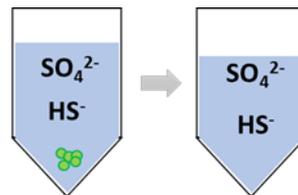


Figure II-4: Prélèvement du surnageant contenant les ions hydrogénosulfures HS^- et les ions sulfates

Il faut également éliminer les ions sulfates provenant du milieu de culture. Cette espèce chimique pourrait fausser le calcul du fractionnement isotopique car la source de soufre observée par ToF-SIMS ne proviendrait pas seulement des sulfures, mais également des sulfates. Pour supprimer les ions sulfates, ils sont précipités en sulfates de baryum (cristaux blancs) au moyen de l'ajout d'une solution de chlorure de baryum (BaCl_2 à 1 M) et filtrés sur des filtres de $0,22 \mu\text{m}$. Les échantillons de fer purs sont ensuite immergés pendant 24h, dans des conditions anaérobies (Figure II-5).

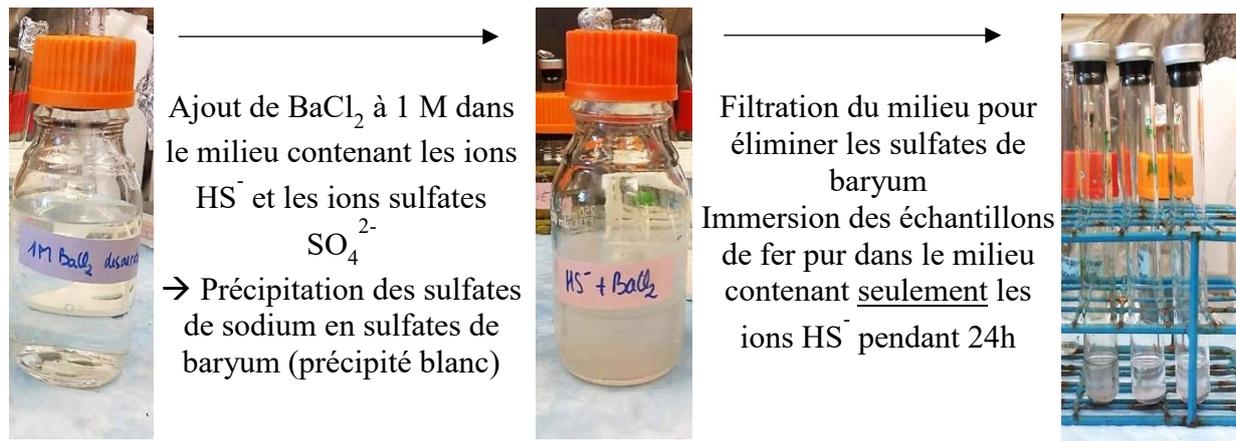


Figure II-5: Procédé pour l'obtention du milieu contenant seulement les ions HS^- : précipitation des sulfates de sodium avec du chlorure de baryum, puis filtration du précipité blanc (sulfates de baryum), et immersion des échantillons de fer pur pendant 24h dans une chambre anaérobie.

Suivant les deux voies possibles, abiotique et biotique, des sulfures de fer ont ainsi pu être produits à la surface de substrats métalliques. Une fois ces échantillons préparés, ceux-ci sont ensuite analysés par ToF-SIMS afin d'avoir accès à la composition isotopique du soufre.

II.2.1.1 Analyses isotopiques par spectrométrie ToF-SIMS

Comme décrit et expliqué dans le **Chapitre 1**, les analyses ToF-SIMS ont été réalisées en mode BA-IMAGE afin d'avoir, à la fois, une bonne résolution en masse couplée à une très bonne résolution latérale. Dans ces conditions, des images 2D de la surface sont enregistrées. Les conditions d'analyses sont rappelées ci-dessous :

- Polarité négative : les ions détectés sont chargés négativement une fois.
- Mode BA-IMAGE + mode burst (4 pulses) : hautes résolutions en masse et latérale
- Préparation de surface avant analyse : décapage avec le canon de Cs^+ à 2 keV pendant 10s sur $500 \times 500 \mu\text{m}^2$: élimination de la contamination de surface.
- Analyse avec un faisceau primaire pulsé de Bi^+ à 25 keV et avec un courant d'analyse de l'ordre de 0,02 - 0,03 pA sur $100 \times 100 \mu\text{m}^2$: suffisamment faible pour éviter la saturation du soufre $^{32}\text{S}^-$.
- Dose surfacique d'ions primaires Bi^+ minimale : 1.10^{13} ions/ cm^2 : stabilité de la valeur du fractionnement isotopique.

Dans ces conditions d'analyse, la résolution massique $m/\Delta m$ est de l'ordre de 5000 et la résolution latérale est inférieure à 400 nm. Par ailleurs, il n'y a pas de saturation du soufre $^{32}\text{S}^-$, et donc pas d'interpolation sur l'intensité du signal ^{32}S (il n'est pas nécessaire d'appliquer la loi statistique de Poisson). Nous limitons donc l'erreur sur le calcul du fractionnement isotopique.

II.2.1.2 Décomposition des spectres bruts ToF-SIMS avec le logiciel CasaXPS

La démarche de décomposition appliquée est identique à celle décrite précédemment dans le **Chapitre 1**. En effet, le logiciel utilisé pour la décomposition des données est le logiciel CasaXPS v.2.3.17. Ce logiciel, principalement utilisé pour la décomposition des données XPS, a été complété par un module pour le traitement des données ToF-SIMS. Les principales différences entre les spectres obtenus par XPS et ceux obtenus par ToF-SIMS sont l'asymétrie et le fond continu. Dans cette étude, le logiciel CasaXPS a été utilisé pour traiter les données ToF-SIMS en déterminant la forme mathématique des pics sans tenir compte de l'origine physique associée à ces formes mathématiques.

La décomposition des spectres de masse est nécessaire pour éliminer les éléments interférents (Tableau II-2) et permettre le calcul précis du fractionnement isotopique.

	Elément (uma)		
	^{32}S (31,972)	$^{31}\text{P}^1\text{H}$ (31,982)	$^{16}\text{O}_2$ (31,990)
Gamme de masse de 31,95 à 32,02 uma			
	^{34}S (33,968)	$^{33}\text{S}^1\text{H}$ (33,979)	$^1\text{H}_2^{32}\text{S}$ (33,988)
Gamme de masse de 33,95 à 34,02 uma			

Tableau II-2: Possibles interférents massiques pour chaque gamme de masse

Dans un premier temps, les spectres de masse bruts obtenus par ToF-SIMS sont calibrés en masse sur le logiciel Surface Lab 6.7. Ensuite, les fichiers relatifs à chaque spectre de masse sont convertis en fichiers exploitables sur le logiciel CasaXPS.

Afin de décomposer les spectres de masse bruts, nous avons choisi la forme mathématique LA, qui est une forme Lorentzienne asymétrique convoluée à une forme Gaussienne, notée $\text{LA}(\alpha, \beta, n)$.

Pour déterminer les paramètres α , β et n , le pic du ^{37}Cl a été choisi comme pic de référence à partir duquel nous pouvons déterminer ces paramètres. En effet, ce pic a été choisi car il ne présente pas de superpositions avec d'autres éléments et est proche des masses des espèces d'intérêt, à savoir : $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$.

Après avoir déterminé les paramètres à partir du pic ^{37}Cl , ceux-ci sont directement appliqués aux éléments potentiellement présents dans les gammes de masse contenant les signaux des espèces $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$.

Une fois les différents pics décomposés, il est possible de connaître précisément les proportions de $^{32}\text{S}^-$ et de $^{34}\text{S}^-$ et donc de calculer le fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$.

Chaque échantillon a été analysé sur au moins deux zones. Le calcul du fractionnement isotopique est la moyenne des fractionnements isotopiques obtenus sur chaque zone analysée. Les barres d'erreurs sont définies en faisant l'écart-type sur la totalité des valeurs de fractionnement isotopique des zones analysées.

II.2.2 Sulfures de fer formés par voie aqueuse à température ambiante : analyses par spectrométrie ToF-SIMS

Les Figure II-6a, Figure II-7a, Figure II-8a et la Figure II-9a montrent les spectres de masse ToF-SIMS bruts obtenus sur les deux types de sulfures de fer, abiotique et biotique, dans les gammes de masse des espèces $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$ (entre 31,95 et 32,02 uma, et 33,95 et 34,02 uma, respectivement). Les fractionnements isotopiques obtenus sur chacun des sulfures de fer abiotique et biotique avant traitement des données (i.e. à partir des données brutes issues de l'analyse ToF-SIMS) sont de $0,90 \pm 7,59 \text{ ‰}$ et $-5,87 \pm 6,76 \text{ ‰}$, respectivement.

Bien que les valeurs moyennes des fractionnements isotopiques soient différentes, les barres d'erreur se recouvrent, rendant peu fiable la distinction entre un sulfure de fer abiotique et un sulfure de fer biotique. En effet, le spectre de masse obtenu sur le sulfure de fer abiotique présente un épaulement lié à la présence de $^{16}\text{O}_2^-$. Lors de la préparation de sulfures de fer par voie électrochimique, la réaction d'oxydation se produit en même temps que celle de sulfuration. Ainsi, des sulfures de fer et des oxydes de fer sont présents sur la surface. Cela met en évidence la nécessité de décomposer le spectre de masse afin d'obtenir la proportion de $^{32}\text{S}^-$ et de calculer un fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ précis.

La décomposition a été faite selon la méthode de décomposition décrite en §II.2.1.2 où les paramètres α , β et n sont déterminés à partir du pic $^{37}\text{Cl}^-$. La présence de $^{31}\text{P}^-$ est écartée du fait de l'absence de P. Ainsi, seuls $^{32}\text{S}^-$ et $^{16}\text{O}_2^-$ sont considérés dans la région d'intérêt (entre 31,95 et 32,02 uma).

Sur les Figure II-6b et Figure II-8b, le spectre global (**vert**) est la somme de tous les éléments considérés, soit $^{32}\text{S}^-$ (**orange**) et $^{16}\text{O}_2^-$ (**bleu**) dans la région d'intérêt (entre 31,95 et 32,02 uma). Le spectre global suit parfaitement le spectre expérimental, validant les paramètres utilisés pour la décomposition.

Finalement, à la suite de cette décomposition, nous sommes en mesure d'avoir la proportion exacte de $^{32}\text{S}^-$ dans la région d'intérêt (entre 31,95 et 32,02 uma).

La même démarche a été appliquée pour la région d'intérêt contenant le signal du $^{34}\text{S}^-$. Les Figure II-7b et Figure II-9b montrent les trois éléments considérés pour la décomposition : $^{34}\text{S}^-$ (**violet**), $^{33}\text{S}^{1}\text{H}^-$ (**rose**) et $\text{H}_2^{32}\text{S}^-$ (**turquoise**). La présence de $^{33}\text{S}^{1}\text{H}^-$ a été validée par la présence de $^{32}\text{S}^{1}\text{H}^-$. Comme précédemment, il nous a été possible de déterminer la proportion de $^{34}\text{S}^-$ dans la région d'intérêt (entre 33,95 et 34,02 uma).

Les paramètres de décomposition sont LA(9,1.45,80) pour le sulfure de fer abiotique et LA(9,1.55,80) pour le sulfure de fer biotique. La valeur du paramètre β est légèrement différente pour les spectres obtenus après sulfuration abiotique ou biotique. Les analyses des sulfures de fer abiotique et biotique ont été effectuées lors de différentes sessions d'analyse et les réglages de l'analyseur à temps de vol du spectromètre peuvent être légèrement différents.

De plus, M.L.Abel *et al.* (Abel et al., 2009) ont montré que l'épaisseur de l'oxyde modifierait l'asymétrie du pic. Ici, les épaisseurs de sulfures de fer pourraient être différentes ce qui expliquerait la variation du paramètre β . Finalement, un effet de la composition chimique du sulfure de fer sur le paramètre β n'est pas à exclure.

Afin d'éviter toute incertitude à cause des variations de la topographie, de la composition et de l'épaisseur, le pic du ^{37}Cl est décomposé et les trois paramètres sont déterminés sur chaque spectre de masse.

Finalement, nous avons pu déterminer les proportions de $^{32}\text{S}^-$ et de $^{34}\text{S}^-$, et calculer précisément le fractionnement isotopique sur chaque échantillon.

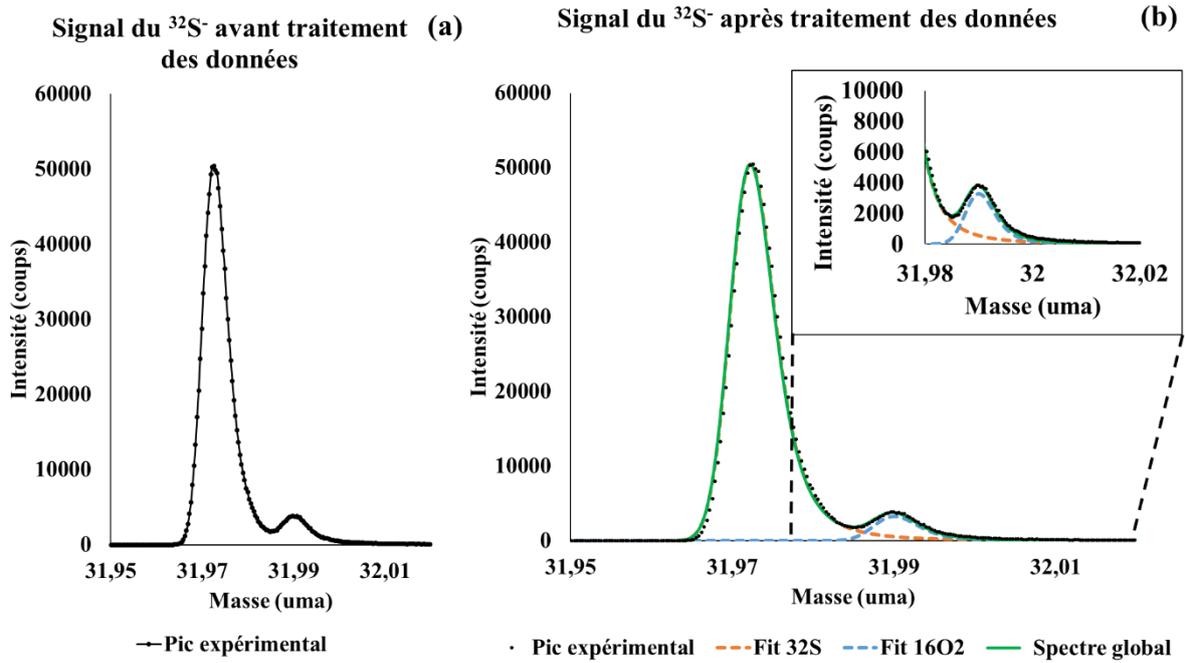


Figure II-6: Signal $^{32}\text{S}^-$ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé par électrochimie ($E_{\text{appliqué}} = -0,8 \text{ V/ECS}$)

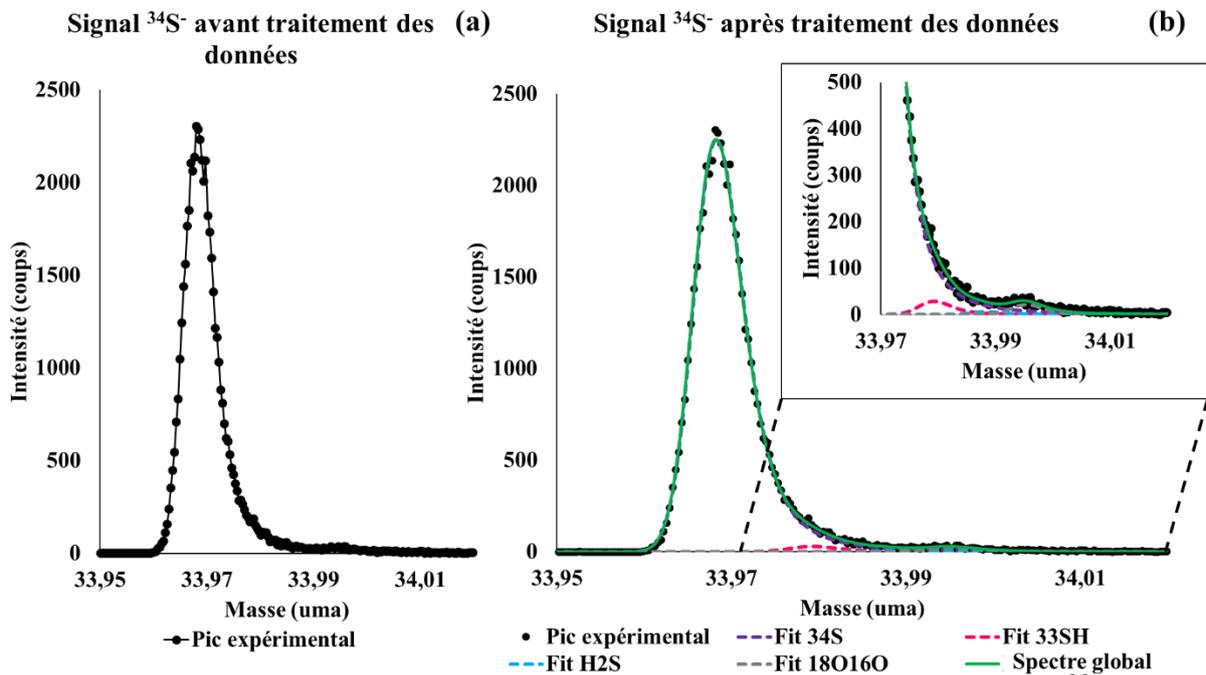


Figure II-7: Signal $^{34}\text{S}^-$ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé par électrochimie ($E_{\text{appliqué}} = -0,8 \text{ V/ECS}$)

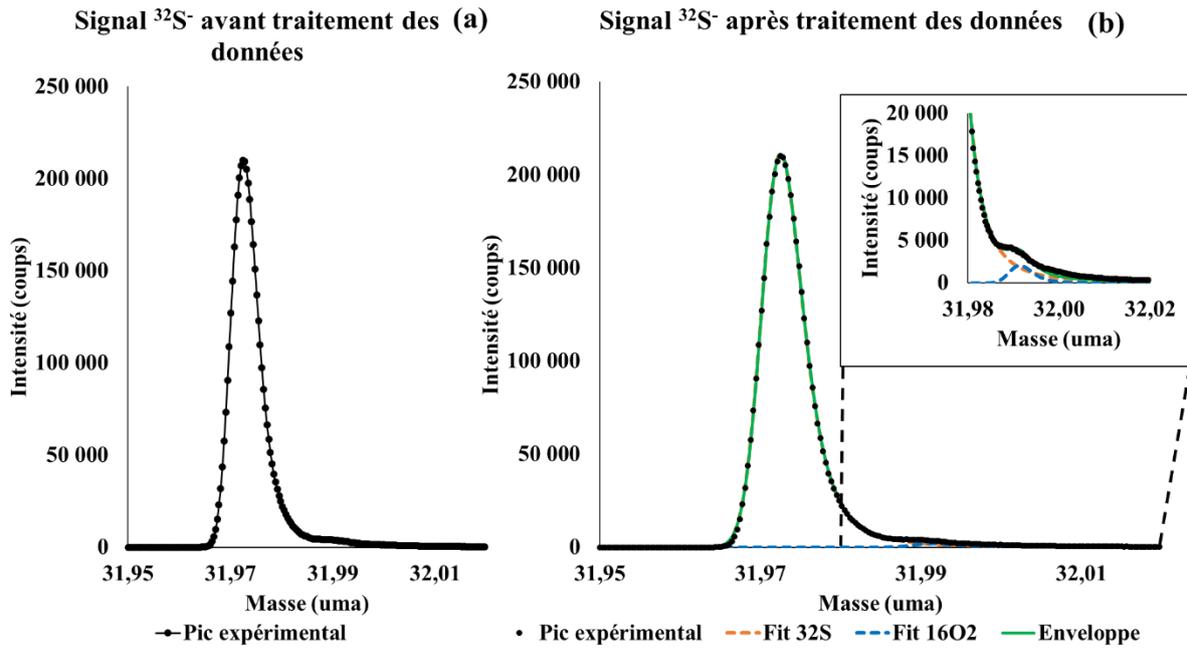


Figure II-8: Signal $^{32}\text{S}^-$ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer biotique formé par immersion dans un milieu contenant les ions hydrogénosulfures produits par des BSR

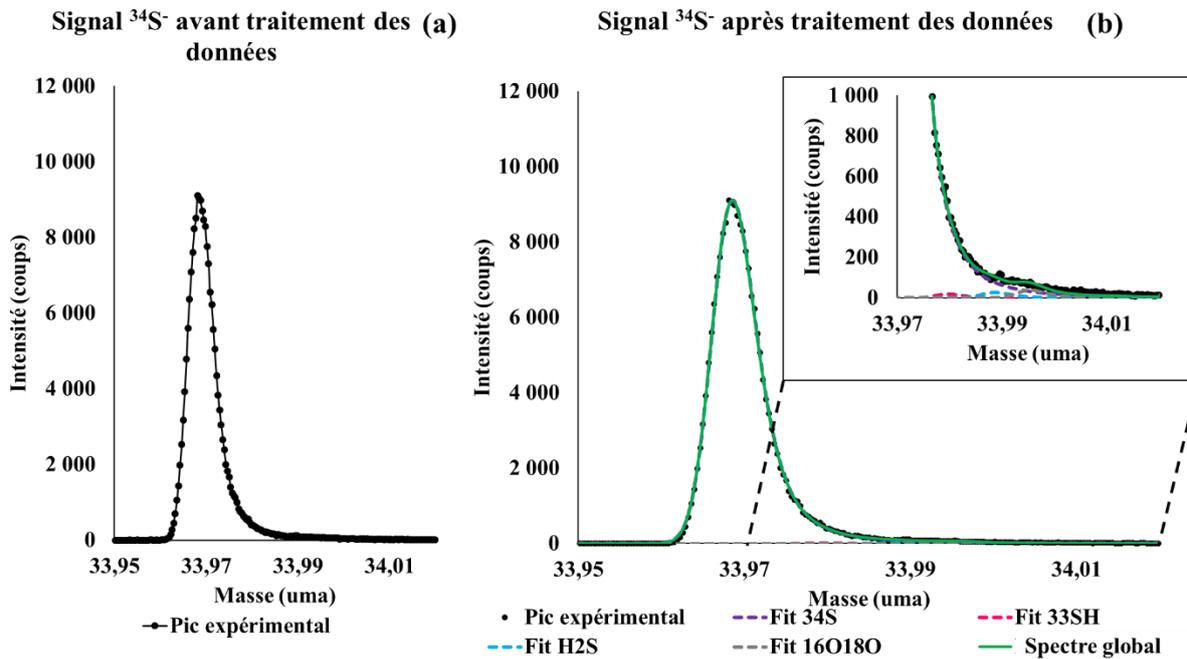


Figure II-9: Signal $^{34}\text{S}^-$ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer biotique formé par immersion dans un milieu contenant les ions hydrogénosulfures produits par des BSR

Les fractionnements isotopiques obtenus, après traitement des données, sur les deux sulfures de fer abiotique et biotique sont : $-0,27 \pm 7,05 \text{ ‰}$ et $-11,25 \pm 11,31 \text{ ‰}$, respectivement (Figure II-10).

La valeur 0 ‰ correspond à la valeur de la V-CDT et le fractionnement isotopique naturel est de 23,26 ‰.

Dans les travaux de Grousset (Grousset, 2017), lors de la sulfuration en milieu abiotique, des sulfates de sodium ont été employés en plus des sulfures de sodium. Les sulfates de sodium dissous ont ensuite été précipités avec une solution de chlorure de baryum et les précipités étaient donc des sulfates de baryum. Ceux-ci ont été ensuite analysés par IRMS et le fractionnement isotopique était de $27,88 \pm 1,32 \text{ ‰}$, qui est proche de l'abondance naturelle du soufre.

Dans cette étude, le sulfate de sodium provient du même fournisseur que celui utilisé par Grousset, et pour des raisons de sécurité, le sulfure de sodium n'a pas pu être analysé. Nous faisons donc l'hypothèse que le sulfure de sodium et le sulfate de sodium ont le même fractionnement isotopique, proche de l'abondance naturelle. La source de soufre (H_2S ou Na_2S) utilisée pour la sulfuration des substrats de fer n'est donc pas initialement enrichie en ^{32}S .

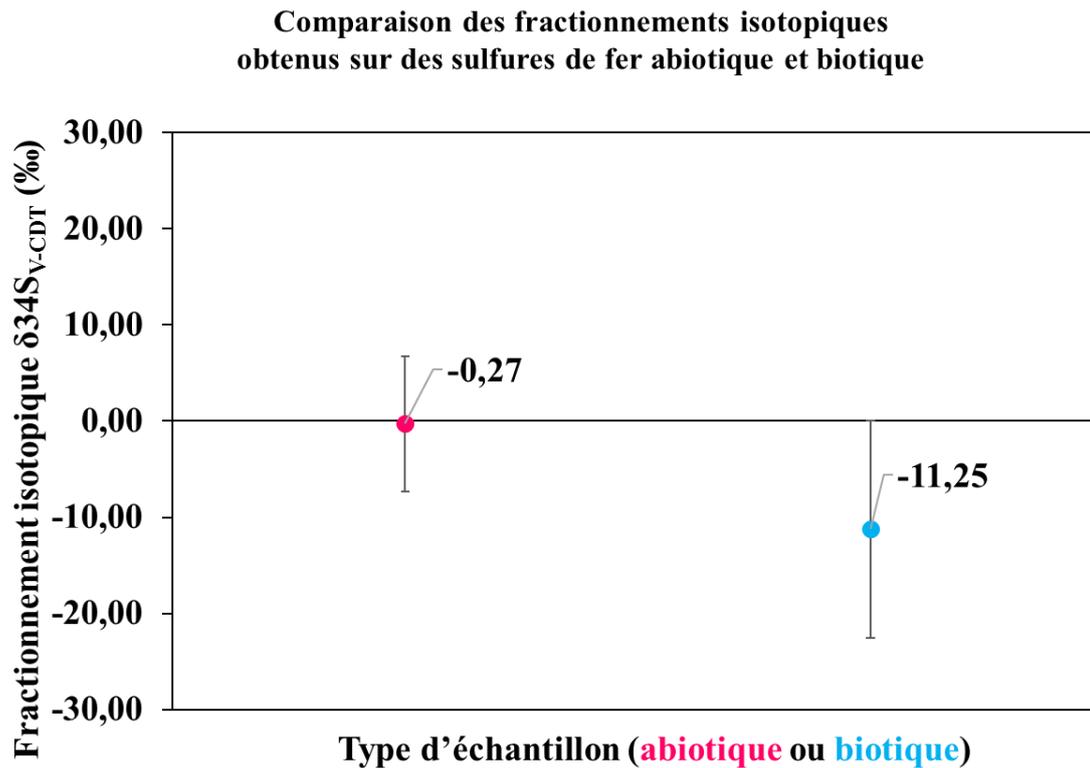


Figure II-10: Fractionnements isotopiques obtenus sur des sulfures de fer abiotique (**rose**) et biotique (**bleu**) formés dans des conditions aqueuses à température ambiante

A partir de la figure précédente, nous pouvons conclure que nous sommes en mesure de distinguer les valeurs moyennes de fractionnement isotopique obtenues selon les deux origines, abiotique et biotique, des sulfures de fer formés dans des conditions aqueuses à température ambiante.

Il est intéressant de noter que la valeur de fractionnement isotopique obtenue sur le sulfure de fer abiotique est proche de la valeur de la V-CDT. Etant donné les conditions abiotiques de formation de la V-CDT, il n'est pas surprenant de retrouver une valeur de fractionnement isotopique qui pourrait se produire lors d'un processus de corrosion abiotique.

La valeur obtenue sur le sulfure de fer biotique est négative et indique que le sulfure de fer formé est enrichi en ^{32}S . Ceci est également en accord avec les valeurs obtenues à l'issue d'un processus de corrosion biotique. En effet, dans les travaux de Canfield, les sulfures dissous, précipités, transformés en gaz SO_2 et finalement analysés par IRMS ont montré des

fractionnements isotopiques de l'ordre de -30 à -40 ‰ par rapport aux sulfates présents dans le milieu (Canfield, 2001).

Bien que la valeur de fractionnement isotopique obtenue sur le sulfure de fer abiotique reste dans un domaine de valeurs de fractionnements isotopiques d'origine abiotique, elle est en dessous de la valeur du fractionnement isotopique naturel (23,26‰).

Harrison et Thode ont montré qu'il y a un fractionnement isotopique lors de la réduction chimique du sulfate en sulfure, en faisant intervenir plusieurs réactions chimiques (Harrison and Thode, 1957).

En même temps, Thode *et al.* (Thode et al., 1949) ont analysé le dioxyde de soufre (SO₂) issu de la combustion de sulfures de fer et ils n'ont pas observé de fractionnement isotopique lors de cette réaction.

Ici, un fractionnement isotopique est observé lors de la réaction de sulfuration du fer en milieu abiotique. Comme expliqué précédemment, il est difficile de prévoir si une réaction chimique implique un fractionnement isotopique ou non. Ainsi, dans ce travail, nous ne pouvons pas exclure que le fractionnement isotopique provient de la réaction chimique de sulfuration.

La variabilité de la valeur de fractionnement isotopique pourrait provenir d'un effet de l'état de surface lors de l'analyse, comme observé par Kita *et al.* (Kita et al., 2011, 2009). En effet, la rugosité et les rayures sur la surface peuvent influencer la variabilité du fractionnement isotopique. La topographie de l'échantillon peut créer une déformation du champ électrostatique appliqué à la surface de l'échantillon. Cette déformation pourrait modifier la trajectoire des ions secondaires et conduire à un fractionnement isotopique pour des isotopes ayant des masses différentes.

II.3 Partie 2 – Etude de sulfures de fer formés par voies abiotique et biotique gazeuse à haute température (150°C et 300°C)

Ici, l'objectif a été de former des sulfures de fer en conditions gazeuses et à haute température. Après la préparation de ces échantillons, ils ont été analysés par XPS afin d'étudier la composition de surface et par ToF-SIMS pour accéder à la composition isotopique des sulfures de fer formés.

II.3.1 Matériels et méthodes

II.3.1.1 Préparation des échantillons de sulfures de fer abiotiques à 150°C et 300°C et biotiques à 150°C

❖ Sulfures de fer abiotiques par voie gazeuse à 150°C et à 300°C :

Les échantillons utilisés sont des substrats de fer pur (99,99%) provenant de la société Goodfellow. Ils ont été polis, tout d'abord, sur papiers abrasifs SiC de grades croissants jusqu'à 4000, puis sur feutres à l'aide de suspensions diamantées jusqu'à $\frac{1}{4}$ μm afin d'obtenir une finition miroir. Les échantillons sont plongés dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 2 min, puis rincés à l'éthanol et à l'eau ultrapure. Ils sont séchés grâce à un flux d'air comprimé. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite sulfurés en phase gazeuse.

Le traitement de sulfuration est fait à haute température et à pression constante d' H_2S (150 mbar). L'échantillon, placé dans un tube en quartz, est installé sur le bâti de sulfuration (Figure II-11). Dès lors qu'un vide secondaire ($P \leq 10^{-5}$ mbar) est établi dans le tube, le gaz H_2S est introduit et le tube en quartz est placé dans le four à la température de consigne. Le système étant fermé, il n'y a pas de renouvellement du gaz H_2S durant la sulfuration (Figure II-11). Un thermocouple est placé au-dessus de l'échantillon afin de contrôler précisément la température de sulfuration. A la fin de la sulfuration, le tube en quartz est retiré du four, puis une trempée à l'eau glacée est effectuée afin de réduire très rapidement la température et ainsi stopper la réaction de sulfuration. Afin de retirer l'échantillon du tube, le sulfure d'hydrogène, est pompé

et piégé grâce à une solution de NaOH. L'échantillon est ensuite immédiatement transféré en boîte à gants afin de ne pas modifier et/ou contaminer la surface de l'échantillon à l'air. Au cours de notre étude, les sulfurations ont été réalisées sur des substrats de fer, à trois températures : ambiante, 150°C et 300°C. Néanmoins, après sulfuration à température ambiante, les analyses XPS ont montré l'absence de sulfures de fer à la surface. Aucune analyse ToF-SIMS n'a donc été réalisée sur les échantillons préparés à température ambiante.

Les conditions de sulfuration sont répertoriées dans le tableau suivant (Tableau II-3):

Métal	Pression de H ₂ S	Température	Temps d'exposition
Fer	150 mbar	150°C	5 min
		300°C	

Tableau II-3: Récapitulatif des conditions de traitement thermique sous volume de H₂S constant sur deux échantillons de fer polis miroir

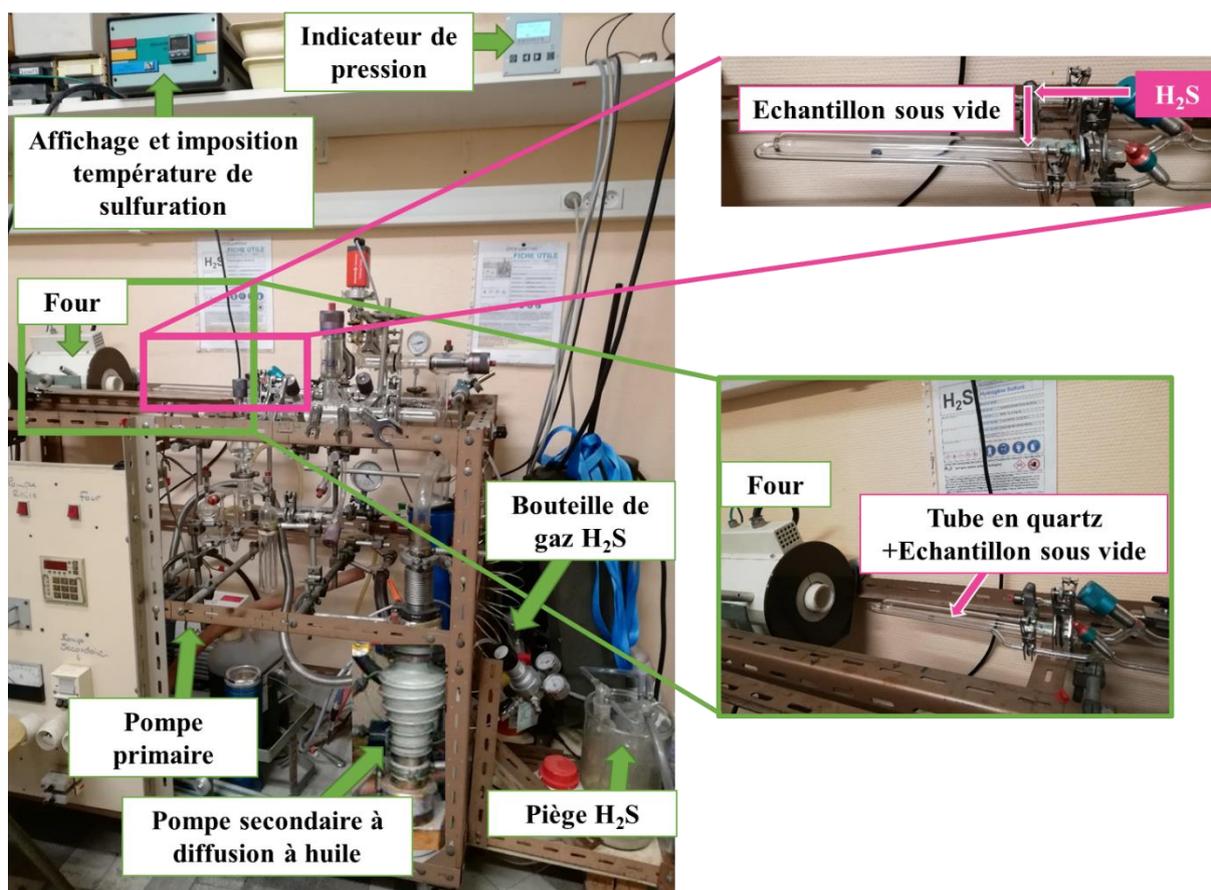


Figure II-11: Bâti de sulfuration

❖ Sulfure de fer biotique par voie gazeuse à 150°C :

Les échantillons de fer pur utilisés, provenant de la société Goodfellow, sont polis sur papiers SiC de grade de 1200 à 4000, puis à l'aide de solutions diamantées jusqu'au $\frac{1}{4}$ μm pour obtenir une finition miroir. La dernière étape de polissage a été faite dans une chambre anaérobie afin d'éviter la présence d' O_2 . Les échantillons ont été ensuite rincés à l'acétone, pour enlever les résidus de solutions diamantées. Les échantillons sont finalement séchés en tamponnant un papier absorbant.

Afin de préparer des sulfures de fer biotiques de référence, par voie gazeuse, l'approche mise en place est l'utilisation du gaz H_2S produit par les BSR et présent dans l'espace vide au-dessus du milieu bactérien pour sulfurer les échantillons de fer pur (Figure II-12).

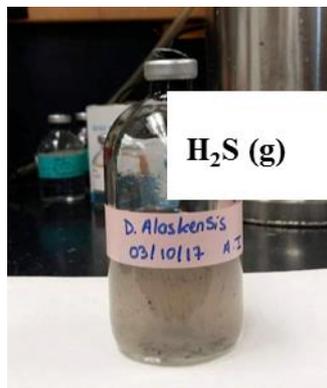


Figure II-12: Bouteille contenant la culture de BSR et le gaz H_2S présent dans la partie supérieure de cette bouteille

Le milieu de culture utilisé pour la production d' H_2S à partir de la souche *D. alaskensis* a été décrit précédemment dans le §II.2.1.1 (système fermé car pas de renouvellement de sulfate). Au bout des 72h d'incubation, une quantité de gaz H_2S s'est formée dans la partie supérieure du flacon contenant la culture de BSR. L'échantillon de fer pur poli miroir est placé, dans des conditions anaérobies, dans un tube à essai (Figure II-14). Ensuite, une connexion est établie entre la culture de BSR et le tube contenant l'échantillon de fer afin de l'exposer au gaz H_2S produit par les bactéries. Le tube à essai est placé dans un bain marie d'huile siliconée chauffée à 150°C. Le gaz H_2S est injecté dans le tube, grâce à l'utilisation d'un gaz vecteur inerte (ici de l'azote) (Figure II-13). La sulfuration est prolongée durant 4h. Comme la pression de H_2S en tête du flacon est inconnue, contrairement au cas d'une sulfuration abiotique, il a été jugé

nécessaire d'avoir un temps d'exposition plus long (4h) que dans le cas d'une sulfuration abiotique (5 min). A la fin de l'expérience, le tube à essai est maintenu dans des conditions inertes par ajout d'azote.



Figure II-13: Système de sulfuration par voie bactérienne en utilisant le gaz H_2S produit par les BSR

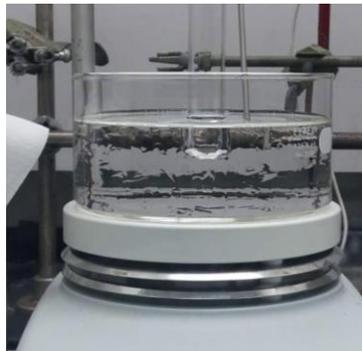


Figure II-14: Echantillon de fer pur poli miroir placé dans le tube à essai chauffé jusqu'à $150^{\circ}C$ au bain marie avec de l'huile siliconée pendant 4h

A la suite de cette expérience, nous avons donc un sulfure de fer formé par voie gazeuse dans des conditions biotiques et à $150^{\circ}C$.

Finalement, nous obtenons des sulfures de fer de référence formés dans les deux conditions, abiotique et biotique. Ces sulfures vont ensuite être analysés par spectroscopie XPS et spectrométrie ToF-SIMS. L'analyse XPS nous permet de confirmer la présence de sulfures de fer et de caractériser la composition de surface, puis la spectrométrie ToF-SIMS nous donnera un accès à la composition isotopique des sulfures de fer formés.

II.3.1.2 Caractérisation par spectroscopie XPS de sulfures de fer abiotiques formés à 150°C et 300°C, et biotiques formés à 150°C

Les analyses XPS ont été faites avec un spectromètre ESCALAB 250 de chez Thermo Electron avec une source de rayons X monochromatisée Al K α (1486,6 eV). L'énergie de passage est de 100 eV pour les spectres généraux et de 20 eV pour les spectres XPS à haute résolution. Les niveaux de cœur suivants ont été enregistrés : Fe 2p, O 1s, C 1s et S 2p. Tous les spectres ont été calibrés par rapport au pic de C 1s, localisé à 285 eV. Dans ce chapitre, l'analyse XPS a pour but d'évaluer la présence de sulfures de fer sur les surfaces analysées et d'avoir une meilleure connaissance de la composition de surface des échantillons.

II.3.1.3 Analyses isotopiques par spectrométrie ToF-SIMS de sulfures de fer abiotiques formés à 150°C et 300°C, et biotiques formés à 150°C

Comme décrit et expliqué dans le **Chapitre 1**, les analyses ToF-SIMS ont été faites en mode BA-IMAGE afin d'avoir à la fois une haute résolution en masse et une haute résolution latérale. Dans ces conditions, des images 2D de la surface sont enregistrées. Les conditions d'analyses sont rappelées ci-dessous :

- Polarité négative : les ions détectés sont chargés négativement.
- Mode BA-IMAGE + mode burst (4 pulses) : hautes résolutions en masse et latérale
- Préparation de surface avant analyse : décapage avec le canon de Cs⁺ à 2 keV pendant 10s sur 500 x 500 μm^2 : élimination de la contamination de surface.
- Analyse avec un faisceau primaire pulsé de Bi⁺ à 25 keV et avec un courant d'analyse de l'ordre de 0,02 - 0,03 pA sur 100 x 100 μm^2 : suffisamment faible pour éviter la saturation du soufre ³²S⁻.
- Dose surfacique d'ions primaires Bi⁺ minimale : 1.10¹³ ions/cm² : stabilité de la valeur du fractionnement isotopique.

Dans ces conditions d'analyse, la résolution massique $m/\Delta m$ est de l'ordre de 5000 et la résolution latérale est inférieure à 400 nm. Par ailleurs, il n'y a pas de saturation du signal du soufre $^{32}\text{S}^-$, et donc pas d'interpolation nécessaire sur l'intensité du signal de ^{32}S (il n'y a donc pas nécessaire d'appliquer la loi statistique de Poisson). Nous limitons ainsi l'erreur sur le calcul du fractionnement isotopique.

L'échantillon sulfuré par voie abiotique à 300°C pendant 5 min sous 150 mbar H_2S et l'échantillon sulfuré par voie biotique à 150°C pendant 4h ont été analysés sur 5 zones.

L'échantillon sulfuré par voie abiotique à 150°C pendant 5 min sous 150 mbar H_2S a été analysé sur 2 zones.

II.3.1.4 Décomposition des spectres bruts ToF-SIMS avec le logiciel CasaXPS

La démarche de décomposition des spectres de masse est identique à celle décrite précédemment dans le **Chapitre 1** et appliquée dans le **Chapitre 2**. En effet, le logiciel utilisé pour la décomposition des données est le logiciel CasaXPS v.2.3.17. Ce logiciel, principalement utilisé pour la décomposition des données XPS, dispose d'un module pour le traitement des données ToF-SIMS. Les principales différences entre les spectres obtenus par XPS et ceux obtenus par ToF-SIMS sont l'asymétrie et le fond continu. Dans cette étude, le logiciel CasaXPS a été utilisé sur les données ToF-SIMS pour déterminer la forme mathématique des pics, sans tenir compte des phénomènes physiques pouvant être associés à la forme mathématique des spectres. Cette méthode de décomposition est nécessaire pour éliminer les signaux d'éléments interférents (Tableau II-4) et calculer de façon précise le fractionnement isotopique précis.

	Elément (uma)		
	^{32}S (31,972)	$^{31}\text{P}^1\text{H}$ (31,982)	$^{16}\text{O}_2$ (31,990)
Gamme de masse de 31,95 à 32,02 uma			
	^{34}S (33,968)	$^{33}\text{S}^1\text{H}$ (33,979)	$^1\text{H}_2\ ^{32}\text{S}$ (33,988)
Gamme de masse de 33,95 à 34,02 uma			

Tableau II-4: Possibles interférents pour chaque gamme de masse

Dans un premier temps, les spectres de masse bruts obtenus par ToF-SIMS sont calibrés en masse avec le logiciel Surface Lab 6.7. Ensuite, les fichiers relatifs à chaque spectre de masse sont convertis en fichiers exploitables avec le logiciel CasaXPS.

Afin de décomposer les spectres de masse bruts, nous avons choisi comme précédemment la forme mathématique LA, qui est une forme Lorentzienne asymétrique convoluée à une forme Gaussienne, notée $LA(\alpha, \beta, n)$.

Pour déterminer les paramètres α , β et n , le pic du ^{37}Cl a été choisi comme étant un pic de référence à partir duquel nous pouvons déterminer ces paramètres. En effet, ce pic a été utilisé comme pic de référence, car il ne présente pas d'interférence avec d'autres éléments et est proche des masses des espèces d'intérêt, à savoir : $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$.

Le pic du ^{37}Cl a été décomposé pour déterminer les meilleurs paramètres possibles. Ensuite, ces différents paramètres ont été appliqués aux potentiels éléments présents dans les gammes de masse contenant les signaux du $^{32}\text{S}^-$ et du $^{34}\text{S}^-$.

Une fois les différents pics décomposés, il est possible de connaître les proportions de $^{32}\text{S}^-$ et de $^{34}\text{S}^-$ et donc de calculer précisément le fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$.

La valeur du fractionnement isotopique est la moyenne des moyennes des fractionnements isotopiques obtenus sur chaque zone analysée. Les barres d'erreurs sont définies en faisant l'écart-type sur la totalité des valeurs de fractionnement isotopique obtenues sur les zones analysées.

II.3.2 Sulfures de fer abiotique et biotique formés par voie gazeuse à haute température (150°C et 300°C) : analyses par spectroscopie XPS et spectrométrie ToF-SIMS

Dans un premier temps, les échantillons de fer, sulfurés par voies abiotique et biotique, ont été analysés par spectroscopie XPS. L'analyse par XPS de ces échantillons nous permet de vérifier la présence de sulfures à la surface et de caractériser l'état de surface des échantillons sulfurés par voies abiotique et biotique.

II.3.2.1 Caractérisation de surface par spectroscopie XPS de sulfures de fer abiotique et biotique

Les résultats présentés ci-dessous correspondent à l'analyse XPS faite sur deux échantillons de fer sulfurés à 150°C et à 300°C sous 150 mbar H₂S pendant 5 min, et un échantillon de fer sulfuré à 150°C pendant 4h à l'aide du gaz H₂S produit par les BSR.

Dans un premier temps, un spectre général sur une large gamme énergétique a été enregistré sur chacun des échantillons. La Figure II-15 présente le spectre général obtenu sur un sulfure de fer abiotique formé à 150°C sous 150 mbar H₂S pendant 5 min. Les spectres généraux obtenus sur les deux autres échantillons sont similaires et mettent également en évidence la présence de Fe, O, C et S en surface des échantillons.

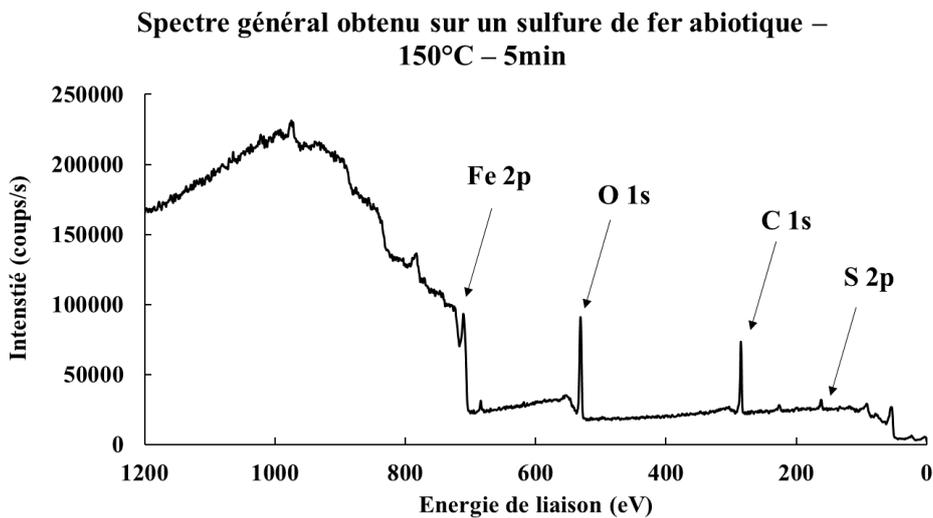


Figure II-15: Spectre général obtenu sur un sulfure de fer abiotique à 150°C sous 150 mbar H₂S pendant 5 min

Différents niveaux de cœur ont été analysés en haute résolution tels que les niveaux de cœur C 1s, O 1s, S 2p et Fe 2p. Toutes les positions énergétiques ont été calibrées par rapport au niveau de cœur C 1s à 285 eV. Les paramètres de décomposition utilisés pour chaque niveau de cœur sont décrits en Annexes – Paramètres de décomposition – XPS.

❖ Niveau de cœur C 1s

Le niveau de cœur C 1s présente quatre composantes retrouvées sur les trois échantillons analysés (Figure II-16a, Figure II-16b et Figure II-16c): une composante à 285 eV associée à des liaisons C-C, C-H (**orange**), une composante à 286,5 eV associée à des liaisons C-O (**violet**), une composante à 288,1 eV associée à des liaisons C=O et O-C-O (**rose**), et une composante à 289,1 eV associée à des espèces de type O-C=O (**bleu**). Les attributions ont été faites d'après les données de Beamson (Beamson, 1992) (Tableau II-5).

Groupe fonctionnel	Energie de liaison (eV)	Groupe fonctionnel	Energie de liaison (eV)
$\underline{\text{C}}_2\text{-O}$	286,55	$\text{C}_2\text{-}\underline{\text{O}}$	532,89
O- $\underline{\text{C}}_3\text{-O}$	287,90	O - $\text{C}_3\text{-}\underline{\text{O}}$	533,15
$\underline{\text{C}}_3\text{=O}$	287,93	$\text{C}_3\text{=}\underline{\text{O}}$	532,33
O- $\underline{\text{C}}_4\text{=O}$	289,26	O- $\text{C}_4\text{=}\underline{\text{O}}$	532,21

Tableau II-5: Energies de liaison du carbone et de l'oxygène associés aux groupes fonctionnels: C-O, O-C-O, C=O et O-C=O.

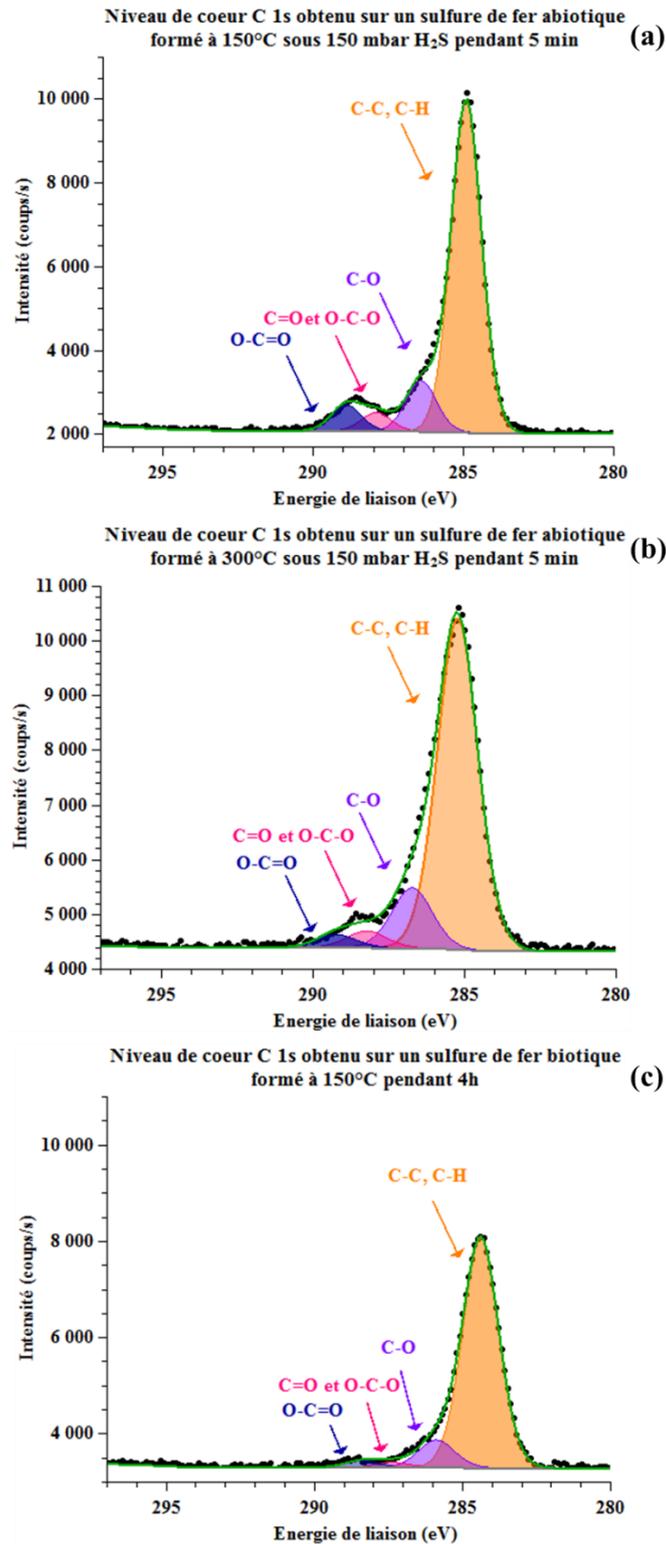
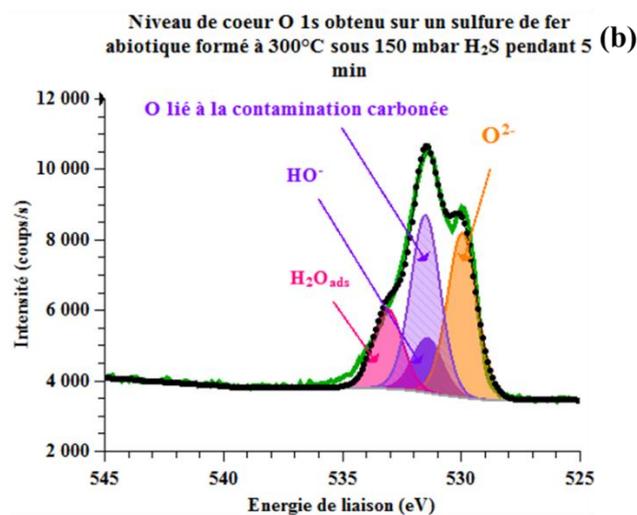
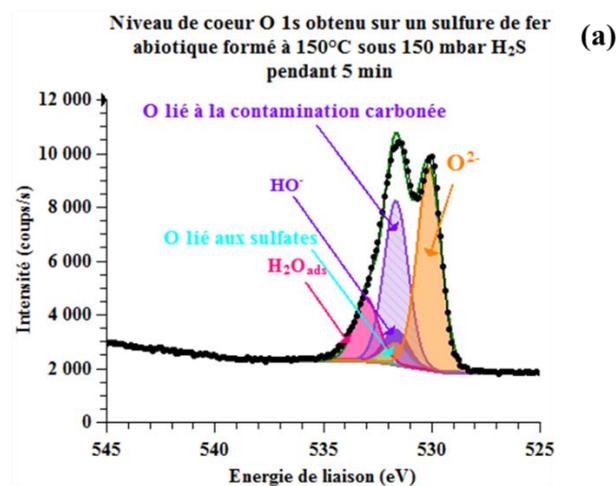


Figure II-16: Spectres du niveau de cœur C 1s obtenus sur des échantillons de fer sulfurés : **(a)** par voie abiotique à 150°C sous 150 mbar H₂S pendant 5 min, **(b)** par voie abiotique à 300°C sous 150 mbar H₂S pendant 5 min et **(c)** par voie biotique à 150°C pendant 4 h.

La présence de carbone en surface est associée à la présence d'une couche de contamination organique composée principalement de C-C et C-H.

❖ Niveau de cœur O 1s

Le niveau de cœur O 1s obtenu sur chaque échantillon présente 3 composantes : la première correspond à des espèces O^{2-} (oxydes de fer) entre 529,8 eV et 530,5 eV (**orange**), la seconde à des espèces hydroxylées et/ou de la contamination organique entre 531,2 eV et 532,5 eV (**violet**, **violet hachuré** et **turquoise**), et la dernière à de l'eau adsorbée entre 532,8 eV et 534,1 eV (**rose**). Les composantes liées à la contamination seront par la suite soustraites de la composante entre 531,2 eV et 532,5 eV afin d'estimer l'aire du pic associée aux espèces OH⁻.



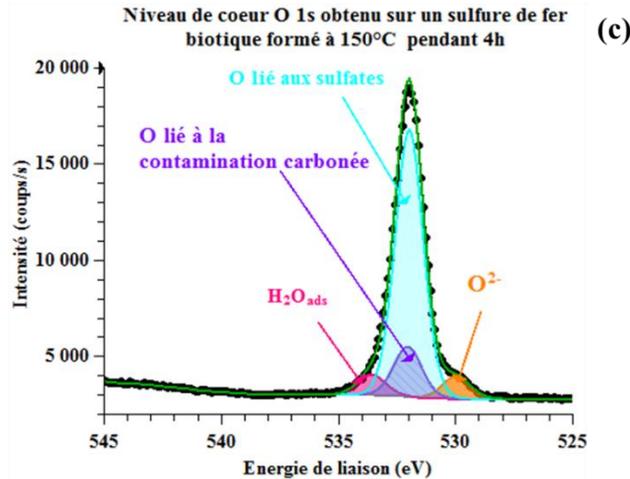


Figure II-17: Spectres du niveau de cœur O 1s obtenus sur des échantillons de fer sulfurés: **(a)** par voie abiotique à 150°C sous 150 mbar H₂S pendant 5 min, **(b)** par voie abiotique à 300°C sous 150 mbar H₂S pendant 5 min et **(c)** par voie biotique à 150°C pendant 4 h.

L'aire du pic O 1s associée à la contamination carbonée (**violet hachuré**) a été estimée en considérant qu'une mole de carbone (aux énergies de liaison 286,5, 288,1 et 289,1 eV) est associée à une mole d'oxygène (cf. Tableau II-5). L'aire du pic O 1s associée aux sulfates (**turquoise**) qui présentent une composante entre 531,2 eV et 532,5 eV (Galtayries et al., 2004), est estimée à partir de l'intensité du pic S 2p à 169,2 eV (1 mole de soufre est associée à 4 moles d'oxygène).

En première approximation pour une analyse à 90°,

$$I_{\text{conta}}^{\text{C}} = k \lambda_{\text{conta}}^{\text{C}} \sigma_{\text{c}} n_{\text{c}} T^{\text{c}}(E_{\text{c}})$$

$$I_{\text{conta}}^{\text{S}} = k \lambda_{\text{conta}}^{\text{S}} \sigma_{\text{s}} n_{\text{s}} T^{\text{S}}(E_{\text{s}})$$

$$I_{\text{conta}}^{\text{O}} = k \lambda_{\text{conta}}^{\text{O}} \sigma_{\text{o}} n_{\text{o}} T^{\text{O}}(E_{\text{o}})$$

Où n_{c} , n_{s} et n_{o} sont les nombres de moles de carbone, de soufre et d'oxygène, $\lambda_{\text{conta}}^{\text{C}}$, $\lambda_{\text{conta}}^{\text{S}}$ et $\lambda_{\text{conta}}^{\text{O}}$ sont les libres parcours moyens associés au carbone, soufre et à l'oxygène à travers une couche de contamination, σ_{c} , σ_{s} et σ_{o} sont les sections efficaces du carbone, soufre et de l'oxygène et $T^{\text{c}}(E_{\text{c}})$, $T^{\text{S}}(E_{\text{s}})$ et $T^{\text{O}}(E_{\text{o}})$ sont les facteurs de transmission de l'analyseur associé aux énergies cinétiques du carbone, soufre et de l'oxygène.

Sachant que :

$$\lambda^{O}_{\text{conta}} T^O(E_O) = \lambda^{C}_{\text{conta}} T^C(E_C) = \lambda^{S}_{\text{conta}} T^S(E_S) = \text{constante}$$

La mesure de l'intensité des pics de C 1s, O 1s, et S 2p permet de déduire la composition chimique de la couche de contamination.

Les données utilisées pour l'estimation de la contamination sont les suivantes (Scofield, 1976):

σ_O	σ_C	σ_S	$T^O(E_O)$	$T^C(E_C)$	$T^S(E_S)$	$\lambda^{O}_{\text{conta}}$ (Å)	$\lambda^{C}_{\text{conta}}$ (Å)	$\lambda^{S}_{\text{conta}}$ (Å)
2,93	1	1,677	3431	3079	2929	27,6	32,8	35,7

Après décomposition, nous pouvons constater que le pic entre 531,2 eV et 532,5 eV correspond majoritairement à de la contamination carbonée et soufrée (sulfates) pour les sulfures de fer abiotiques formés à 150°C et 300°C, et totalement à des contaminations liées aux carbones et sulfates pour le sulfure de fer biotique formé à 150°C. Nous pouvons supposer que, sur tous les échantillons formés par voie abiotique, nous avons la présence d'oxydes/hydroxydes (espèces O²⁻ et OH⁻) de fer et de la contamination carbonée en surface. L'aire du pic associée aux espèces O²⁻ est similaire pour les sulfures de fer abiotiques formés à 150°C et 300°C, mais elle est faible pour le sulfure de fer biotique formé à 150°C. En effet, cet échantillon a été poli dans une chambre en conditions anaérobies, limitant ainsi la présence d'oxyde de fer en surface. La présence de faible quantité d'oxyde de fer pourrait aussi s'expliquer par des temps d'exposition au H₂S très longs (4h), comparé aux sulfures de fer abiotiques formés après 5 min de sulfuration, la couche de sulfure de fer se formant au détriment de la couche d'oxyde natif.

❖ Niveau de cœur S 2p

Sur chaque échantillon, le niveau de cœur S 2p est décomposé en pics S 2 p_{3/2} et S 2p_{1/2} ayant 1,18 eV d'écart. L'aire du pic S 2p_{3/2} est deux fois plus importante que l'aire du pic S 2p_{1/2}. Les positions énergétiques de ces composantes sont référencées pour chaque échantillon dans le Tableau II-8. Sur les figures suivantes (Figure II-18a, Figure II-18b et Figure II-18c) il est possible d'identifier la présence de sulfure à 161,3 eV (**orange**), de disulfure à 162,3 eV

(violet), de polysulfure à 163,5 eV (rose) et de sulfate à 168,3 eV (bleu). Ces espèces ont déjà été observées dans les travaux de Pratt (Pratt et al., 1994) lors de l'oxydation de la pyrrhotite. Les espèces disulfure, polysulfure et sulfate résultent d'une oxydation à l'air de sulfures. Dans les travaux de Demoisson (Demoisson et al., 2007), une pyrite pure a été analysée par XPS et le niveau de cœur S 2p correspond au disulfure à 162,7 eV avec son doublet à 163,9 eV.

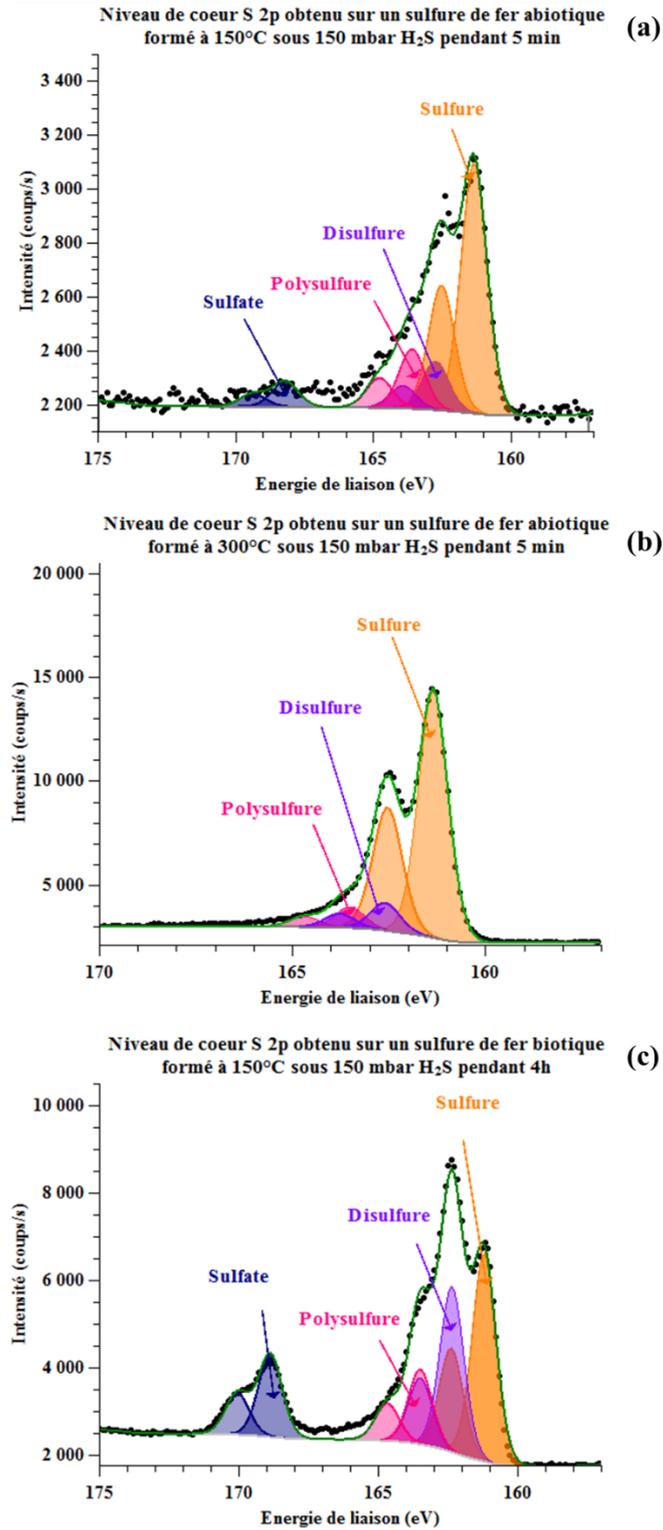


Figure II-18: Spectres du niveau de cœur S 2p obtenus sur des échantillons de fer sulfurés: (a) par voie abiotique à 150°C sous 150 mbar H₂S pendant 5 min, (b) par voie abiotique à 300°C sous 150 mbar H₂S pendant 5 min et (c) par voie biotique à 150°C pendant 4 h.

Lorsque l'on calcule les rapports atomiques S provenant des composantes du sulfure et des composantes du disulfure et du polysulfure ainsi que les rapports atomiques S provenant des composantes du sulfate et des composantes du sulfure, nous obtenons le tableau suivant (Tableau II-6):

Type d'échantillon	Rapport atomique S (Disulfure + Polysulfure) / S (Sulfure)	Rapport atomique S (Sulfate) / S (Sulfure)
Abiotique – 5 min – 150°C	0,4	0,07
Abiotique – 5 min – 300°C	0,2	Absence de sulfate
Biotique – 4h – 150°C	1,1	0,5

Tableau II-6: Rapports atomiques des pics associés aux espèces sulfure et disulfure + polysulfure et aux espèces sulfate et sulfure provenant du niveau de cœur S 2p obtenus sur les trois échantillons

Nous pouvons noter une plus grande quantité de sulfate, de disulfure et de polysulfure par rapport au sulfure lors de la sulfuration par voie biotique, nous avons donc une plus grande quantité de produits de dégradation des sulfures de fer sur cet échantillon. Ceci peut s'expliquer par les conditions de stockage (présence de ppm d'oxygène en boîte à gants), ou encore le délai entre la préparation de l'échantillon et l'analyse par XPS. En effet, le sulfure de fer formé par voie biotique a été préparé en collaboration avec un laboratoire de l'Université d'Oklahoma.

Le transport et le stockage en boîte à gants (quelques ppm d'H₂O et O₂) ont pu avoir un impact sur la dégradation des sulfures de fer. Les sulfates présents sur le sulfure de fer biotique ne peuvent pas provenir du milieu, la sulfuration de l'échantillon n'ayant pas été faite par immersion dans le milieu aqueux, mais via l'utilisation du gaz H₂S produit par les BSR.

En comparant les deux sulfures de fer formés par voie abiotique, nous pouvons constater une absence de sulfate sur celui formé à 300°C. Cet échantillon a été stocké en boîte à gants moins de temps avant l'analyse XPS.

Afin d'évaluer les quantités relatives de soufre et d'oxygène en surface en fonction de la température et de la voie de sulfuration, nous avons calculé des rapports atomiques S/O (O²⁻ et OH⁻) à partir de l'aire des pics associés à l'oxygène et au soufre. On obtient (Tableau II-7):

Type d'échantillon	Rapport atomique S (sauf sulfates) / O (O^{2-} et OH^-)
Abiotique – 5 min 150°C	0,2
Abiotique – 5 min 300°C	3,0
Biotique – 4h 150°C	12,9

Tableau II-7: Rapports atomiques des pics associés aux niveaux de cœur S 2p (sans les sulfates) et O 1s (sans la contamination organique) sur les trois échantillons

En calculant ce rapport atomique, on constate une augmentation du rapport atomique en faveur du soufre en fonction de la température pour les sulfures de fer abiotiques. Cela signifie que la quantité de soufre augmente par rapport à la quantité d'oxygène lorsque la température de sulfuration augmente, dans le cas d'une sulfuration abiotique.

Pour une même température, et selon les deux voies de sulfuration, nous avons presque 60 fois plus de soufre selon la voie biotique par rapport à la voie abiotique. Ceci pourrait s'expliquer du fait de la différence significative du temps d'exposition lors de la sulfuration (5 min vs 4h). Il est donc difficile d'attribuer la différence de quantité en soufre à la voie de sulfuration (abiotique ou biotique). D'autre part, nous connaissons la concentration en sulfates de sodium (Na_2SO_4) initiale présente dans la culture bactérienne ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) mais pas la quantité du soufre réduit impliqué dans la réaction de sulfuration selon la voie biotique car cela dépend du métabolisme de la bactérie. Ce facteur pourrait également jouer un rôle sur la quantité de sulfure formée. Deux points sont donc à prendre en compte : le temps d'exposition de l'échantillon au gaz H_2S et la pression de gaz H_2S utilisée pour la réaction de sulfuration.

Type d'échantillon	S 2p _{3/2} (eV)	S 2p _{1/2} (eV)	Groupe fonctionnel
Sulfure de fer abiotique formé à 150°C pendant 5 min sous 150 mbar H_2S	161,5	162,7	Sulfures de fer (Demoisson et al., 2007; El Kamel et al., 2010; Pratt et al., 1994)
	162,9	164,1	Disulfures de fer (Demoisson et al., 2007; El Kamel et

			al., 2010; Pratt et al., 1994)
	163,7	164,9	Polysulfure (Demoisson et al., 2007; El Kamel et al., 2010; Pratt et al., 1994)
	168,3	169,5	Sulfates (Buckley and Woods, 1987)
Sulfure de fer abiotique formé à 300°C pendant 5 min sous 150 mbar H₂S	161,2	162,4	Sulfures de fer (Demoisson et al., 2007; El Kamel et al., 2010; Pratt et al., 1994)
	162,4	163,6	Disulfures de fer (Demoisson et al., 2007; El Kamel et al., 2010; Pratt et al., 1994)
	163,3	164,5	Polysulfures (Demoisson et al., 2007; El Kamel et al., 2010; Pratt et al., 1994)
Sulfure de fer biotique formé à 150°C pendant 4h	161,6	162,9	Sulfures de fer (Demoisson et al., 2007; El Kamel et al., 2010; Pratt et al., 1994)
	163,2	164,4	Disulfures de fer (Demoisson et al.,

			2007; El Kamel et al., 2010; Pratt et al., 1994)
	164,7	165,9	Soufre élémentaire (Demoisson et al., 2007; El Kamel et al., 2010; Pratt et al., 1994)
	169,5 eV	170,7	Sulfates (Buckley and Woods, 1987)

Tableau II-8: Positions énergétiques des composantes S 2p_{3/2} et S 2p_{1/2} obtenues sur les trois échantillons

❖ Niveau de cœur Fe 2p

La figure suivante (Figure II-19) présente la superposition des niveaux de cœur Fe 2p_{3/2} obtenus sur les sulfures de fer abiotiques formés à 150°C (**bleu**) et 300°C (**gris**), et du sulfure de fer biotique formé à 150°C (**orange**).

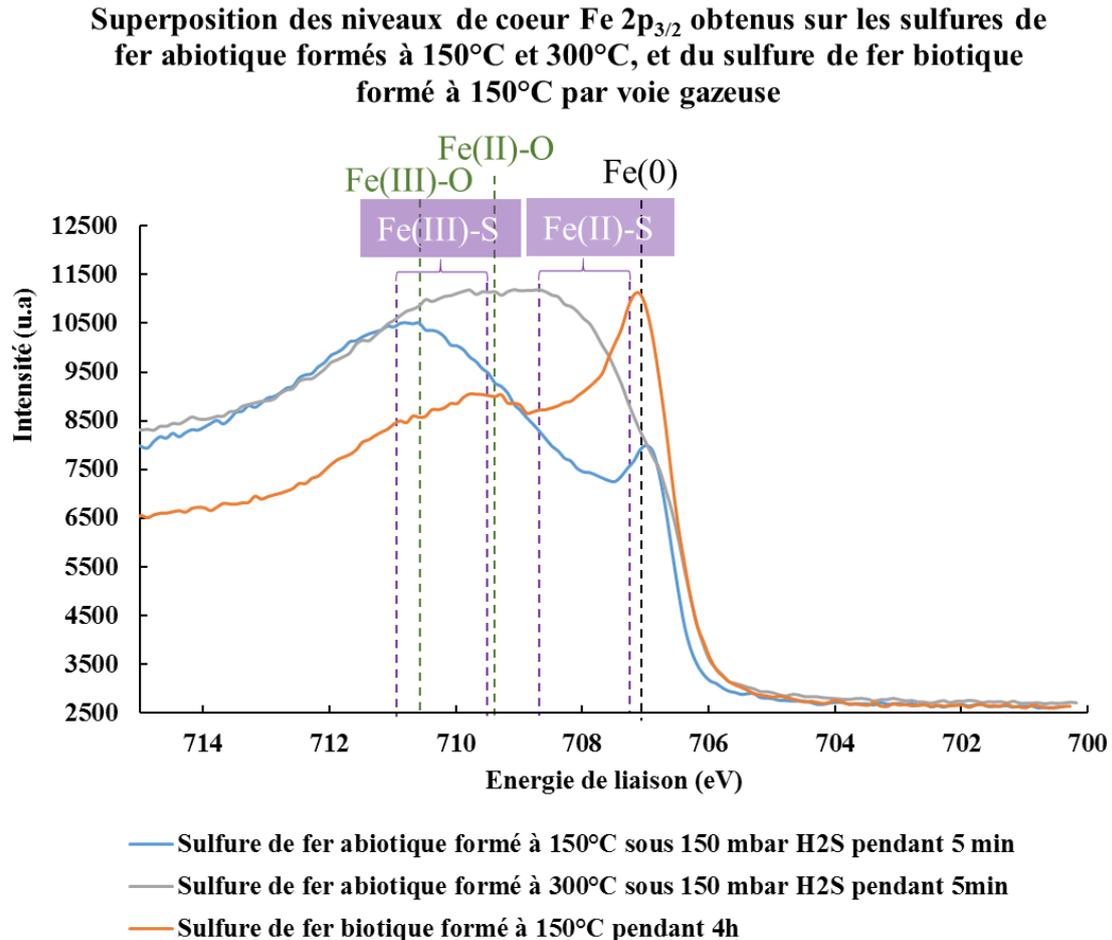


Figure II-19: Superposition des niveaux de cœur Fe 2p_{3/2} obtenus sur les sulfures de fer abiotiques formés sous 150 mbar H₂S à 150°C (**bleu**) et 300°C (**gris**) pendant 5 min, et biotique formé à 150°C pendant 4h par voie gazeuse (**orange**)

Les trois spectres présentent un pic à 706,8 eV associé au fer à l'état métallique. La profondeur d'analyse de l'XPS étant de l'ordre de 10 nm, il est possible de conclure que les épaisseurs des couches oxydées et/ou sulfurées sont inférieures à 10 nm. Il est possible d'identifier la présence de Fe²⁺ entre 707,5 et 709,5 eV que l'on peut attribuer à du sulfure de fer (707,5 eV) et/ou à de l'oxyde de fer sous la forme Fe²⁺ (709,3 eV) d'après les travaux de Pratt.

Entre 709,5 et 711 eV, les pics sont associés à du Fe³⁺ qui peut être lié à du soufre ou à de l'oxygène.

En première approximation, pour estimer l'épaisseur de couches de sulfures et d'oxydes de fer sur les sulfures de fer abiotiques et biotique, nous avons supposé la couche formée d'oxydes et sulfures comme homogène, continue et atténuée par une couche de contamination carbonée.

Même si l'hypothèse d'une couche mixte d'oxydes et de sulfures est très simplifiée par rapport à la réalité qui correspond à une couche de sulfure formée sur une couche d'oxyde natif, elle nous permet d'avoir des éléments comparatifs entre chaque échantillon.

Pour un angle d'analyse de 90°, nous pouvons écrire la relation suivante correspondant à l'intensité du fer dans une couche d'oxydes et sulfures d'épaisseur notée $d_{Ox+Sulf}$:

$$I_{Ox+Sulf}^{Fe} = k \times T^{Fe}(E_c) \times \sigma_{Fe} \times \lambda_{Ox+Sulf}^{Fe} \times D_{Ox+Sulf}^{Fe} \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Ox+Sulf}}{\lambda_{Ox+Sulf}^{Fe}}\right) \right] \times \exp\left(\frac{-d_{Conta}}{\lambda_{Fe}^C}\right)$$

Couche d'oxydes et de sulfures finie
Atténuation par la couche de contamination

Équation II-7

L'intensité correspond à l'aire des pics. L'équation suivante correspond à l'intensité du fer provenant du fer métallique, caractérisée comme étant une couche d'épaisseur semi-infinie :

$$I_{Fe}^{Fe} = k \times T^{Fe}(E_c) \times \sigma_{Fe} \times D_{Fe}^{Fe} \times \lambda_{Fe}^{Fe} \times \exp\left(\frac{-d_{Ox+Sulf}}{\lambda_{Ox+Sulf}^{Fe}}\right) \times \exp\left(\frac{-d_{Conta}}{\lambda_{Fe}^C}\right)$$

Couche de fer d'épaisseur infinie
Atténuation par la couche d'oxydes et de sulfures de fer
Atténuation par la couche de contamination

Équation II-8

Les valeurs des termes de ces équations sont présentées dans le tableau suivant (Tableau II-9). Pour simplifier le calcul de l'épaisseur $d_{Ox+Sulf}$, nous avons considéré que la couche d'oxydes et de sulfures de fer était majoritairement du sulfure de fer de type FeS (le résultat obtenu est le même en considérant que la couche est formée de Fe_2O_3).

λ_{Fe}^{Fe} (Å)	λ_{FeS}^{Fe} (Å)	D_{Fe}^{Fe} (mol. cm ⁻³)	D_{FeS}^{Fe} (mol. cm ⁻³)	Masse molaire Fe (g.mol ⁻¹)	Masse molaire FeS (g.mol ⁻¹)	Masse volumique Fe (g.cm ⁻³)	Masse volumique FeS (g.cm ⁻³)
13,6	14	0,14	0,055	55,89	87,91	7,86	4,84

Tableau II-9: Valeurs des termes des équations du calcul de l'épaisseur de la couche d'oxydes et de sulfures de fer

Afin d'obtenir les intensités du fer provenant de la couche d'oxydes et de sulfures, et du fer provenant du fer métallique, sur le spectre du niveau de cœur Fe 2p, une composante correspondant au fer métal ayant pour énergie de liaison 706,8 eV a été définie avec les

caractéristiques de décomposition suivantes (Tableau II-10). Les valeurs ont été obtenues à partir d'un échantillon de fer pur :

Largeur à mi-hauteur (eV)	L/G mix (%)	Tail mix (%)	Tail exponent (%)
0,79	94,3	9,51	0,0718

Tableau II-10: Caractéristiques de décomposition pour le pic associé au fer métallique

Nous avons considéré que l'aire restante était relative au fer lié aux oxydes et aux sulfures.

L'équation pour le calcul de l'épaisseur $d_{Ox+Sulf}$ est la suivante :

$$d_{Ox+Sulf} = \lambda^{Fe_{FeS}} \times \ln \left(1 + \frac{D^{Fe_{Fe}} \lambda^{Fe_{Fe}} I^{Fe_{Ox+Sulf}}}{D^{Fe_{FeS}} \lambda^{Fe_{FeS}} I^{Fe_{Fe}}} \right) \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{II-9} \end{array}$$

Nous obtenons les épaisseurs de couches oxydes et/ou sulfures suivantes (Tableau II-11) :

Type d'échantillon	Epaisseur de la couche d'oxyde/sulfure (nm)
Sulfure de fer abiotique – 150 °C – 5 min	3
Sulfure de fer abiotique – 300 °C – 5 min	4
Sulfure de fer biotique – 150 °C – 4h	2

Tableau II-11: Epaisseurs de couches de sulfures et d'oxydes de fer obtenues sur les trois échantillons

Par la suite, nous avons également pu estimer l'épaisseur de la couche de contamination carbonée finie. L'intensité du carbone provenant de la couche de contamination peut s'écrire suivant :

$$I_{C_{conta}} = k \times T^C(E_c) \times \sigma_c \times \lambda^{C_{conta}} \times D^{C_{conta}} \left[1 - \exp \left(\frac{-d_{conta}}{\lambda^{C_{conta}}} \right) \right] \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{II-10} \end{array}$$

Les valeurs des termes de ces équations ont été prises en assimilant la contamination carbonée à l'espèce $(CH_2 - CH_2 - O)_n$ et sont présentées dans le tableau suivant (Tableau II-12):

$\lambda_{\text{C}_{\text{conta}}}^{\text{C}}$ (Å)	$\lambda_{\text{FeC}}^{\text{Fe}}$ (Å)	$\lambda_{\text{FeS}}^{\text{Fe}}$ (Å)	$D_{\text{C}_{\text{conta}}}^{\text{C}}$ (mol. cm ⁻³)	$D_{\text{FeS}}^{\text{Fe}}$ (mol. cm ⁻³)	Facteur de transmission C	Facteur de transmission Fe	σ_{Fe}	σ_{C}
32,8	18,7	14	0,0557	0,055	3079	3747	10,82	1

Tableau II-12: Valeurs des termes des équations pour le calcul d'épaisseur de la couche de contamination carbonée

Les épaisseurs de contamination obtenues sont les suivantes (Tableau II-13):

Type d'échantillon	Epaisseur de la contamination (nm)
Sulfure de fer abiotique – 150 °C – 5 min	2,6
Sulfure de fer abiotique – 300 °C – 5 min	1,3
Sulfure de fer biotique – 150 °C – 4h	2,3

Tableau II-13: Epaisseurs de couche de contamination carbonée obtenues sur les trois échantillons

Nous pouvons noter que la contamination carbonée est importante sur le sulfure de fer abiotique et le sulfure de fer biotique formés à 150°C. La contamination carbonée est moins importante sur le sulfure de fer abiotique formé à 300°C.

Par la suite, ces trois échantillons ont été analysés par spectrométrie ToF-SIMS afin d'obtenir la composition isotopique des sulfures de fer formés.

II.3.2.2 Analyses isotopiques par spectrométrie ToF-SIMS de sulfures de fer abiotiques formés à 150°C et 300°C, et biotiques formés à 150°C

Les échantillons ont été analysés par ToF-SIMS afin de déterminer le fractionnement isotopique sur les couches de sulfure de fer abiotique et biotique formées par voie gazeuse à haute température. L'analyse ToF-SIMS nous permet d'obtenir des images chimiques 2D de la surface et les spectres de masse associés. Nous rappelons qu'avant chaque analyse, la surface est décapée pendant 10s à l'aide du canon d'abrasion césium pour éliminer la couche de contamination présente en surface.

La Figure II-20 présente les cartographies élémentaires de l'ion FeS⁻ obtenues en extrême surface des différents sulfures de fer :

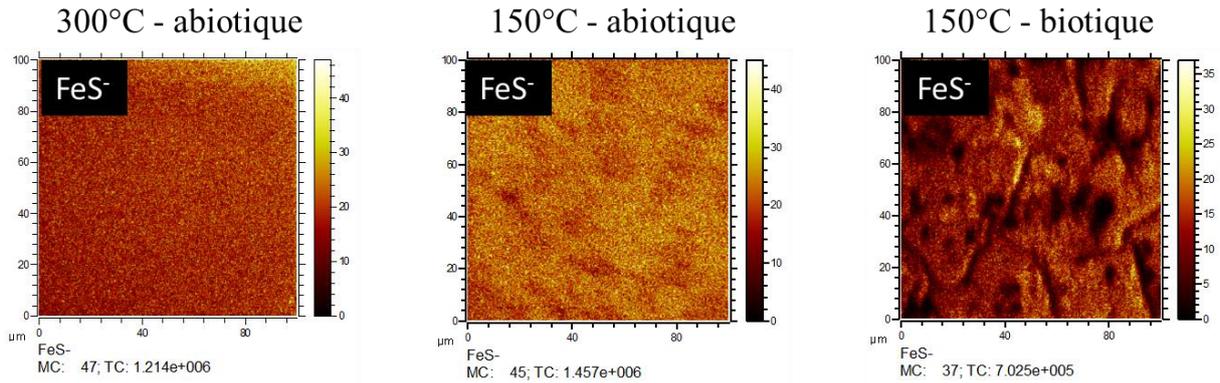


Figure II-20: Cartographies de l'ion FeS^- obtenues en extrême surface sur les sulfures de fer (abiotiques à 150°C et 300°C, et biotique à 150°C)

Ces images 2D chimiques montrent une homogénéité de l'ion FeS^- en extrême surface sur les sulfures de fer abiotiques. L'image 2D chimique de l'élément FeS^- obtenue sur le sulfure de fer biotique présente une nette hétérogénéité avec la présence de zones noires indiquant l'absence locale de sulfure de fer. Ces zones noires sont de 2 types, des zones plutôt étendues et de formes ovales pour lesquelles un signal intense d'ions OH^- est observé (Figure II-21), et des zones fines et longues. Ces premières zones sont attribuées à de la contamination de surface de l'échantillon non décapée lors du décapage de l'échantillon par les ions Cs^+ . En effet, l'angle entre le canon d'abrasion et la surface étant de 45° et du fait d'une rugosité de surface, des zones peuvent ne pas être atteintes lors de la préparation de surface avant analyse (décapage de 10s à l'aide du canon d'abrasion Cs^+).

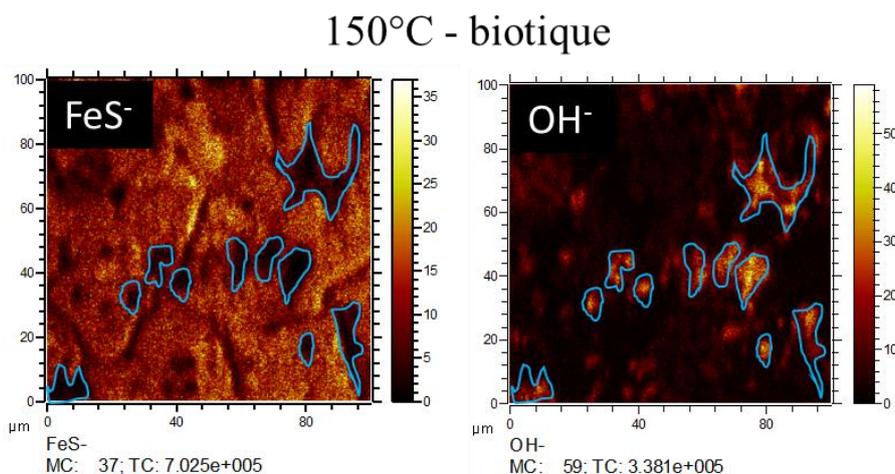


Figure II-21: Images 2D des ions FeS^- et OH^- obtenues sur un sulfure de fer d'origine biotique. Les zones entourées en bleu délimitent l'espèce OH^- sur les deux images chimiques 2D des espèces FeS^- et OH^-

Les zones fines et longues pourraient, quant à elles, être associées à une rugosité de la surface lors de la formation du sulfure de fer. En effet, par XPS, nous avons pu constater que le sulfure de fer produit par voie biotique ne présente pas d'oxyde natif à l'interface métal/sulfure du fait d'un polissage réalisé en conditions anaérobies, contrairement aux échantillons formés par voie abiotique où une couche d'oxyde natif est présente avant sulfuration. La réactivité de surface serait donc différente du fait de la présence ou non de l'oxyde natif en surface entre les sulfures de fer abiotique et le sulfure de fer biotique.

A partir de ces images 2D, nous avons accès aux spectres de masse obtenus en extrême surface sur chaque sulfure de fer. Le tableau rappelle les possibles interférents que l'on pourrait retrouver sur les gammes de masse :

	Elément possible (uma)		
	Gamme de masse de 31,95 à 32,05 uma	^{32}S (31,972)	$^{31}\text{P}^1\text{H}$ (31,982)
Gamme de masse de 33,95 à 34,02 uma	^{34}S (33,968)	$^{33}\text{S}^1\text{H}$ (33,979)	$^1\text{H}_2^{32}\text{S}$ (33,988)

Tableau II-14: Interférents possibles dans les gammes de masse contenant les signaux du $^{32}\text{S}^-$ et du $^{34}\text{S}^-$

Les Figure II-22a, Figure II-23a, Figure II-24a Figure II-25a, Figure II-26a et Figure II-27a présentent les spectres de masse bruts dans les gammes de masse des espèces $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$ obtenus sur la totalité de la zone analysée des trois sulfures de fer (abiotiques à 150°C et 300°C, et biotique à 150°C). Sans décomposition, nous obtenons les valeurs de fractionnements isotopiques suivantes :

Type d'échantillon en phase gazeuse	Fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{v-cdt}}$
Sulfure de fer abiotique formé à 150°C	$2,89 \pm 4,35 \text{ ‰}$
Sulfure de fer abiotique formé à 300°C	$3,51 \pm 12,13 \text{ ‰}$
Sulfure de fer biotique formé à 150°C	$-6,13 \pm 8,34 \text{ ‰}$

Sans décomposition des spectres, les barres d'erreurs obtenues sur chaque échantillon se recouvrent, nous ne sommes donc pas en mesure d'identifier de façon fiable l'origine des sulfures de fer. L'épaulement observé dans la gamme de masse du $^{32}\text{S}^-$, associé à la présence de l'ion $^{16}\text{O}_2^-$ sur les spectres de masse des sulfures de fer abiotique et biotique formés à 150°C, induit nécessairement une erreur sur la proportion de l'espèce $^{32}\text{S}^-$, et donc sur la valeur du fractionnement isotopique.

Les spectres de masse bruts obtenus sur ces trois échantillons (abiotiques à 150°C et 300°C, biotique à 150°C) ont donc été décomposés à l'aide du logiciel CasaXPS selon la méthode décrite dans le **Chapitre 1** et dans le §II.3.1.4. Les paramètres utilisés pour la décomposition des spectres de masse bruts sont indiqués dans le tableau suivant :

Type d'échantillon	Forme mathématique utilisée
Sulfure de fer abiotique formé à 150°C ; 5 min	LA(9,1.3,80)
Sulfure de fer abiotique formé à 300°C ; 5 min	LA(9,1.5,80)
Sulfure de fer biotique formé à 150°C ; 4h	LA(9,1.7,80)

Tableau II-15: Récapitulatif des paramètres utilisés pour la décomposition des signaux bruts sur chaque échantillon de sulfure de fer

A nouveau, une variation sur le paramètre β est observée. Elle est attribuée, comme précédemment (**Chapitre 2 – Partie 1**), à des variations de réglages de l'analyseur à temps de du spectromètre ToF-SIMS.

Par ailleurs, comme l'a montré M. L. Abel *et al.* (Abel et al., 2009), l'épaisseur totale de la couche d'oxyde/sulfure de fer peut aussi impacter l'asymétrie des pics.

Finalement, comme la forme mathématique LA et les paramètres de décomposition sont ajustés sur le pic de $^{37}\text{Cl}^-$ du spectre masse obtenu sur chaque échantillon, cette variation est prise en compte dans le calcul du fractionnement isotopique.

Sur les Figure II-22b, Figure II-24b et Figure II-26b, l'espèce ^{31}PH est considérée comme inexistante du fait de l'absence du signal de P. Les espèces considérées dans la décomposition sont $^{32}\text{S}^-$ et $^{16}\text{O}_2^-$ dans la gamme de masses comprise entre 31,95 et 32,02 uma. Le spectre global (**vert**) est la somme des composantes associées aux éléments considérés, soit $^{32}\text{S}^-$ (**orange**) et

$^{16}\text{O}_2^-$ (**bleu**). La courbe globale suit parfaitement le spectre expérimental. Cela valide les paramètres de décomposition choisis. Nous pouvons donc déterminer la proportion de $^{32}\text{S}^-$.

La démarche est similaire dans la gamme de masse de 33,95 et 34,02 contenant le signal du $^{34}\text{S}^-$ sur les trois échantillons (Figure II-23b, Figure II-25b et Figure II-27b). Les éléments considérés dans la décomposition sont : $^{34}\text{S}^-$ (**violet**), $^{33}\text{SH}^-$ (**rose**) et H_2S (**turquoise**). La présence de $^{33}\text{SH}^-$ est confirmée par celle de l'élément $^{32}\text{SH}^-$ dans la région correspondant à la masse 33 uma. A nouveau le spectre global (**vert**) reproduit parfaitement le spectre expérimental, nous assurant ainsi de la validité des paramètres utilisés pour la décomposition. Nous pouvons donc déterminer la proportion de $^{34}\text{S}^-$.

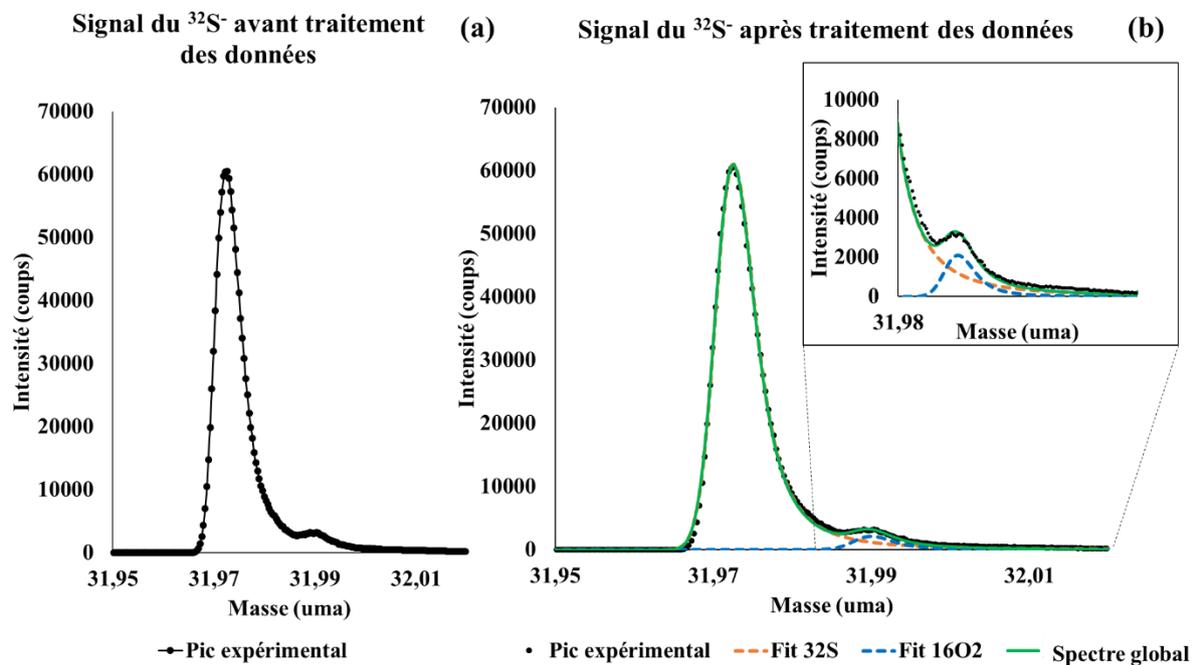


Figure II-22: Signal $^{32}\text{S}^-$ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé à 150°C pendant 5 min sous 150 mbar H_2S

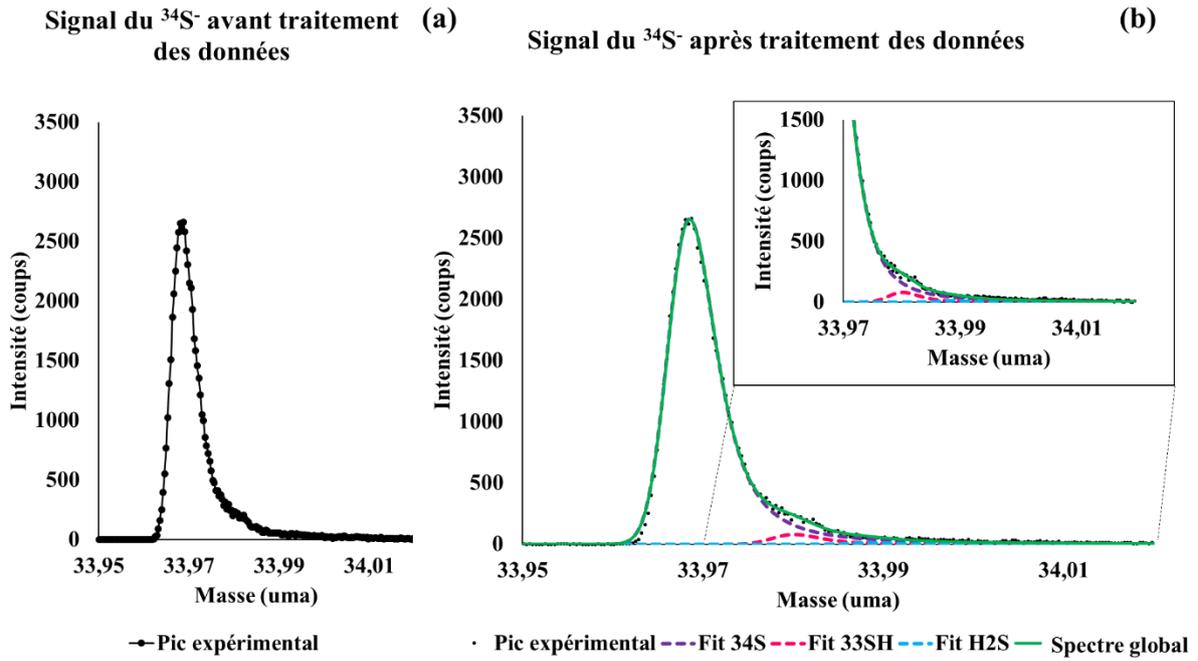


Figure II-23 : Signal $^{34}\text{S}^-$ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé à 150°C pendant 5 min sous 150 mbar H_2S

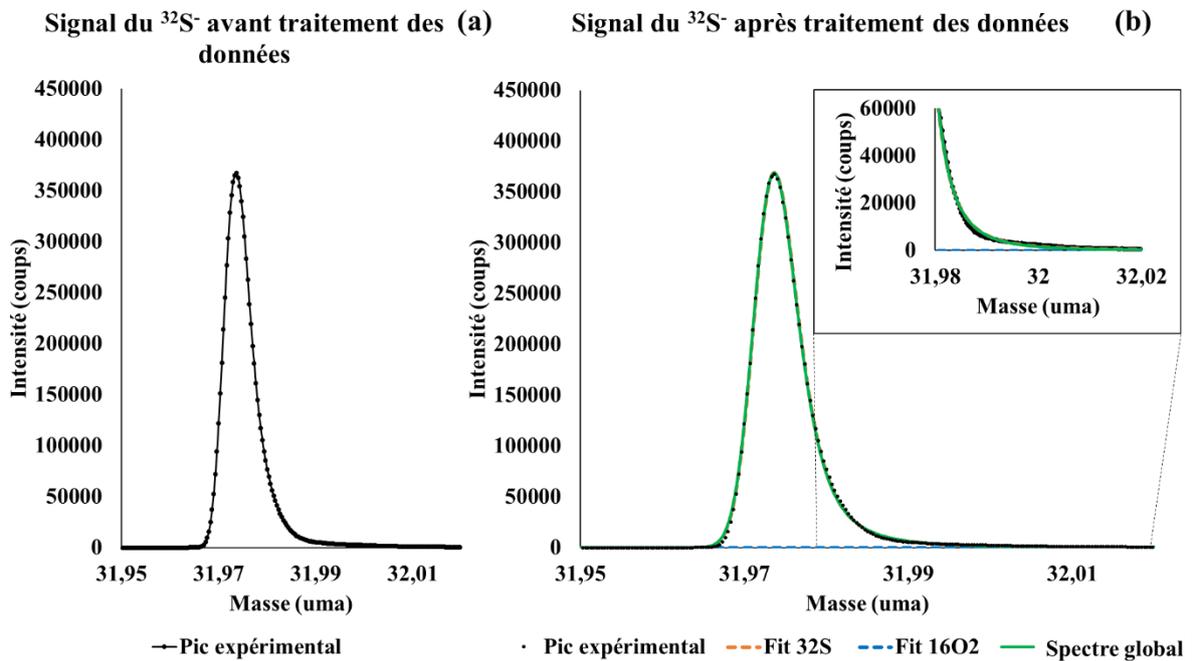


Figure II-24: Signal $^{32}\text{S}^-$ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé à 300°C pendant 5 min sous 150 mbar H_2S

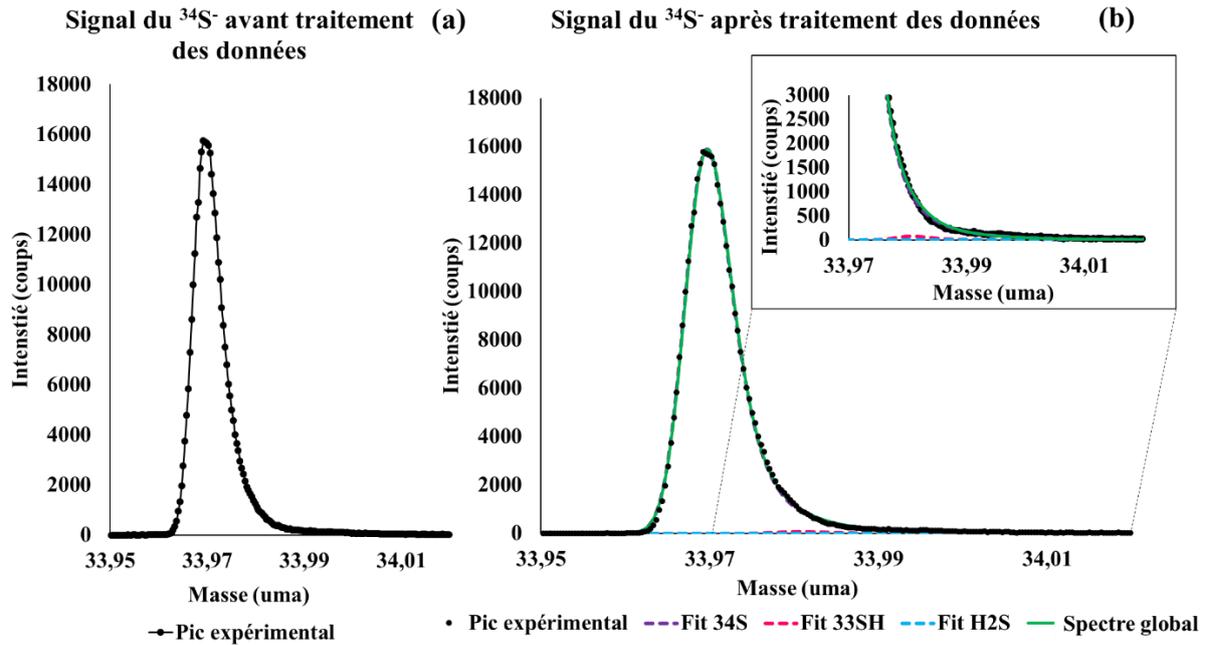


Figure II-25: Signal $^{34}\text{S}^-$ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé à 300°C pendant 5 min sous 150 mbar H_2S

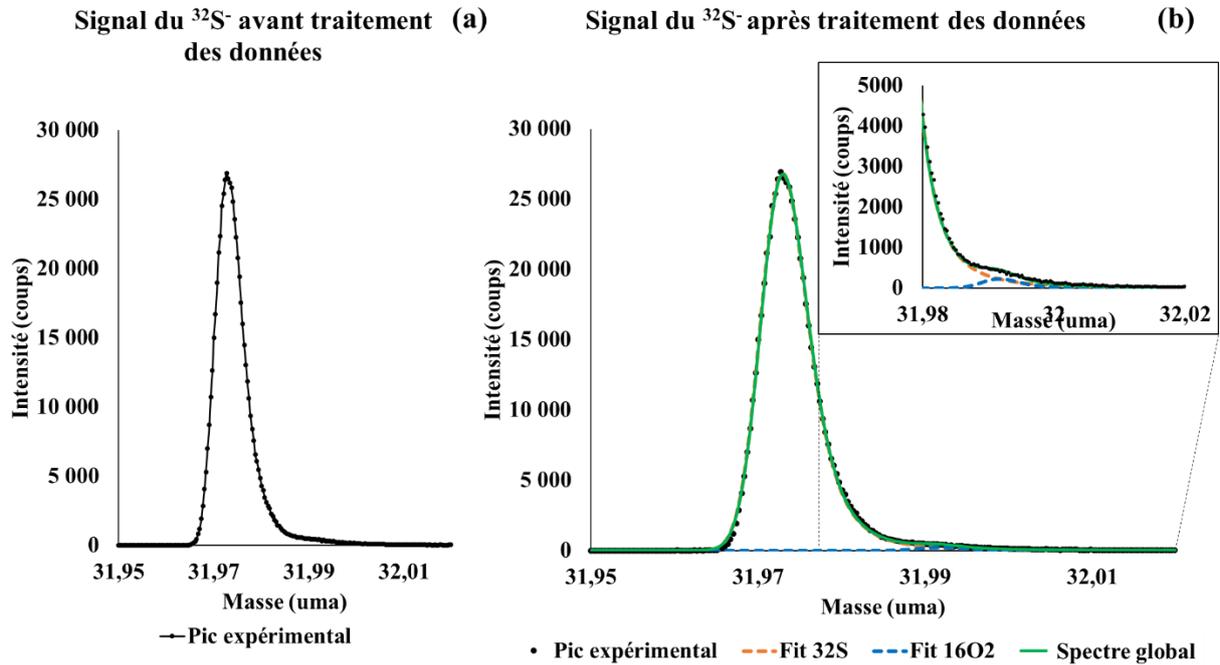


Figure II-26: Signal $^{32}\text{S}^-$ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer biotique formé à 150°C pendant 4h

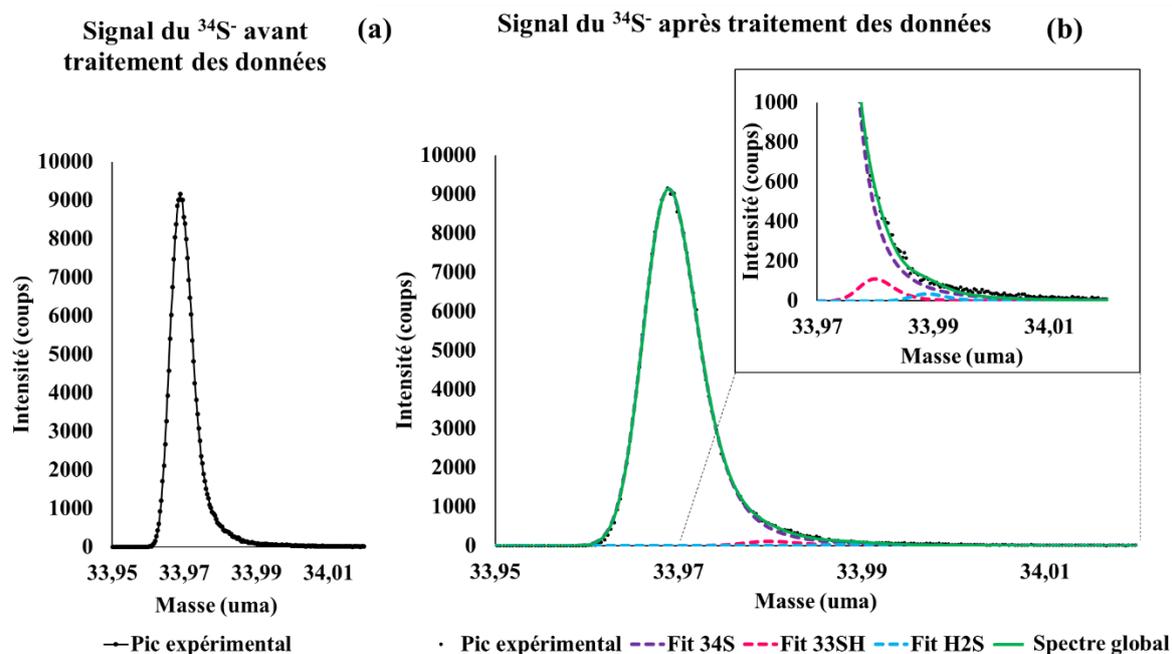


Figure II-27: Signal $^{34}\text{S}^-$ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer biotique formé à 150°C pendant 4h

Sur la base de ces décompositions des spectres, les valeurs de fractionnement isotopique obtenues sur les trois sulfures de fer sont les suivantes :

Type d'échantillon (sulfuration en phase gazeuse)	Fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$
Sulfure de fer abiotique formé à 150°C	$3,19 \pm 7,16 \text{ ‰}$
Sulfure de fer abiotique formé à 300°C	$-12,94 \pm 6,98 \text{ ‰}$
Sulfure de fer biotique formé à 150°C	$-31,94 \pm 7,57 \text{ ‰}$

Des valeurs bien différentes sont obtenues selon les conditions de sulfuration. La Figure II-28 représente les fractionnements isotopiques moyens obtenus sur les échantillons, abiotique et biotique, à 150°C et à 300°C. Les valeurs de fractionnement isotopique sont exprimées par

rapport à l'échelle fictive de référence V-CDT. La barre d'erreur représente la variabilité du fractionnement isotopique obtenue sur un échantillon.

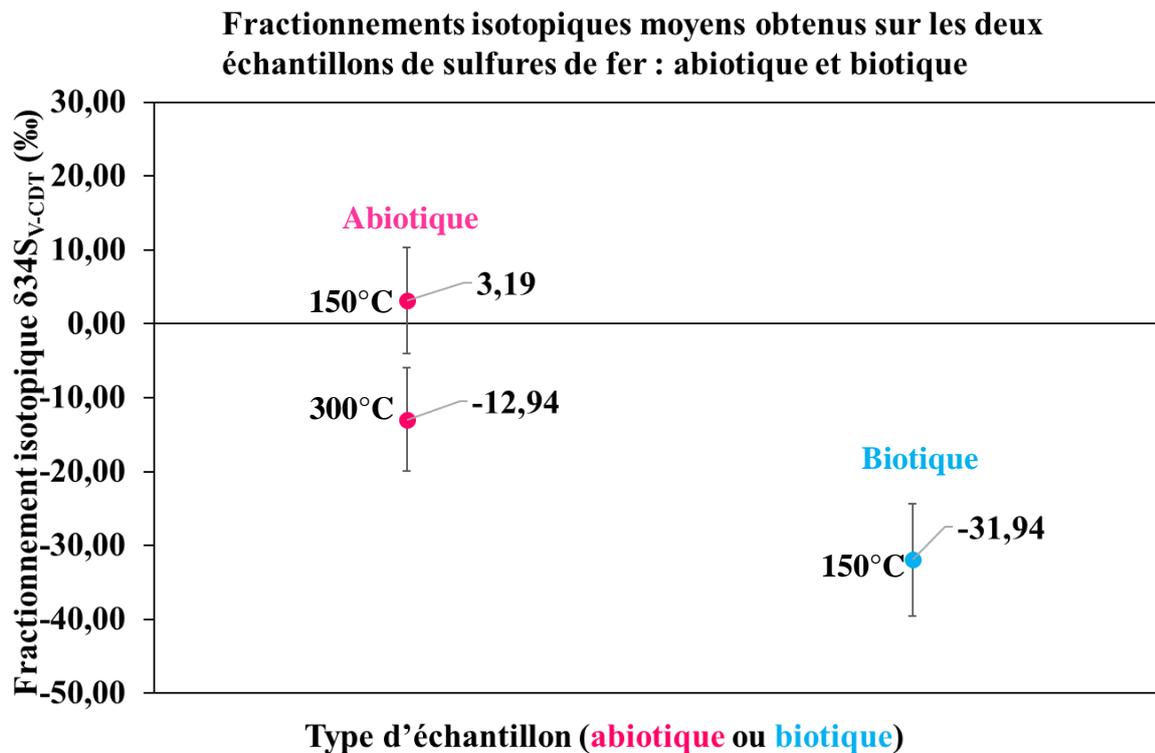


Figure II-28 : Fractionnements isotopiques moyens obtenus sur les sulfures de fer formés en milieu par voie abiotique (150 et 300°C) et par voie biotique (150°C)

Sur la Figure II-28, les valeurs moyennes de fractionnement isotopique obtenues sur les sulfures de fer abiotique et biotique formés par voie gazeuse à 150°C sont clairement distinguables car elles sont très différentes (3,19 contre -31,94 ‰) et les barres d'erreur ne se recouvrent pas. Nous sommes donc, à nouveau, en mesure d'identifier un sulfure de fer abiotique formé par voie gazeuse d'un sulfure de fer formé par voie biotique, lorsqu'ils sont tous deux formés à la même température.

Les valeurs obtenues sur deux sulfures de fer abiotiques formés dans les mêmes conditions, à deux températures différentes (150°C et 300°C), montrent un écart significatif (3,19 vs -12,94). La température semble donc avoir un effet sur le fractionnement isotopique du soufre.

Lorsque le sulfure de fer d'origine abiotique est formé à la plus haute température, on observe une diminution nette de la valeur du fractionnement isotopique. Bien que les valeurs de

fractionnement isotopique obtenues à 300°C par voie abiotique ($-12,94 \pm 6,98 \text{ ‰}$) et à 150°C par voie biotique ($-31,94 \pm 7,57 \text{ ‰}$) ne présentent pas de recouvrement, il apparaît néanmoins difficile de distinguer l'origine du sulfure de fer sans avoir d'indication sur la température à laquelle il a été formé.

Discussions et conclusions sur les analyses XPS et ToF-SIMS

A partir des données XPS obtenues sur les différents échantillons analysés, nous pouvons construire les modèles proposés dans le Tableau II-16. Dans le cas de la production d'une couche de sulfure par voie abiotique, nous proposons un modèle bi-couche avec une couche de sulfure de fer sur une couche d'oxyde de fer (attribuée à l'oxyde natif), modèle validé par des travaux préliminaires effectués au laboratoire (Millet, 2013).

Les spectres O 1s montrent que la couche d'oxyde/hydroxyde formée après polissage est toujours présente à l'interface métal/sulfure après sulfuration (§II.3.2.2). Par ailleurs, grâce aux images 2D ToF-SIMS obtenues sur les sulfures de fer abiotiques, nous pouvons considérer que la couche de sulfure de fer abiotique est homogène et continue. Au contraire, lorsque la sulfuration est réalisée par voie biotique, les conditions de préparation de l'échantillon (polissage anaérobie) font que le sulfure de fer croît directement sur la surface métallique. Aucune couche d'oxyde n'est observée par XPS au niveau de l'interface métal/sulfure. Une autre explication possible à l'absence d'oxyde natif sur la surface du sulfure de fer biotique est que du fait d'une exposition très longue (4h) au gaz H₂S produit par les BSR, et si la pression d'H₂S est suffisante, les ions sulfures ayant une grande réactivité avec l'oxyde de fer modifient la couche d'oxyde natif et conduisent à la formation d'une couche de sulfure. A partir des images ToF-SIMS, on observe que la couche de sulfure de fer formée dans ces conditions (biotiques) présente une forte rugosité qui pourrait être due à une réactivité différente entre une surface oxydée (conditions abiotiques) ou métallique (conditions biotiques). Dans le cas d'une rugosité de surface importante (provenant de la formation du sulfure de fer), des zones contenant de la contamination organique sont inaccessibles au décapage à l'aide du canon Cs⁺ (d'où la présence de l'espèce OH⁻ sur l'image 2D au §II.3.1.3).

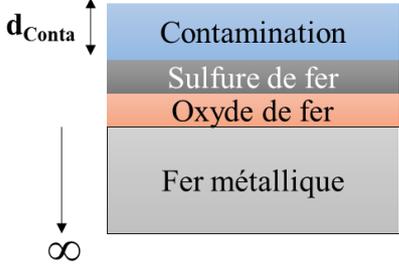
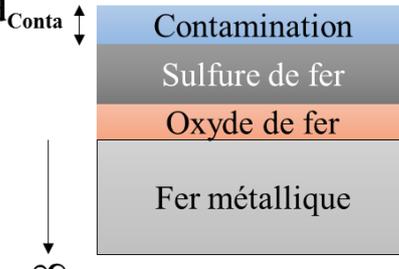
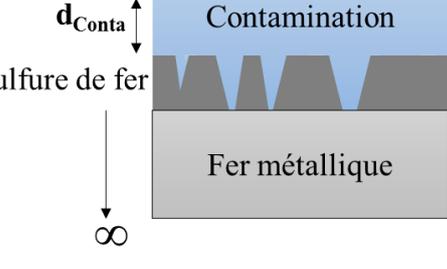
Modèle proposé	Épaisseurs de la couche de contamination carbonée	Rapport atomique S/O
<p>Sulfure de fer abiotique – 150 °C – 5min</p> 	<p>Épaisseur de la contamination carbonée</p> <p>$d_{\text{conta}} : 2,6 \text{ nm}$</p>	<p>0,3</p>
<p>Sulfure de fer abiotique – 300 °C – 5min</p> 	<p>Épaisseur de la contamination carbonée</p> <p>$d_{\text{conta}} : 1,3 \text{ nm}$</p>	<p>3,0</p>
<p>Sulfure de fer biotique – 150 °C – 4h</p> 	<p>Épaisseur de la contamination carbonée</p> <p>$d_{\text{conta}} : 2,3 \text{ nm}$</p>	<p>12,9</p>

Tableau II-16: Proposition de modèles de couches sur chaque échantillon avec les épaisseurs des couches d'oxydes et de sulfures de fer et de contamination carbonée, et les rapports atomiques S/O associés

Par ailleurs, les rapports atomiques S/O de 3 à 300°C et de 0,3 à 150°C indiquent que la proportion de soufre dans la couche d'oxydes et de sulfures est plus importante à 300°C qu'à 150°C. La présence de sulfure, disulfure, polysulfure et sulfate est en proportion variable en

fonction de l'avancement de la dégradation de sulfure en disulfure, polysulfure et sulfate en fonction du temps de stockage en boîte à gants (quelques ppm d' H_2O et O_2). Cependant, avant chaque analyse effectuée par ToF-SIMS, la surface est décapée pendant 10s à l'aide du canon d'abrasion Cs^+ donc nous limitons l'analyse de la contamination organique et des produits de dégradation. Ainsi, les différentes valeurs de fractionnement isotopiques ne sont pas associées à des états de surface différents.

Finalement, après avoir calculé l'épaisseur de la contamination carbonée, elle s'est avérée importante sur les sulfures de fer formés à 150°C par voies abiotique et biotique.

Ainsi, grâce aux analyses XPS, nous avons une meilleure connaissance de la composition de surface des trois échantillons et grâce aux analyses ToF-SIMS et au traitement des données avec le logiciel CasaXPS, nous sommes en mesure de distinguer l'origine, abiotique ou biotique, d'un sulfure de fer formé à 150°C en conditions gazeuses.

II.4 Partie 3 – Discussions

L'objectif de cette étude portait sur la préparation de sulfures de fer de référence et le développement d'une méthodologie analytique fiable afin d'identifier l'origine, abiotique ou biotique, de composés soufrés. Dans la littérature (Chambers and Trudinger, 1979; Harrison and Thode, 1958; Kaplan and Rittenberg, 1964; Thode, 1991), il a été montré que la composition isotopique diffère selon l'origine, abiotique ou biotique, des composés soufrés. En effet, les bactéries impliquées dans la formation de sulfures métalliques, bactéries sulfato-réductrices, réduisent les sulfates en sulfures, et au cours de cette réduction, elles consomment préférentiellement l'isotope le plus léger, à savoir l'isotope ^{32}S . Les substances (H_2S et HS^-) issues de cette activité bactérienne sont donc également enrichies en ^{32}S .

Dans le cadre de ce travail, des sulfures de fer de références ont donc été préparés selon deux voies de sulfuration, abiotique et biotique, à partir de substrats métalliques de fer pur (pureté 99,99%) polis miroir.

Les sulfurations abiotiques ont été faites dans deux milieux de sulfuration : aqueux et gazeux. La première sulfuration en milieu aqueux consistait en l'immersion de substrats de fer pur dans une solution de Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$ (pH=11) pendant 50 min à température ambiante et à potentiel imposé (voie électrochimique). La seconde sulfuration en milieu gazeux a été réalisée par exposition des substrats de fer pur à une faible pression de gaz H_2S (150 mbar) pendant 5 min à 150°C et à 300°C .

Les sulfurations biotiques ont également été réalisées dans deux milieux. En milieu aqueux, la sulfuration de substrats de fer a été faite par immersion pendant 24h à température ambiante dans une solution contenant uniquement les ions HS^- produits par l'activité bactérienne de la souche *Desulfovibrio alaskensis* (BSR). En milieu gazeux, la sulfuration de substrats de fer a été réalisée par exposition pendant 4h au gaz H_2S issu de l'activité bactérienne de la souche *Desulfovibrio alaskensis*. Les BSR étant des bactéries anaérobies, toutes les étapes (polissage, sulfuration, stockage) ont été faites en conditions anaérobies.

Les substrats de fer ainsi sulfurés ont été ensuite analysés par spectroscopie XPS afin de valider la présence de sulfures de fer à la surface des échantillons et par spectrométrie ToF-SIMS pour avoir accès à la composition isotopique du soufre.

Les analyses XPS ont permis de mettre en évidence la présence de sulfures de fer, de produits de dégradation des sulfures (disulfure, polysulfure et sulfate) et de contamination organique sur tous les sulfures de fer formés par voie gazeuse à haute température (150°C et 300°C).

Le spectromètre ToF-SIMS, réglé dans les conditions optimales afin d'obtenir la meilleure résolution en masse possible, nous a permis d'accéder aux différents isotopes du soufre et ainsi d'avoir la possibilité de calculer le fractionnement isotopique. Cependant, du fait de la présence d'interférents sur les signaux des ions d'intérêt, à savoir ^{32}S et ^{34}S avec d'autres éléments ou fragments (i.e. $^{16}\text{O}_2$, ^{33}SH , H_2S), une méthode de décomposition reposant sur l'utilisation du logiciel CasaXPS a été développée afin de déterminer précisément le fractionnement isotopique. Les résultats des calculs sont présentés sur la figure suivante (Figure II-29).

La Figure II-29 présente les fractionnements isotopiques obtenus en extrême surface sur des surfaces de sulfures de fer abiotique et biotique formés dans des conditions aqueuses à température ambiante, et de sulfures de fer abiotique et biotique formés dans des conditions gazeuses à haute température.

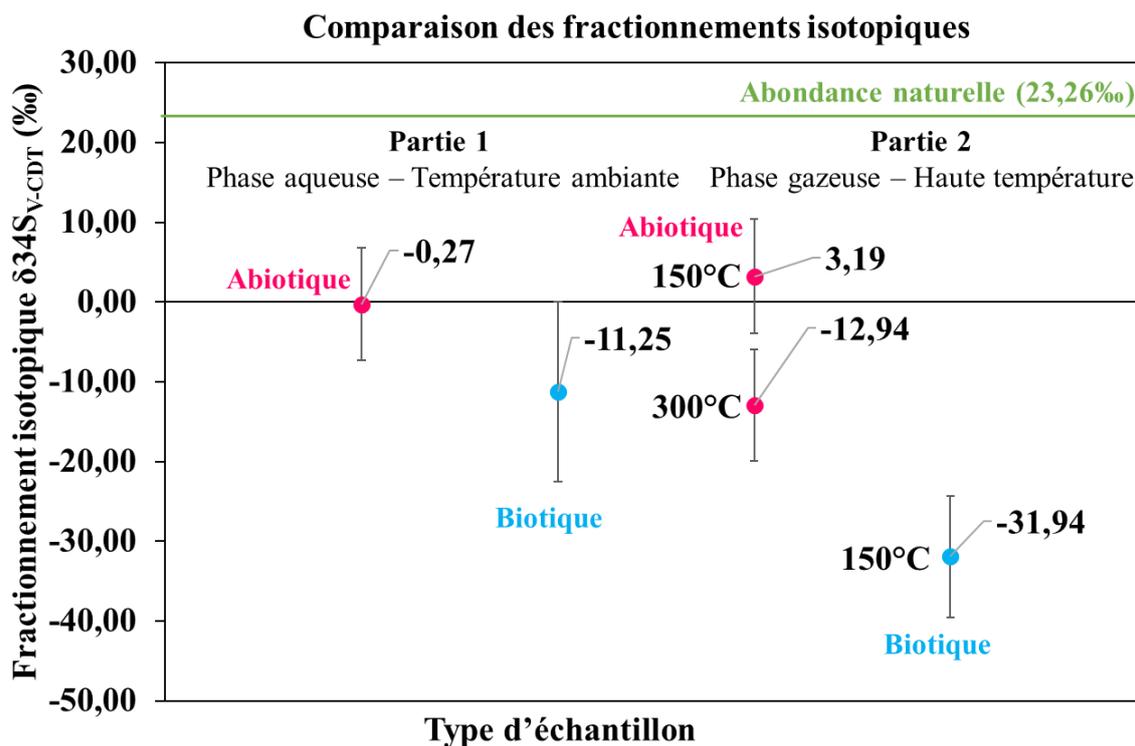


Figure II-29: Fractionnements isotopiques obtenus sur des sulfures de fer abiotique et biotique formés dans des conditions aqueuses à température ambiante, et des sulfures de fer formés dans des conditions gazeuses à haute température

Dans cette étude, nous avons pu montrer qu'il était possible de distinguer l'origine, abiotique ou biotique, des sulfures formés sur un substrat de fer pur, quelles que soient les conditions de sulfuration (aqueuses à température ambiante et gazeuses à haute température).

Dans chaque milieu (aqueuse ou gazeuse), la valeur de fractionnement isotopique calculée en extrême surface sur un sulfure de fer biotique est systématiquement enrichie en ^{32}S par rapport au sulfure de fer abiotique (-11,25 ‰ vs -0,27 ‰ en phase aqueuse ; -31,94 ‰ vs 3,19 ‰ en phase gazeuse à 150°C). Cet enrichissement en ^{32}S sur les sulfures de fer biotiques serait le résultat du métabolisme bactérien qui utilise préférentiellement l'isotope ^{32}S lors de la réduction de sulfates en sulfures (Harrison and Thode, 1958; Pfennig et al., 1981; Rees, 1973). Les valeurs de fractionnement calculées pour les sulfures biotiques sont en très bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour des sulfures métalliques issus d'un processus de corrosion biotique (Canfield, 2001).

Enfin, les fractionnements isotopiques calculés sur les sulfures de fer biotiques en milieu aqueux (-11,25 ‰) et en milieu gazeux (-31,94 ‰) sont très différents. Pourtant, la croissance de la bactérie s'est faite dans les mêmes conditions que dans des conditions de sulfuration aqueuse, c'est-à-dire à 37°C. Nous pouvons supposer qu'une étape d'adsorption préférentielle s'ajoute en phase gazeuse et crée un enrichissement d'autant plus important en isotope ^{32}S . Il est également probable qu'une étape de fractionnement isotopique ait pu se produire lors du changement de phase (entre la phase liquide (HS^-) et la phase gazeuse (H_2S)). Cette phase gazeuse, contenant le gaz H_2S , a pu s'enrichir à nouveau en isotope léger, ^{32}S . Finalement, lorsque le gaz H_2S corrode la surface, les sulfures de fer formés dans ces conditions s'en voient d'autant plus enrichis. Ce type de fractionnement isotopique a déjà été observé dans le cas du fractionnement isotopique $\delta^{18}\text{O}$ où l'isotope le plus lourd tend à s'enrichir dans la phase liquide par rapport au gaz, et l'isotope le plus léger s'enrichit dans la phase gazeuse (van Dijk et al., 2018; Wright, 2000).

Par ailleurs, il semblerait que l'effet de la température ait un impact sur le fractionnement isotopique car les sulfures de fer biotiques ont été formés à température ambiante (voie aqueuse) et à 150°C (voie gazeuse) et les valeurs de fractionnement isotopique calculées sont extrêmement différentes (-11,25 vs -31,94 ‰).

Le fractionnement isotopique des espèces H_2S et Na_2S , utilisées pour les sulfurations abiotiques, étant considéré comme proche du fractionnement isotopique naturel du soufre (23,26 ‰), il était attendu d'obtenir un fractionnement isotopique proche de l'abondance naturelle. Or, quel que soit le milieu (aqueux ou gazeux), nous pouvons observer que le fractionnement isotopique calculé en extrême surface sur les sulfures de fer abiotiques (-0,27 ‰ et 3,19 ‰ pour les sulfurations aqueuse et gazeuse, respectivement) est inférieur au fractionnement isotopique naturel (i.e. 23,26 ‰). En effet, cet enrichissement en ^{32}S pourrait provenir de réactions intermédiaires conduisant à un fractionnement isotopique, comme déjà observé par Price et Shieh (Price and Shieh, 1979) lors de la synthèse de la pyrite en milieu aqueux à température ambiante. Dans le cas de la sulfuration gazeuse, nous pourrions supposer une adsorption préférentielle en isotope léger (^{32}S) où le nombre d'atomes ou molécules adsorbés dépend de la masse selon l'équation suivante :

$$n_s = s \frac{P}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \int_0^t dt \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{II-11} \end{array}$$

Où n_s est le nombre d'espèces adsorbées par unité de surface, P la pression, m la masse, k_B la constante de Boltzman, T la température (°K), s le coefficient de collage et t le temps.

Ainsi, la probabilité de collision de l'isotope ^{32}S avec une surface est plus élevée que celle de l'isotope ^{34}S .

Par ailleurs, les valeurs de fractionnement isotopique obtenues sur les sulfures de fer abiotiques formés à 150°C et à 300°C sont très différentes (3,19 vs -12,94 ‰). A nouveau, la température de sulfuration aurait donc un impact considérable sur le fractionnement isotopique et tendrait à favoriser l'adsorption de l'isotope le plus léger. Cet impact de la température fera l'objet d'une étude, plus approfondie, dans le chapitre suivant (**Chapitre 3**).

Par conséquent, ce travail a permis de montrer le fort impact des conditions (gazeuse ou aqueuse) et semble également montrer un effet de la température de formation du sulfure de fer sur la valeur du fractionnement isotopique. En effet, même en conditions abiotiques, la formation du sulfure de fer peut entraîner un fractionnement isotopique en faveur de l'espèce la plus légère, à savoir ^{32}S . Cette observation est cruciale car met en évidence de potentielles difficultés à l'identification de l'origine du sulfure de fer. En effet, en n'ayant aucune

information sur la formation du sulfure de fer, il semblerait que l'identification de l'origine du sulfure de fer puisse être compromise. Ces différents points seront étudiés et discutés dans le **Chapitre 3**.

Conclusions

Dans la première partie, les analyses ToF-SIMS faites sur des sulfures de fer abiotique et biotique formés en conditions aqueuses à température ambiante ont montré dans un premier temps l'importance de la décomposition des spectres de masse, puis après décomposition, la capacité de l'analyse par ToF-SIMS à distinguer les deux origines, abiotique et biotique, des sulfures de fer ($-0,27 \pm 7,05 \text{ ‰}$ et $-11,25 \pm 11,31 \text{ ‰}$ pour les sulfures de fer abiotique et biotique, respectivement).

Dans la deuxième partie, les analyses XPS nous ont permis de caractériser les couches de sulfure de fer formées dans des conditions gazeuses à haute température (150°C et 300°C). La présence d'oxyde de fer a été mise en évidence sur les sulfures de fer abiotiques et attribuée à la présence d'une couche d'oxyde natif avant sulfuration.

Au contraire, les échantillons préparés par voie biotique ne présentent pas cette couche d'oxyde natif car le polissage est effectué en conditions anaérobies ou/et le temps de sulfuration très long (4h) a permis la transformation de la couche d'oxyde en sulfure.

Les analyses ToF-SIMS ont montré que nous sommes capables de distinguer l'origine, abiotique et biotique, de sulfures de fer formés par voie gazeuse à haute température ($3,19 \pm 7,16 \text{ ‰}$ et $-31,94 \pm 7,57 \text{ ‰}$ pour les sulfures de fer abiotique et biotique formés à 150°C , respectivement). Un impact de la température et du milieu de sulfuration (aqueux ou gazeux) sur le fractionnement isotopique a également été mis en évidence ($3,19 \pm 7,16 \text{ ‰}$ et $-12,94 \pm 6,98 \text{ ‰}$ pour les sulfures de fer abiotiques formés à 150°C et 300°C , respectivement)

La distinction entre un sulfure de fer d'origine abiotique d'un sulfure de fer d'origine biotique formés dans les mêmes conditions (gazeuse ou aqueuse) et à la même température a été possible, grâce à la décomposition des données. La méthodologie analytique complète, analyse ToF-SIMS et décomposition des spectres de masse est donc validée et testée sur des sulfures de fer formés dans des conditions aqueuses à température ambiante et dans des conditions gazeuses à 150°C .

A la suite de ce chapitre, un travail complémentaire a été réalisé sur le fractionnement isotopique obtenu sur des sulfures d'argent en fonction de la température. Ces échantillons constituent des modèles plus simples car ils ne s'oxydent pas, à la différence du fer. Des sulfures d'argent ont été préparés à différentes températures et le fractionnement isotopique a été mesuré en fonction de la température (**Chapitre 3**).

III. Chapitre 3 : Etude de sulfures d'argent

III.1 Etat de l'art sur les sulfures d'argent

L'argent est un matériau très utilisé grâce à ses propriétés électriques, électroniques, thermiques et optiques. En effet, ce matériau est retrouvé dans le domaine de la joaillerie, des objets d'art, de l'électronique, des verres à basse émissivité, des miroirs spatiaux.

Ce métal est, par exemple, déposé en couche mince sur du verre afin d'assurer un double vitrage efficace. En effet, c'est le matériau ayant la plus grande réflectivité (Chu et al., 2006) et possédant la plus faible émissivité dans le domaine de l'infra-rouge (IR). A l'intérieur d'une pièce entourée de doubles vitrages à faible émissivité, la chaleur est conservée tout en permettant l'entrée de la lumière dans la pièce (Li, 2012). Du fait de ces propriétés intéressantes, l'argent est également utilisé comme métal réfléchissant dans les couches minces déposées sur les miroirs spatiaux (Limam, 2016; Limam et al., 2018a, 2018b).

L'argent est un métal noble ayant une énergie d'ionisation élevée (7,58 eV). Il est stable à l'air et dans l'eau, sans espèces oxydantes (Collongues et al., 1957). Cependant, comme il n'est pas aussi stable que l'or, il reste sensible à la corrosion atmosphérique. La corrosion de l'argent rend le métal moins brillant, on parle de « ternissement ». Ce phénomène a été très étudié (Franey et al., 1985; Graedel, 1992; Kleber et al., 2008, 2007; Li, 2012; Li et al., 2012; Limam, 2016; Limam et al., 2018c, 2018b; Pope et al., 1968). La corrosion atmosphérique dépend de plusieurs conditions environnementales. Différentes études ont mis en évidence l'impact des polluants atmosphériques tels que SO₂ ou H₂S, et de l'humidité sur les mécanismes de corrosion atmosphérique de l'argent. En effet, il a été montré que l'argent était extrêmement sensible au soufre (Hallett et al., 2003; Rice et al., 1980). De très faibles concentrations d'H₂S (0,2 ppb) suffisent à initier la sulfuration de l'argent et conduisent aisément à la formation de sulfures d'argent, produits de corrosion noirs (Bennett et al., 1969). Il a également été montré que la présence d'humidité accélérerait les cinétiques de corrosion, ce qui signifie qu'une corrosion en milieu aqueux sera plus virulente qu'une corrosion en milieu gazeux (Bennett et al., 1969; Graedel, 1992; Kleber et al., 2007; Pope et al., 1968; Rice et al., 1981).

Les oxydes et sulfates d'argent sont, quant à eux, rares (Bennett et al., 1969; Campbell and Thomas, 1939; Czanderna, 1964; Graedel, 1992; Rice et al., 1981). Contrairement à beaucoup de métaux, une des particularités de l'argent est qu'il ne forme pas d'oxyde à température et pression ambiantes. Au maximum, une monocouche d'oxygène est adsorbée à la surface d'un substrat d'argent métallique (Czanderna, 1964).

La formation des produits de corrosion peut être due à la réaction des ions Ag^+ avec les ions HS^- comme le montre le digramme potentiel-pH suivant de Ag-S- H_2O à 25°C (Figure III-1 et Figure III-2), ou avec du gaz H_2S . Dans le cas de l'implication d'ions HS^- , la réaction est de nature électrochimique. Ce type de sulfuration a été largement étudié (Birss and Wright, 1981; Hatchett et al., 1996; Li et al., 2012; Shimizu et al., 1981). Concernant la corrosion par H_2S gazeux, on parlera de corrosion atmosphérique. Dans le cas d'une corrosion atmosphérique, si l'humidité est importante, la réaction de sulfuration se produisant peut devenir une réaction de type électrochimique, avec la dissolution du gaz H_2S et la formation dans l'eau d'ions HS^- (Figure III-2).

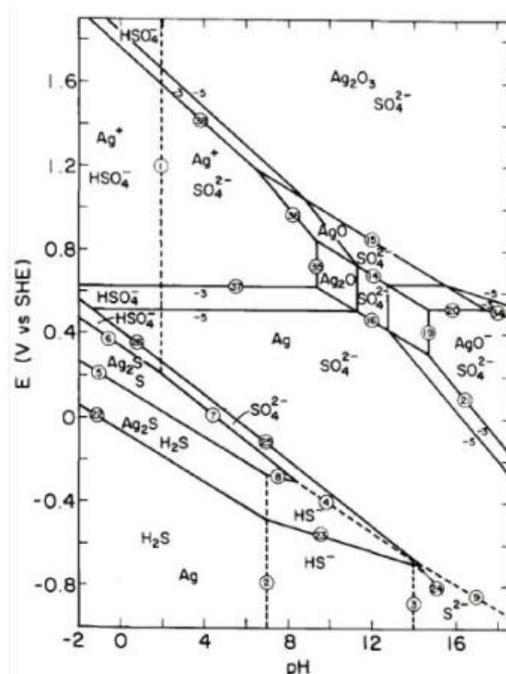


Figure III-1: Diagramme potentiel - pH du système Ag-S- H_2O à 25°C, à 1 atm et à différentes concentrations d'argent (10^{-3} et 10^{-5} mol.L $^{-1}$). La concentration totale du soufre dissout est de 1,0 mol.L $^{-1}$ (Warren et al., 1984)

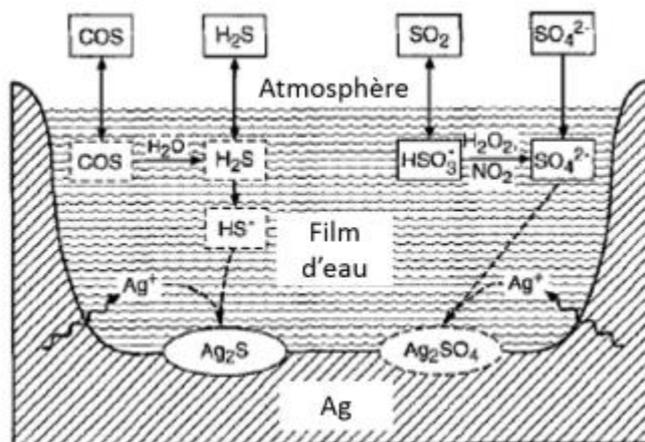


Figure III-2: Schéma des processus impliqués dans la corrosion atmosphérique de l'argent illustré par Graedel (Graedel, 1992)

Aussi bien dans le cas d'une corrosion électrochimique que dans celui d'une corrosion gazeuse, il est généralement admis que le mécanisme de corrosion de l'argent se produit en plusieurs étapes. La croissance de la couche de sulfure d'argent se fait par diffusion des ions Ag^+ du fait de leur grande mobilité et de la faible mobilité du soufre dans Ag_2S (Hebb, 1952; Peschanski, 1950) et la sulfuration a lieu par adsorption du soufre sur la surface (Kasukabe, 1983). La diffusion se fait par la diffusion d'ions Ag^+ principalement en position interstitielle (Allen and Moore, 1959; Wagner, 1953).

Les différents types de sulfures d'argent formés sont : l'acanthite $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (monoclinique) et l'argentite $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (cubique à face centrée). La transition entre ces deux polymorphes est aux alentours de 177°C (Kracek, 1946).

Les morphologies des sulfures d'argent sont extrêmement variées : monticules (Bennett et al., 1969), whiskers (Chudnovsky, 2002; Kasukabe, 1983; Sease et al., 1997), aiguilles (Fischmeister and Drott, 1959), dendrites (Corbella et al., 2007; Kasukabe, 1983; Minzari et al., 2011; Yang et al., 2006). Ces différentes morphologies proviendraient de différents stades de croissance et auraient un impact sur la cinétique de la croissance de couches de sulfures d'argent. D'après la littérature (Bennett et al., 1969; Fischmeister and Drott, 1959), le sulfure d'argent croit d'abord sous la forme de monticules ou îlots dispersés sur la surface.

Sous effet de la température, la formation de dendrites sera favorisée (Chudnovsky, 2002).

Il a également été constaté que l'effet de la température sert à accélérer les cinétiques de sulfuration de l'argent (Warde et al., 1975).

Comme cela a été montré par Peschanski (Peschanski, 1950) et lors de nombreuses études (Li, 2012; Li et al., 2012; Limam, 2016; Limam et al., 2018c, 2018b), le soufre est peu mobile dans Ag_2S , et les ions Ag^+ disposent d'une grande mobilité ionique (Hebb, 1952). La grande mobilité des ions Ag^+ explique le fait que la croissance de couche de sulfures d'argent se fasse par diffusion d' Ag^+ à travers Ag_2S . Comme la diffusion du soufre est négligeable lors de la formation de la couche de sulfures d'argent, la diffusion en phase solide ne peut pas être à l'origine d'une modification du fractionnement isotopique.

D'après Allen et Moore (Allen and Moore, 1959), les coefficients de diffusion de l'argent et du soufre dans le sulfure d'argent sont :

Température (°K)	Coefficient de diffusion D Ag^+ dans Ag_2S (cm^2/s)		Moyenne des D (cm^2/s)	Cristallographie	
298,15	$1,03 \cdot 10^{-10}$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,41 \cdot 10^{-10}$	Monoclinique	$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$
423,15	$2,60 \cdot 10^{-8}$	$2,36 \cdot 10^{-8}$	$2,48 \cdot 10^{-8}$		
573,15	$1,36 \cdot 10^{-5}$		$1,36 \cdot 10^{-5}$	Cubique	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$

Tableau III-1: Coefficients de diffusion de l'argent dans le sulfure d'argent à différentes températures (Allen and Moore, 1959)

Température (°K)	Coefficient de diffusion S^{2-} dans Ag_2S (cm^2/s)	Cristallographie	
298,15	$2,24 \cdot 10^{-19}$	Monoclinique	$\beta\text{-Ag}_2\text{S}$
423,15	$4,73 \cdot 10^{-14}$		
573,15	$9,97 \cdot 10^{-11}$	Cubique	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$

Tableau III-2: Coefficients de diffusion du soufre dans le sulfure d'argent à différentes températures (Allen and Moore, 1959)

Nous rappelons que le fractionnement isotopique se définit selon l'équation suivante :

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{référence}}(\text{‰}) = \left(\frac{\text{R}^{34}\text{S}_{\text{échantillon}}}{\text{R}^{34}\text{S}_{\text{référence}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{III-1} \end{array}$$

Où $R^{34}\text{S}_{\text{échantillon}}$ est le rapport isotopique obtenu sur l'échantillon analysé et $R^{34}\text{S}_{\text{référence}}$ est le rapport isotopique de la référence choisie, la V-CDT (Vienna Canyon Diablo Troilite), échelle fictive proposée par l'IAEA afin de permettre une comparaison inter-laboratoires, et dont la valeur du rapport isotopique est $R^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} = 0,0441626$.

Dans le cadre de notre étude, l'argent est donc un matériau modèle pour étudier les différents facteurs pouvant impacter le fractionnement isotopique du soufre tels que le temps de sulfuration et la température. En effet, comme les oxydes d'argent sont rares et que les sulfures d'argent se forment aisément, la superposition des pics correspondants aux espèces $^{16}\text{O}_2^-$ et $^{32}\text{S}^-$ sur les spectres de masse obtenus par spectrométrie ToF-SIMS sera moins importante.

Au cours de ce chapitre, l'objectif était d'évaluer l'influence de différents paramètres sur le fractionnement isotopique du soufre. Pour ce faire, le chapitre est divisé en deux parties. La première partie traite de l'effet du temps de sulfuration à température constante sur le fractionnement isotopique obtenu en extrême surface et au sein de la couche de sulfure d'argent. La seconde partie porte sur l'effet de la température sur le fractionnement isotopique obtenu en extrême surface.

III.2 Partie 1 – Effet du temps d'exposition au H₂S sur le fractionnement isotopique lors de la sulfuration à température constante

Cette partie porte sur l'étude de l'effet du temps d'exposition au H₂S sur le fractionnement isotopique obtenu sur des substrats d'argent sulfurés à 150°C sous 150 mbar H₂S.

III.2.1 Matériels et méthodes

III.2.1.1 Préparation de sulfures d'argent par voie gazeuse

Les échantillons utilisés sont des substrats d'argent pur (99,99%) de 10 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, polis sur papiers abrasifs SiC jusqu'au grade 4000, puis à l'aide de suspensions diamantées jusqu'à ¼ µm afin d'obtenir une finition miroir. Avant sulfuration, les échantillons sont rincés à l'acétone, l'éthanol et l'eau ultrapure, puis séchés sous flux d'air comprimé.

Le traitement thermique est fait à 150°C et à pression constante d'H₂S (150 mbar) (Figure III-4) pendant des temps d'exposition de 3, 15, 30, 60 et 300 min (Tableau III-3). L'échantillon est placé dans un tube en quartz adapté au bâti et mis sous un vide primaire ($P \leq 10^{-3}$ mbar). Afin d'évacuer l'oxygène résiduel, une pression d'H₂S de 1 atm est ensuite introduite à température ambiante et immédiatement pompée. Cette phase de purge engendre le début de sulfuration du substrat d'argent. Finalement, la sulfuration est imposée en introduisant 150 mbar d'H₂S dans le tube en quartz lui-même placé dans le four à 150°C pour un temps défini (Figure III-3). Le thermocouple est placé au-dessus de l'échantillon afin de contrôler précisément la température de sulfuration. Le système est fermé donc il n'y a pas de renouvellement de soufre. Lorsque le traitement de sulfuration est terminé, le tube en quartz est retiré du four, puis une trempe à l'eau glacée est effectuée afin d'abaisser la température rapidement pour stopper la réaction de sulfuration. Après avoir pompé le système pour éliminer le sulfure d'hydrogène, les échantillons sont transférés directement en boîte à gants connectée au bâti ToF-SIMS, pour éviter toute contamination et/ou modification de la surface de l'échantillon lors de leur transfert à l'air.

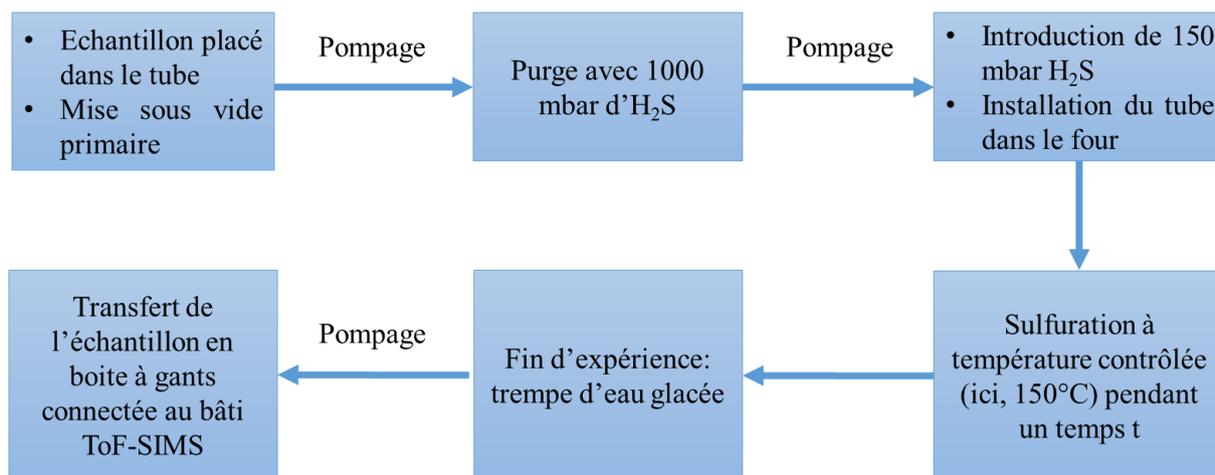


Figure III-3: Schéma du protocole de sulfuration d'un échantillon d'argent

Les conditions de sulfuration sont données dans le tableau suivant (Tableau III-3):

Métal	Pression de H ₂ S	Température	Temps d'exposition
Argent	150 mbar	150 °C	3 min
			15 min
			30 min
			60 min
			300 min

Tableau III-3: Récapitulatif des différentes conditions de sulfuration de l'argent métallique sous une pression constante d'H₂S (150 mbar H₂S) et à température constante (150°C)

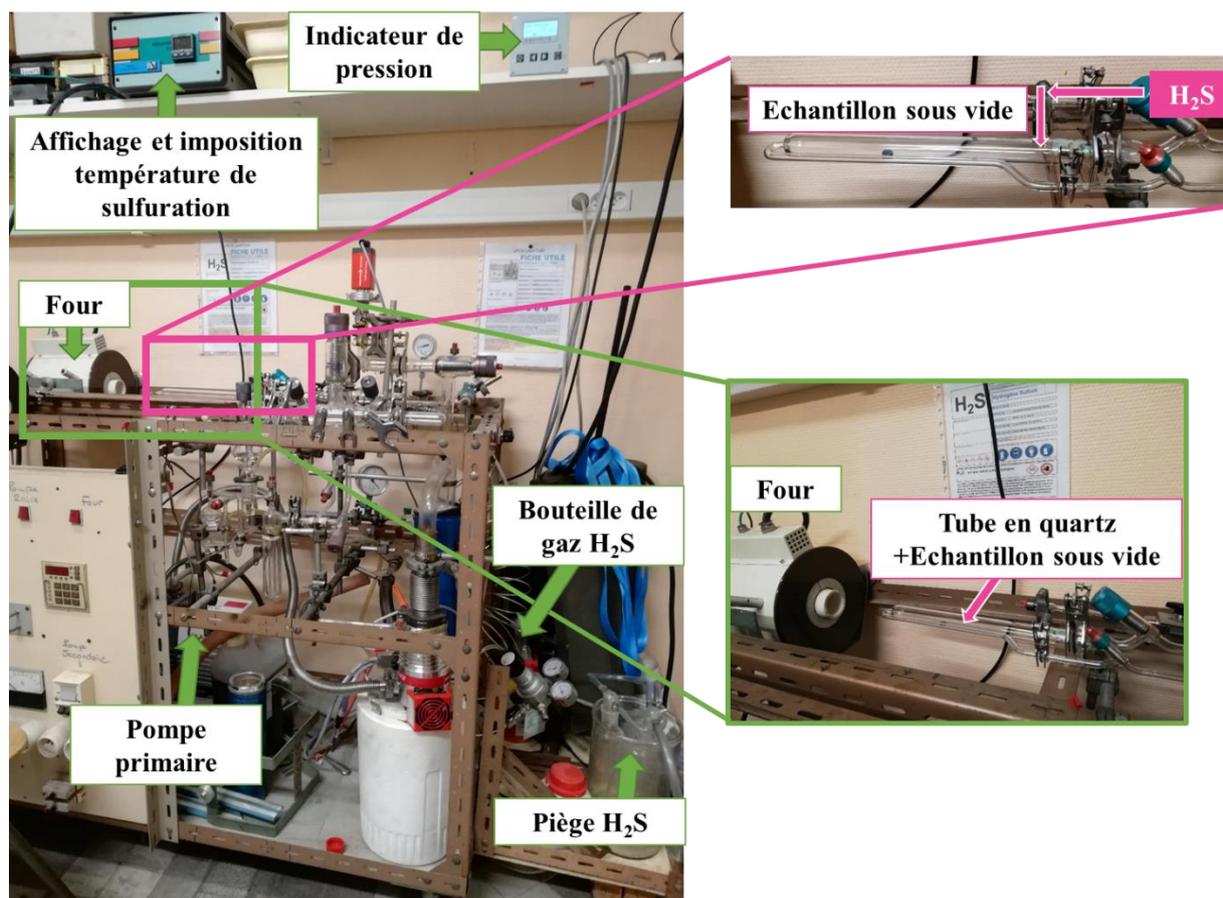


Figure III-4: Bâti de sulfuration thermique sous H_2S

Après sulfuration, les échantillons d'argent sont analysés par spectroscopie XPS pour confirmer leur sulfuration et avoir accès à la composition chimique de surface. Ensuite, les analyses ToF-SIMS sont réalisées pour avoir accès à la composition isotopique des sulfures d'argent formés.

III.2.1.2 Caractérisation par spectroscopie XPS

Les analyses XPS ont été faites avec un spectromètre ESCALAB 250 de chez Thermo Electron avec une source de rayons X monochromatisée $Al K\alpha$ (1486,6 eV). L'énergie de passage est de 100 eV pour les spectres généraux et de 20 eV pour les spectres XPS à haute résolution. Les niveaux de cœur suivants ont été enregistrés : C 1s, O 1s, S 2p et Ag 3d ainsi que la raie Auger Ag MN1. Le traitement des données a été fait à l'aide du logiciel Advantage pour les niveaux de cœur C 1s, O 1s et S 2p.

III.2.1.3 Analyses par spectrométrie ToF-SIMS

Les couches de sulfures d'argent formées pour différents temps de sulfuration sont analysées par profilométrie ToF-SIMS afin de caractériser la composition, la structure, l'épaisseur et la stratification des couches de sulfures d'argent.

Pour ce faire, un spectromètre ToF-SIMS V de la société IonToF a été utilisé. La pression de base dans la chambre d'analyse est maintenue inférieure à 10^{-9} mbar. Le faisceau pulsé d'ions primaires Bi^+ d'énergie 25 keV est utilisé avec un courant d'analyse de 1,2 pA, sur une zone de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ en alternance avec le canon d'érosion Cs^+ ayant une énergie de 1 keV et un courant de 50 nA sur une zone de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ (Tableau III-3).

	Canon d'analyse Bi^+	Canon d'érosion Cs^+
Energie	25 keV	1 keV
Courant	1,2 pA	50 nA
Surface	$100 \times 100 \mu\text{m}^2$	$500 \times 500 \mu\text{m}^2$

Tableau III-4: Conditions d'analyse pour les profils d'abrasion

La vitesse d'érosion d'une couche de sulfure d'argent a été déterminée au laboratoire à 0,18 nm/s. Les faisceaux primaire et d'érosion sont envoyés avec un angle de 45° avec la surface et sont alignés de sorte à former un cratère d'érosion.

Dans les conditions habituellement utilisées pour la profilométrie ToF-SIMS, le courant d'analyse (Bi^+) étant élevé, le signal de l'ion $^{32}\text{S}^-$ sature le détecteur et n'est donc pas exploitable. Par conséquent, une seconde série d'analyse, consistant en l'obtention d'images 2D, a été réalisée sur les différents échantillons et à différentes profondeurs dans la couche de sulfure d'argent formée afin d'étudier le fractionnement isotopique en fonction du temps de sulfuration et de la profondeur dans la couche de sulfure.

Comme décrit et expliqué dans le **Chapitre 1**, les analyses ToF-SIMS ont été faites en mode BA-IMAGE afin d'avoir une bonne résolution en masse ($m/\Delta m = 5000$) couplée à une bonne résolution latérale (400 nm) :

- Polarité des ions analysés : négative.

- Mode BA-IMAGE + mode burst (4 pulses).
- Préparation de surface avant analyse avec le canon de Cs⁺ à 2 keV pendant 10s sur 500x500 μm².
- Analyse avec un faisceau primaire pulsé de Bi⁺ à 25 keV et avec un courant d'analyse de l'ordre de 0,02 - 0,03 pA sur 100x100 μm².
- Dose surfacique d'ions primaires Bi⁺ minimale : 1.10¹³ ions/cm²

III.2.1.4 Décomposition des données brutes avec le logiciel CasaXPS

La démarche de décomposition appliquée est identique à celle décrite précédemment dans le **Chapitre 1**. En effet, le logiciel utilisé pour la décomposition des données est le logiciel CasaXPS v.2.3.17. Ce logiciel, principalement utilisé pour la décomposition des données XPS, dispose d'un module pour le traitement des données ToF-SIMS. Les principales différences entre les spectres obtenus par XPS et ceux obtenus par ToF-SIMS sont l'asymétrie et le fond continu. Dans cette étude, le logiciel CasaXPS a été utilisé, sur les données ToF-SIMS pour déterminer la forme mathématique des pics, sans associer cette forme à des phénomènes physiques. Dans notre étude, cette méthode de décomposition est nécessaire pour éliminer les éléments interférents (Tableau III-5) et calculer une valeur de fractionnement isotopique précise.

	Elément (uma)		
	³² S	³¹ P ¹ H	¹⁶ O ₂
Gamme de masse de 31,95 à 32,02 uma	(31,972)	(31,982)	(31,990)
Gamme de masse de 33,95 à 34,02 uma	(33,968)	(33,979)	¹ H ₂ ³² S

Tableau III-5: Possibles interférents pour chaque gamme de masse

Dans un premier temps, les spectres de masse bruts obtenus par ToF-SIMS sont calibrés en masse sur le logiciel Surface Lab 6.7. Ensuite, les fichiers relatifs à chaque spectre de masse sont convertis en fichiers exploitables sur le logiciel CasaXPS.

Afin de décomposer les spectres de masse bruts, nous avons choisi la forme mathématique LA, qui est une forme Lorentzienne asymétrique convoluée à une forme Gaussienne, notée LA(α , β , n).

Pour déterminer les paramètres α , β et n , le pic du ^{37}Cl a été choisi comme étant un pic de référence à partir duquel nous pouvons déterminer ces paramètres. En effet, ce pic a été utilisé comme pic de référence, car il ne présente pas de superpositions avec d'autres éléments et est proche des masses des espèces d'intérêt, à savoir : $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$.

Le pic du ^{37}Cl a été décomposé pour déterminer les meilleurs paramètres possibles. Ensuite, ces différents paramètres ont été appliqués aux potentiels éléments présents dans les gammes de masse contenant les signaux du $^{32}\text{S}^-$ et du $^{34}\text{S}^-$.

Une fois les différents pics décomposés, il est possible de connaître les proportions de $^{32}\text{S}^-$ et de $^{34}\text{S}^-$ et donc de calculer précisément le fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$.

Chaque échantillon a été analysé sur deux zones. Le calcul du fractionnement isotopique est la moyenne des moyennes des fractionnements isotopiques obtenus sur chaque zone analysée. Les barres d'erreurs sont définies en faisant l'écart-type obtenus sur la totalité des zones analysées.

III.2.2 Sulfures d'argent formés pendant différents temps d'exposition au gaz H_2S à 150°C : analyses par spectroscopie XPS et spectrométrie ToF-SIMS

Les différents substrats d'argent exposés à 150 mbar d' H_2S et à 150°C pendant des temps croissants allant de 3 à 300 min ont été analysés par spectroscopie XPS et par spectrométrie ToF-SIMS.

III.2.2.1 Caractérisation de sulfures d'argent formés après différents temps d'exposition au H_2S par spectroscopie XPS

L'analyse XPS a été faite sur les échantillons d'argent sulfurés sous 150 mbar H_2S à 150°C pendant différents temps d'exposition. Le spectre général obtenu sur un substrat d'argent sulfuré pendant 3 min à 150°C sous 150 mbar H_2S est présenté ci-dessous et nous permet de mettre en évidence la présence d'Ag, O, C et S. Les spectres généraux obtenus sur les sulfures d'argent formés après 15, 30, 60 et 300 min de sulfuration à 150°C sous 150 mbar H_2S sont similaires.

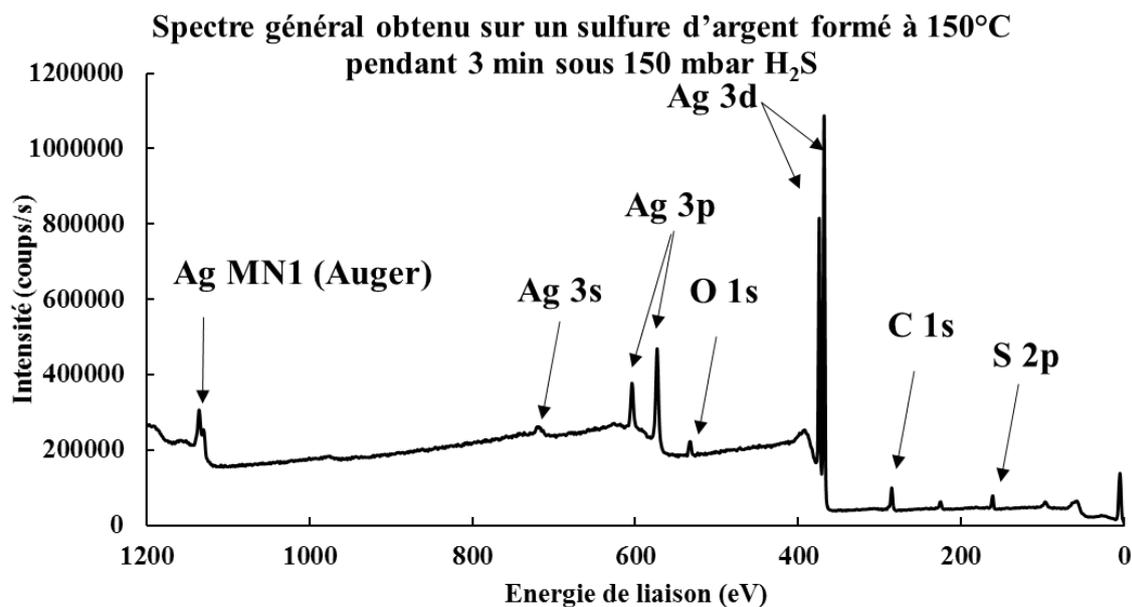


Figure III-5: Spectre général obtenu sur un échantillon d'argent sulfuré à 150°C pendant 3 min sous 150 mbar H₂S

Différents niveaux de cœur tels que C 1s, O 1s, S 2p et Ag 3d ont été analysés en haute résolution. Toutes les positions énergétiques ont été calibrées par rapport au niveau de cœur C 1s à 285 eV. Les paramètres de décomposition utilisés pour chaque niveau de cœur sont décrits en Annexes – Paramètres de décomposition – XPS.

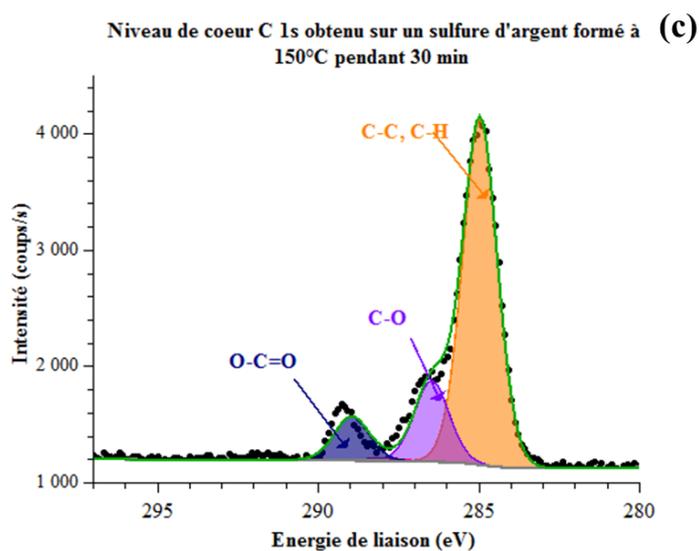
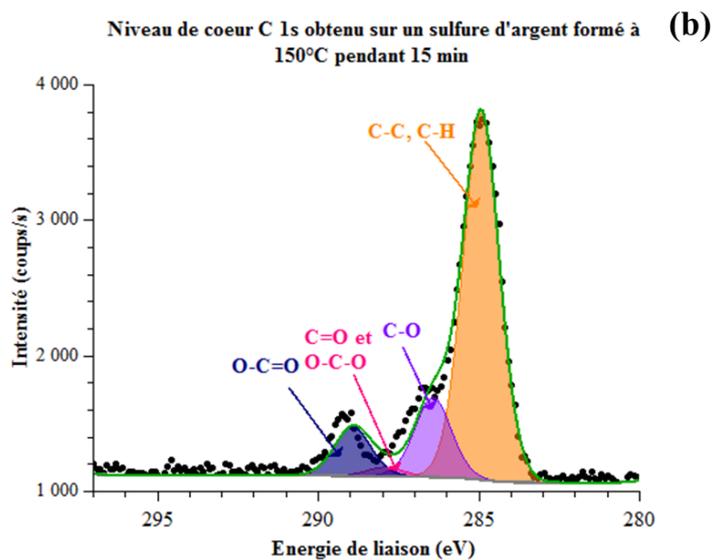
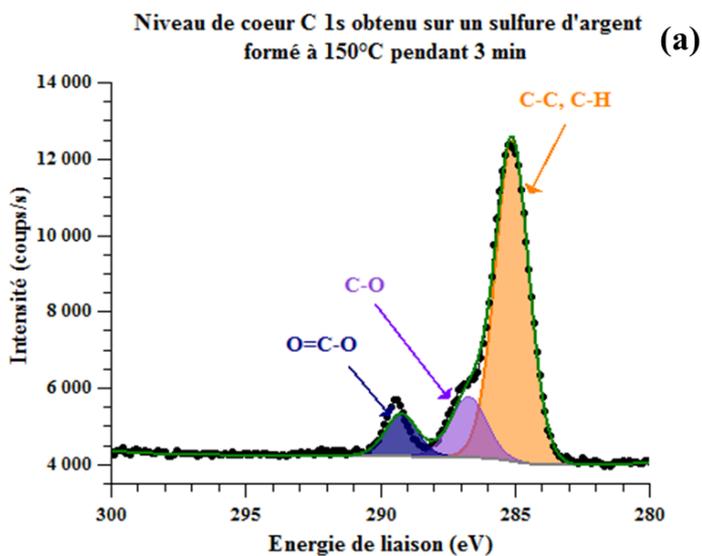
❖ Niveau de cœur C 1s

Le niveau de cœur C 1s peut se décomposer en trois composantes sur tous les échantillons, sauf l'échantillon sulfuré pendant 15 min qui présente quatre composantes (Figure III-6). La première composante à 285 eV est associée aux liaisons C-C, C-H (**orange**), la seconde à 286,5 – 286,6 eV est associée aux liaisons C-O (**violet**), la troisième présente seulement sur l'échantillon sulfuré pendant 15 min à 288,1 eV est associée aux liaisons C=O et O-C-O (**rose**), et la dernière à 289 – 289,1 eV est associée aux liaisons O-C=O (**bleu**).

Comme vu précédemment dans le **Chapitre 2 – Partie 2** et d'après les données de Beamson (Beamson, 1992), les espèces carbonées sont attribuées à de la contamination de surface (Tableau III-6).

Groupe fonctionnel	Energie de liaison (eV)	Groupe fonctionnel	Energie de liaison (eV)
<u>C</u> ₂ -O	286,6	C ₂ - <u>O</u>	532,9
O- <u>C</u> ₃ -O	287,9	O – C ₃ - <u>O</u>	533,2
<u>C</u> ₃ =O	287,9	C ₃ = <u>O</u>	532,3
O- <u>C</u> ₄ =O	289,3	O- C ₄ = <u>O</u>	532,2

Tableau III-6: Energies de liaison du carbone et de l'oxygène associées aux groupes fonctionnels: C-O, O-C-O, C=O et O-C=O.



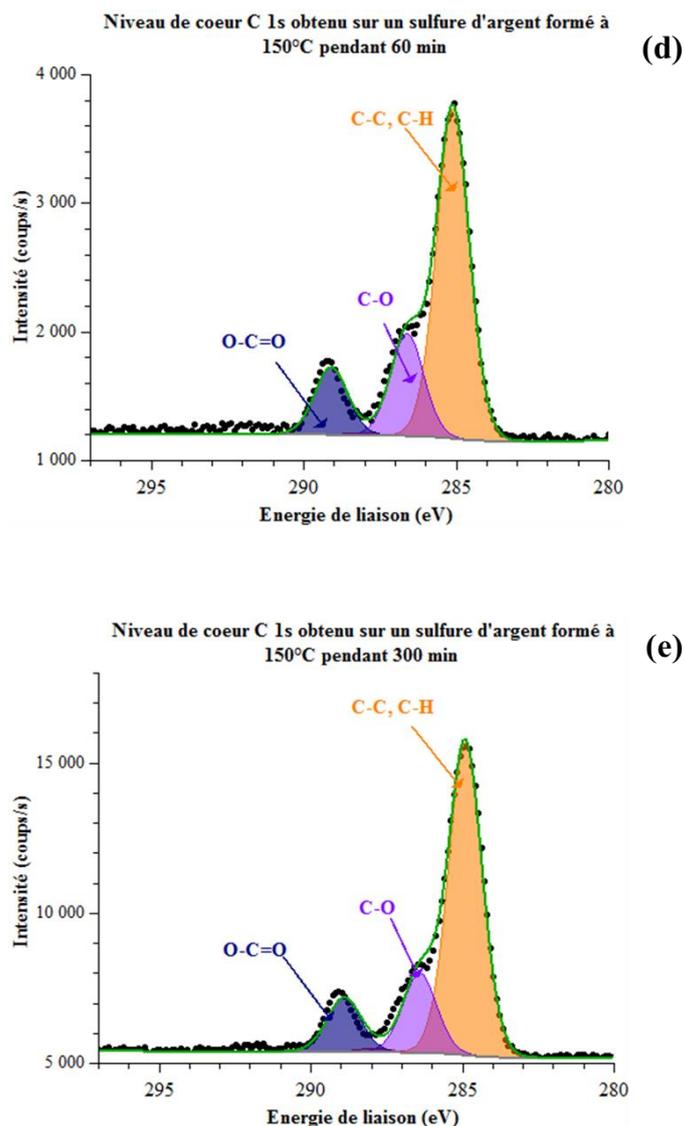
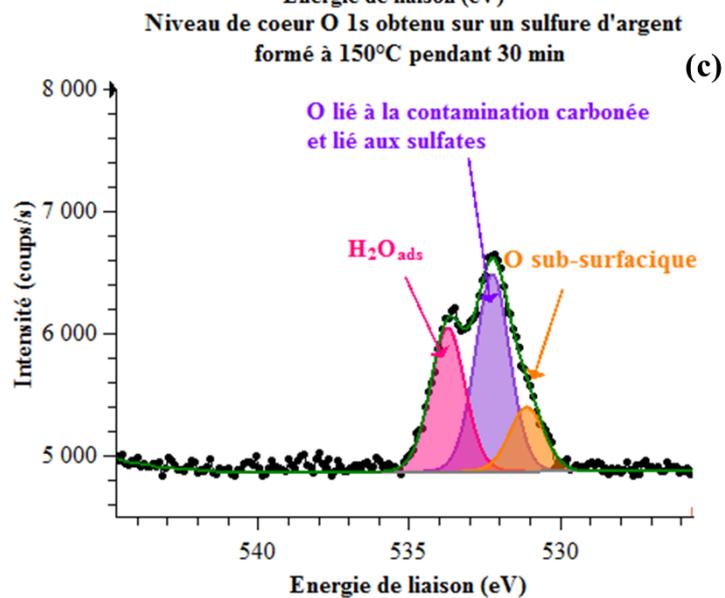
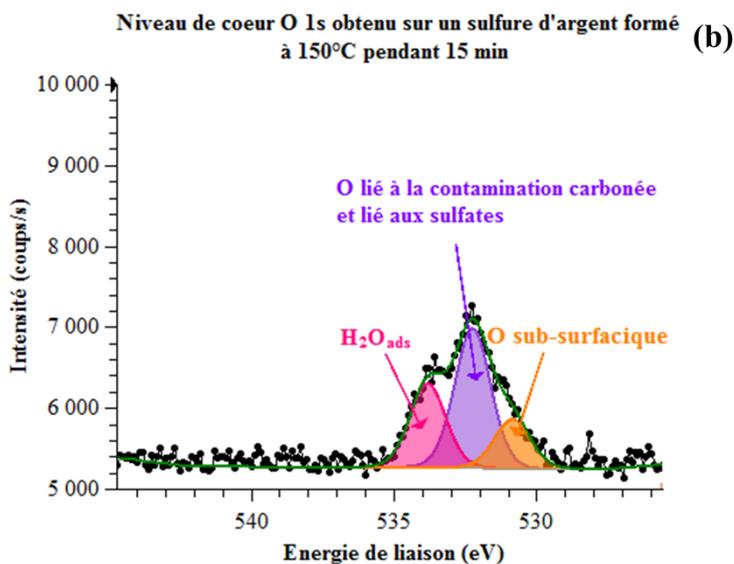
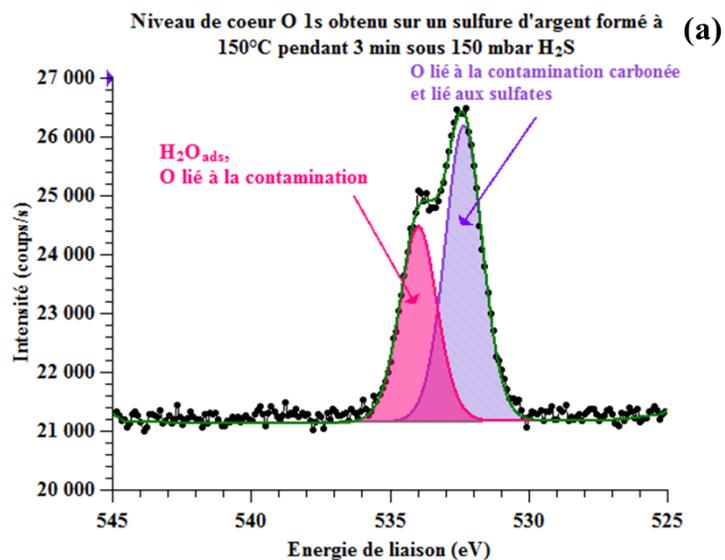


Figure III-6: Niveaux de cœur C 1s obtenus sur les échantillons d'argent sulfurés pendant : (a) 3 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min et (e) 300 min

❖ Niveau de cœur O 1s

Sur les Figure III-7.a, Figure III-7.b, Figure III-7.c, Figure III-7.d et Figure III-7.e, le niveau de cœur O 1s peut être décomposé en trois composantes entre 530,8 et 531,2 e V (orange) correspondant aux espèces C-O, entre 532,1 et 532,4 eV (violet, hachuré turquoise (Figure III-7.a)) correspondant aux O-C=O, et entre 533,7 et 533,9 eV (rose) correspondant à de l'eau adsorbée. D'après les travaux de Gao (Gao et al., 2004), la présence d'une composante à 531 eV dans le niveau de cœur O 1s correspond à de l'oxygène sub-surfacique, traduisant la diffusion d'oxygène dans la couche de sulfure d'argent (Gao et al., 2004; Weaver and Hoflund,

1994). La composante O^{2-} liée à l'oxyde d'argent présenterait une plus faible énergie de liaison (Gao et al., 2004; Weaver and Hoflund, 1994). La présence de l'oxygène est donc attribuée à la contamination de surface. Ces composantes ont également été observées dans les travaux de Limam (Limam, 2016), lors de la sulfuration de l'argent par H_2S gazeux. Par ailleurs, grâce aux profils d'abrasion ToF-SIMS présentés au §III.2.2.2, nous savons que l'oxygène est présent en extrême surface et est éliminé grâce à la préparation de surface avant toute analyse isotopique (10s de décapage au canon Cs^+) par spectrométrie ToF-SIMS.



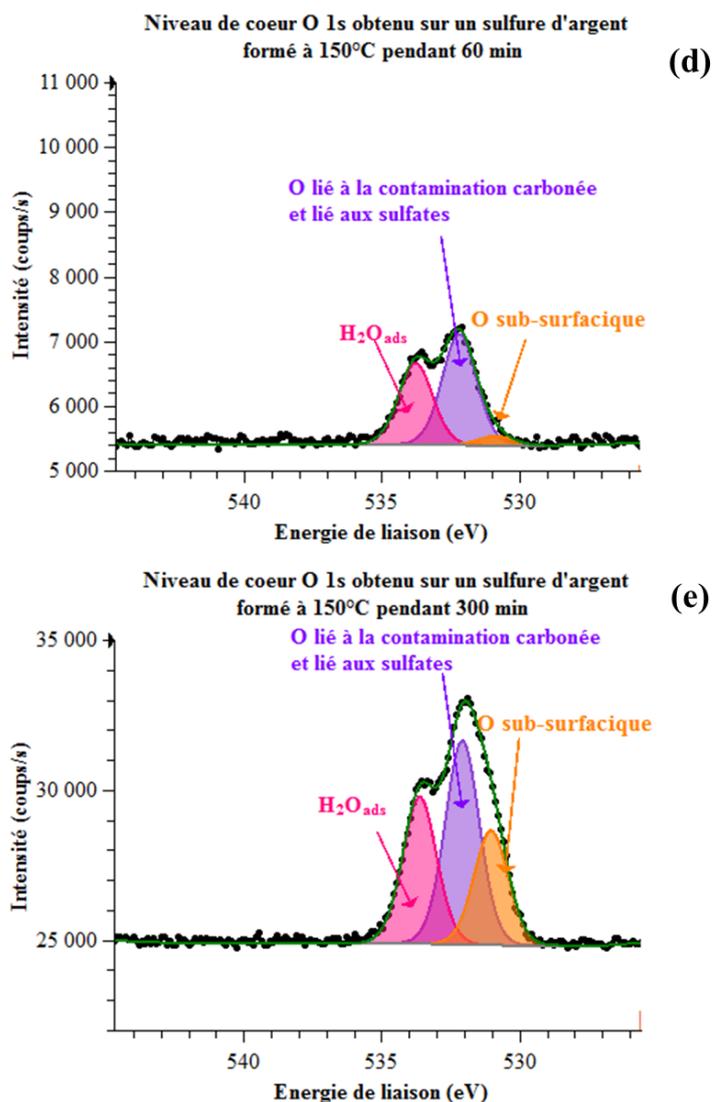
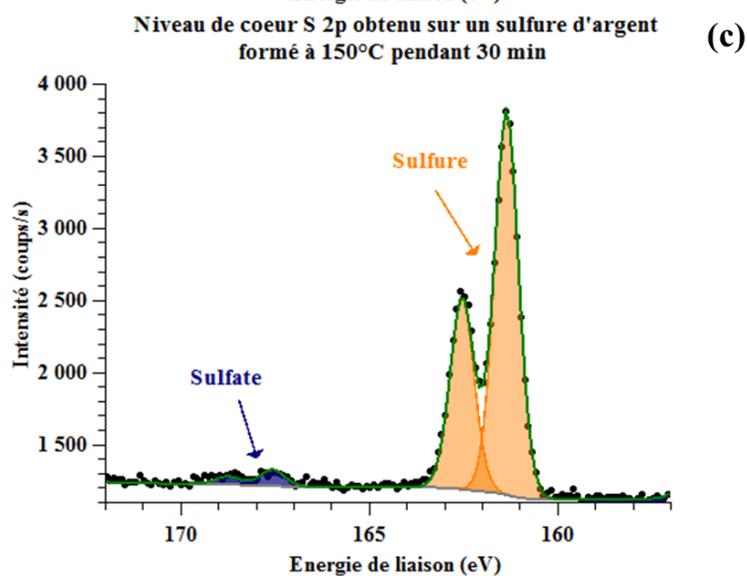
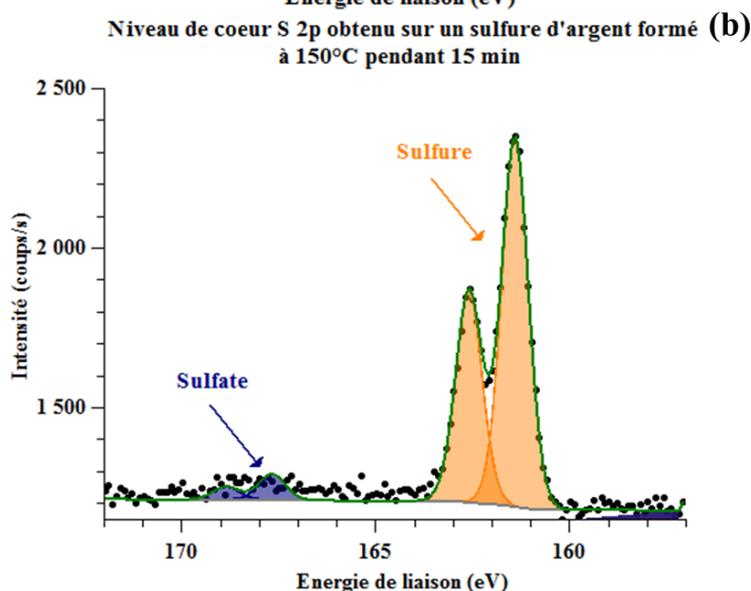
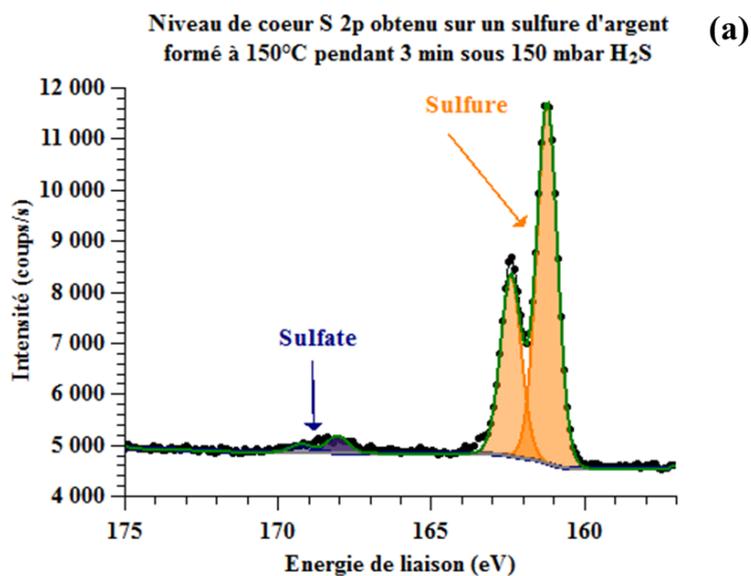


Figure III-7 : Niveaux de cœur O 1s obtenus sur les échantillons d'argent sulfurés pendant : (a) 3 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min et (e) 300 min

❖ Niveau de cœur S 2p

Le niveau de cœur, caractéristique de la présence de sulfures sur la surface, est le niveau de cœur S 2p. Le niveau de cœur S 2p est décomposé en pics S 2p_{3/2} et S 2p_{1/2} ayant 1,18 eV d'écart. L'aire du pic S 2p_{3/2} est deux fois plus importante que l'aire du pic S 2p_{1/2}. Sur la figure suivante (Figure III-8), il est possible d'identifier la présence de sulfure à 161,1 – 161,4 eV (orange) (Buckley et al., 1989; Limam, 2016; Scaini et al., 1995) et de sulfate à 167,6 – 168 eV (bleu).



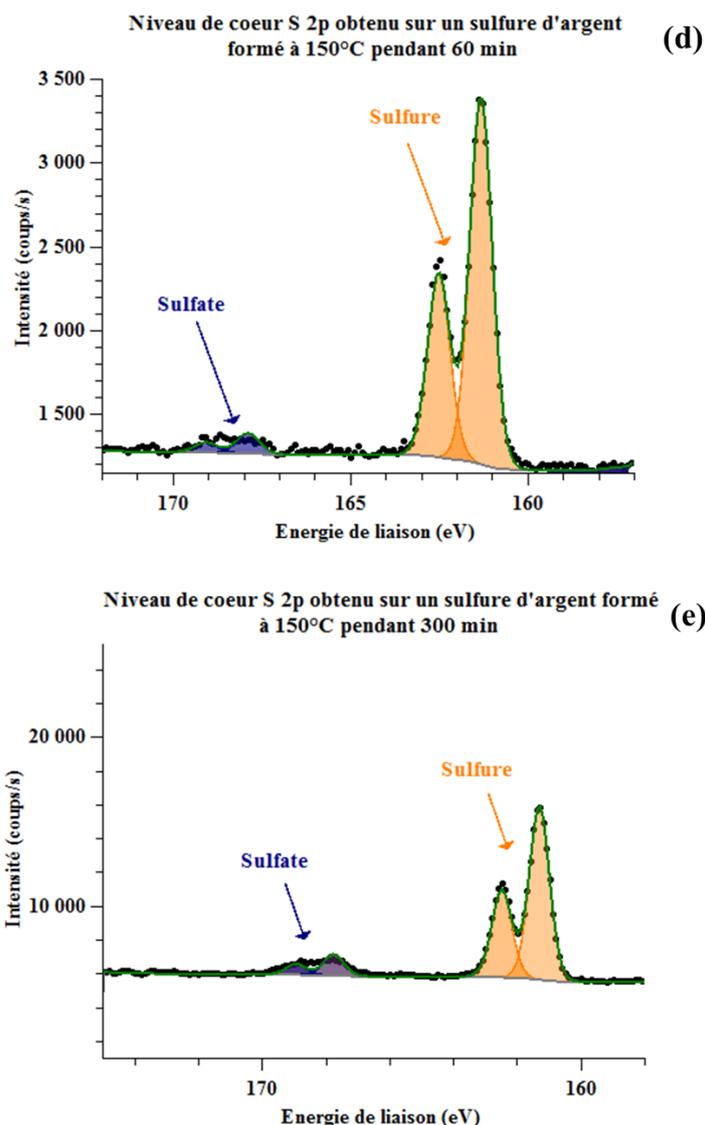


Figure III-8: Niveaux de cœur S 2p obtenus sur les échantillons d'argent sulfurés pendant : (a) 3 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min et (e) 300 min

La présence de sulfates proviendrait d'une contamination de surface.

❖ Niveau de cœur Ag 3d

La Figure III-9 présente la superposition du niveau de cœur Ag 3d obtenu sur chaque sulfure d'argent formé à 150°C sous 150 mbar H₂S pendant différents temps d'exposition : 3 (orange), 15 (gris), 30 (jaune), 60 (bleu) et 300 (vert) min. Le niveau de cœur Ag 3d provenant de l'argent métallique (noir pointillé) a un pic principal à 368,2 eV et un pic satellite à 372,2 eV caractéristique du métal (cercle rouge). La position en énergie du pic Ag 3d n'étant pas

significativement différente entre l'argent métallique et l'argent sulfuré/oxydé à une position en énergie de 368,5 eV (Tableau III-7), il est difficile d'utiliser ce niveau de cœur pour définir l'état de surface (sulfuré ou oxydé).

Temps d'exposition	Position énergétique Ag 3d	
	5/2	3/2
0 min (Métal)	368,3	374,3
Référence Ag ₂ S*	368,5	374,4
3 min	368,2	374,2
15 min	368,4	374,4
30 min	368,2	374,3
60 min	368,3	374,3
300 min	368,2	374,2

Tableau III-7: Positions énergétiques du niveau de cœur Ag 3d obtenus sur les échantillons d'argent métallique, de sulfure d'argent Ag₂S et sulfurés pendant différents temps d'exposition au H₂S

* La référence de sulfure d'argent Ag₂S a été préparée sur un substrat d'argent pur poli miroir, avec une pression résiduelle d'H₂S sous vide primaire et à température ambiante.

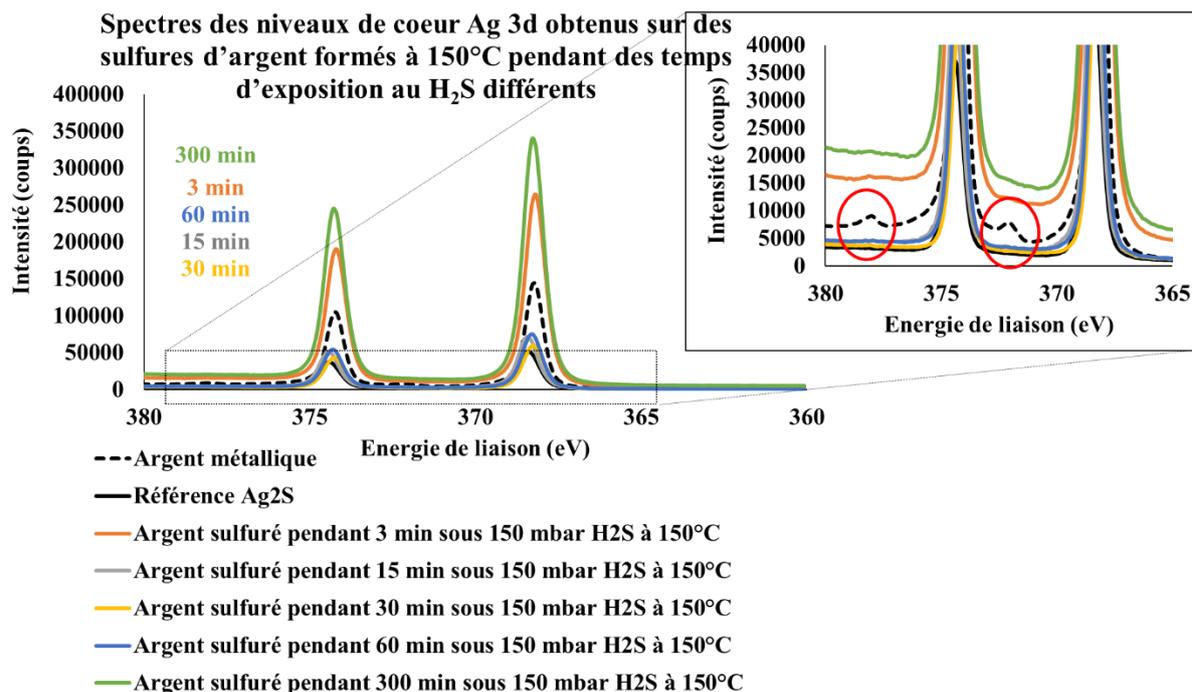


Figure III-9: Spectres des niveaux de cœur Ag 3d obtenus sur les sulfures d'argent formés à 150°C sous 150 mbar H₂S pendant différents temps d'exposition à H₂S

Néanmoins, nous pouvons calculer le rapport atomique Ag/S à partir de l'aire des pics associés aux niveaux de cœur Ag 3d_{5/2} et S 2p (sans les sulfates). Nous obtenons le tableau suivant :

Temps d'exposition	Rapport atomique Ag/S	Epaisseur de la couche de sulfure d'argent déterminée par profilométrie ToF-SIMS
Référence Ag ₂ S	2,2	-
3 min	3,7	8
15 min	6,1	8
30 min	2,5	20
60 min	3,7	16
300 min	3,7	18

Tableau III-8: Rapports atomiques Ag/S calculés à partir de l'aire des pics des niveaux de cœur Ag 3d et S 2p

D'après les mesures par profilométrie ToF-SIMS faites dans la partie §III.2.2.2, nous savons que les épaisseurs obtenues sur les sulfures d'argent formés à 3 et 15 min sont inférieures à 10 nm. Les rapports atomiques Ag/S obtenus sur ces deux échantillons sont supérieurs à 2, ce qui traduit une épaisseur de sulfure d'argent faible, une grande partie du signal provenant de l'argent métallique sous-jacent à la couche de sulfure d'argent. Cela est donc en accord avec les épaisseurs déterminées précédemment.

Les épaisseurs déterminées par ToF-SIMS pour les sulfures d'argent formés à partir de 30 min jusqu'à 300 min sont supérieures à 10 nm (entre 16 et 20 nm). Les rapports atomiques Ag/S calculés par XPS sont supérieurs à la valeur théorique attendue pour Ag₂S (2).

Cette différence pourrait être due à une forte hétérogénéité d'épaisseur du sulfure, de sorte que le signal du substrat métallique est détecté sur une partie de la zone analysée.

Cela est en accord avec la rugosité de la surface mise en évidence à partir des profils d'abrasion ToF-SIMS et par les mesures topographiques AFM.

❖ Raies Auger MN1

Les raies Auger n'ont pas les mêmes énergies cinétiques selon l'état de valence. La Figure III-10 présente les spectres Auger obtenus (a) par Buckley *et al.* (Buckley et al., 1989), (b) sur un substrat d'argent métallique et (c) sur un sulfure d'argent Ag₂S. La Figure III-11 présente la superposition des spectres Auger obtenus sur les différents échantillons sulfurés à 150 °C sous 150 mbar H₂S pendant : 3 min (**orange**), 15 min (**gris**), 30 min (**jaune**), 60 min (**bleu**) et 300 min (**vert**).

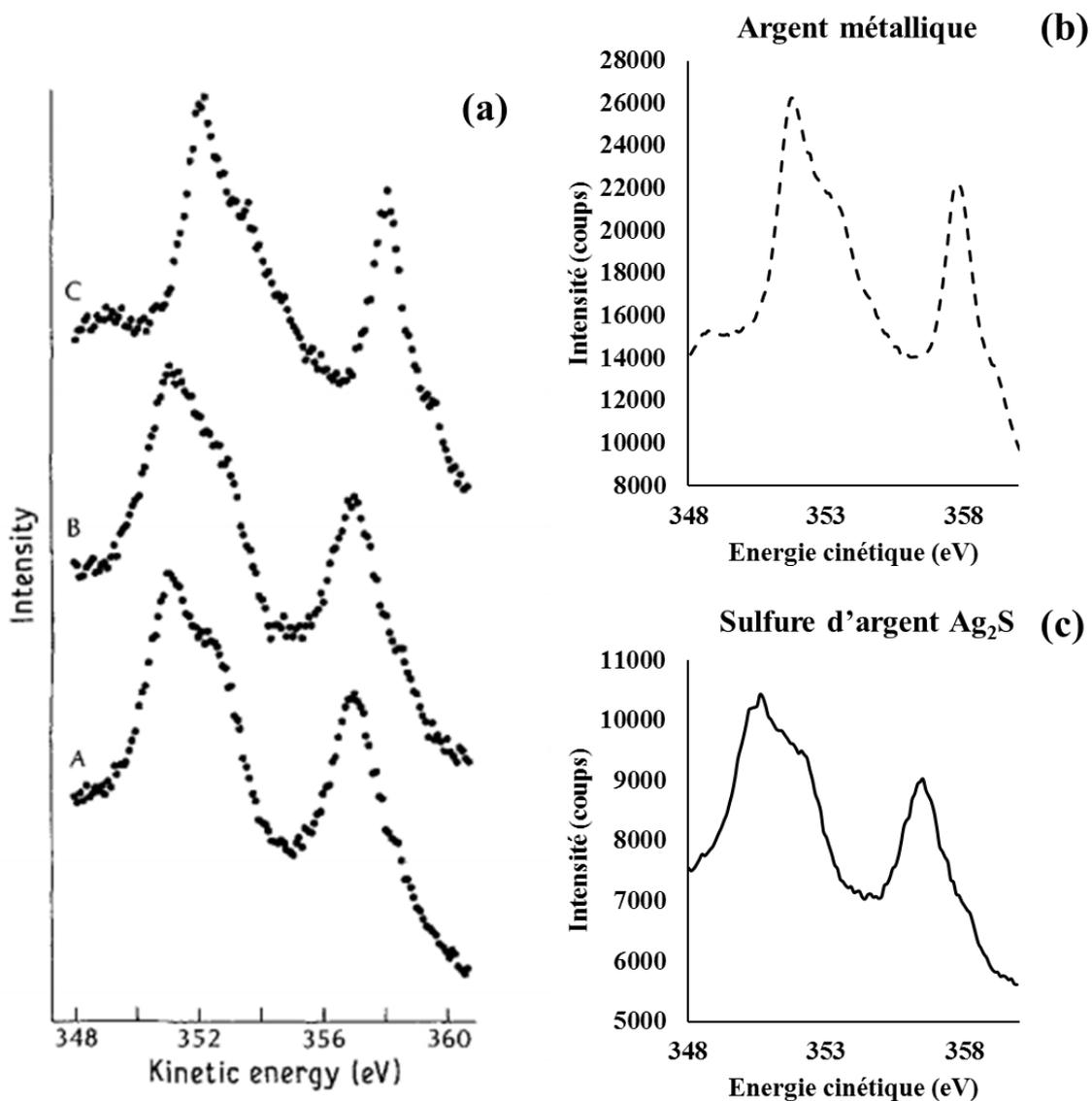


Figure III-10: Spectres Auger obtenues sur des substrats d'argent métallique et de sulfure d'argent Ag₂S: (a) Raies Auger MNN obtenues par Buckley et al. (Buckley et al., 1989) sur (A) une pyrite traitée avec de l'argent, (B) un précipité d'Ag₂S et (C) Argent métallique, (b) Raies Auger MNN obtenues dans notre étude sur un substrat d'argent métallique et (c) Raies Auger MNN obtenues sur un sulfure d'argent Ag₂S

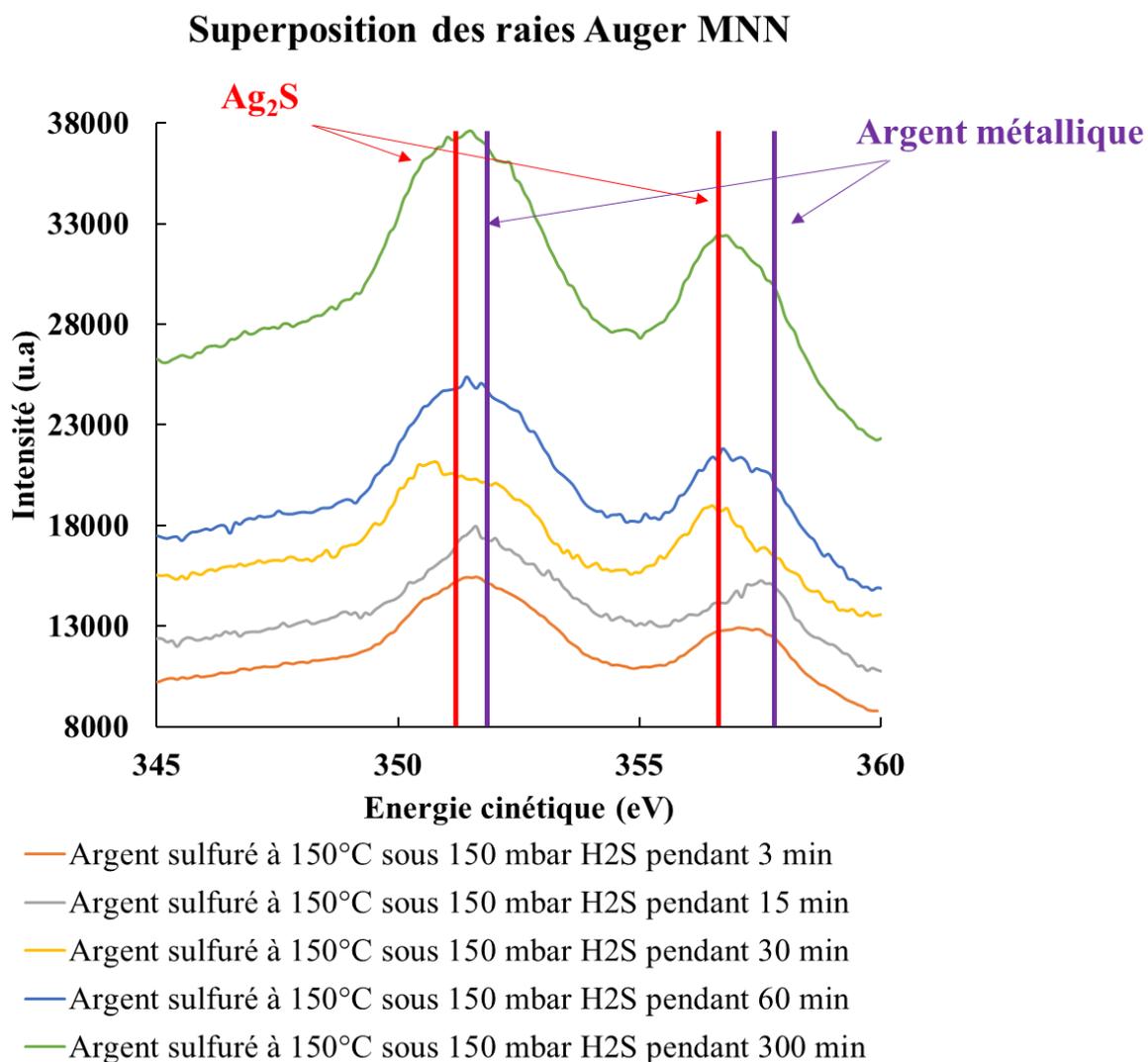


Figure III-11: Spectres des raies Auger obtenus sur des sulfures d'argent formés après différents temps de sulfuration

Il apparaît clairement qu'après 3 et 15 min de sulfuration, la composante liée à l'argent métallique est plus intense que celle liée à Ag₂S, contrairement à ce que l'on observe pour des temps de sulfuration de 30 à 300 min. Ces observations confirment que la quantité de sulfure d'argent est plus importante après 30 min de sulfuration.

Les figures suivantes présentent la décomposition des spectres Auger obtenus sur les sulfures d'argent formés à différents temps d'exposition à 150°C sous 150 mbar H₂S.

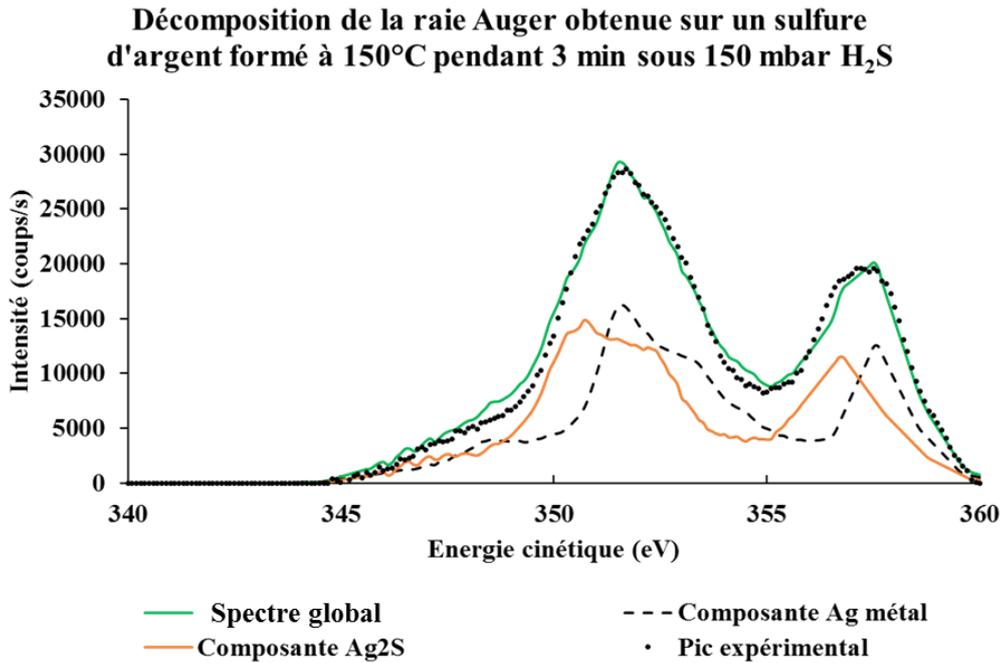


Figure III-12: Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C après 3 min de sulfuration avec deux composantes: argent métallique (**noir pointillé**) et Ag₂S (**orange**)

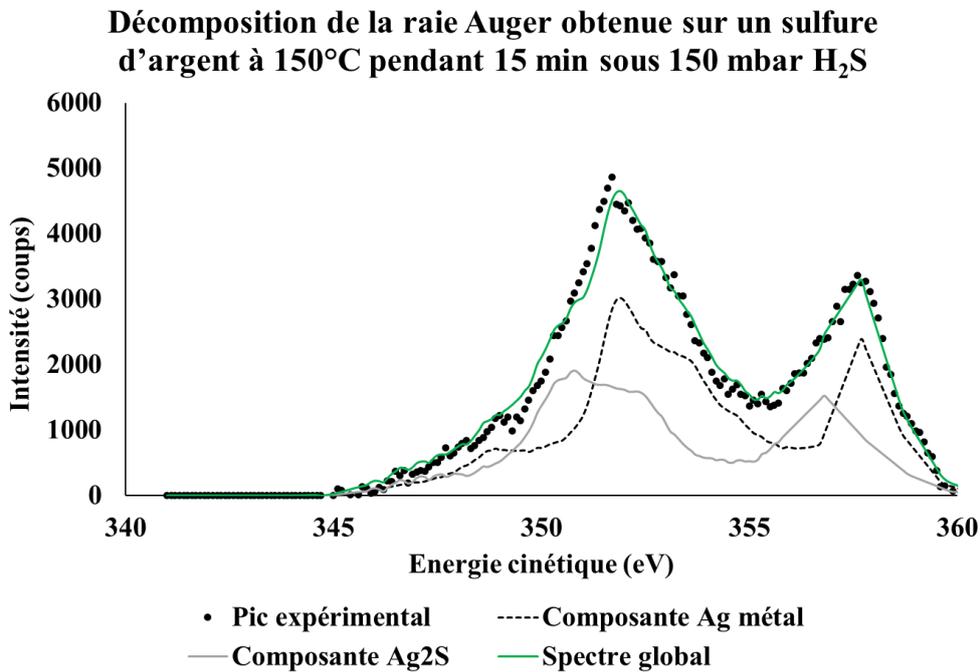


Figure III-13: Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C après 15 min de sulfuration avec deux composantes: argent métallique (**noir pointillé**) et Ag₂S (**gris**)

Décomposition de la raie Auger obtenue sur un sulfure d'argent à 150°C pendant 30 min sous 150 mbar H₂S

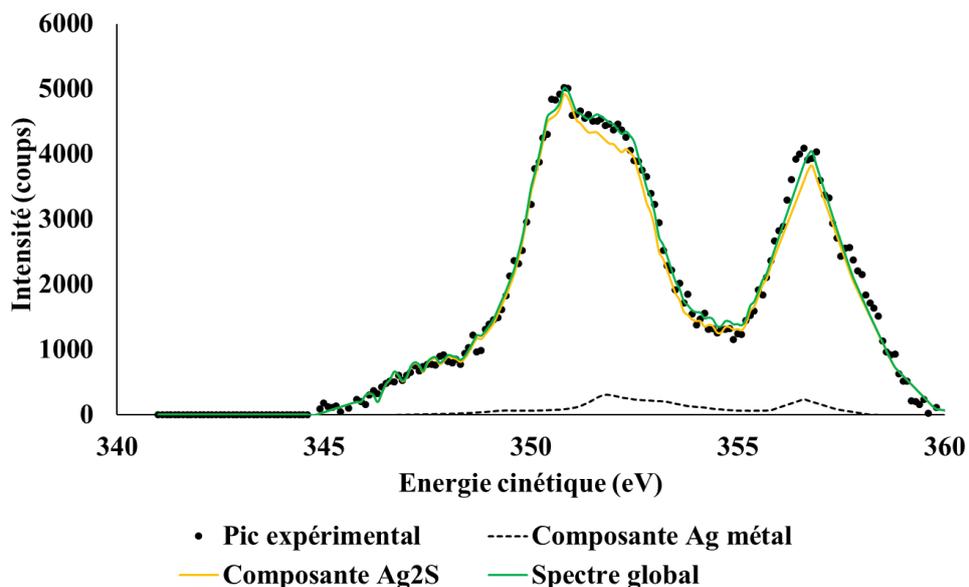


Figure III-14 : Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C après 30 min de sulfuration avec deux composantes: argent métallique (noir pointillé) et Ag₂S (jaune)

Décomposition de la raie Auger obtenue sur un sulfure d'argent à 150°C pendant 60 min sous 150 mbar H₂S

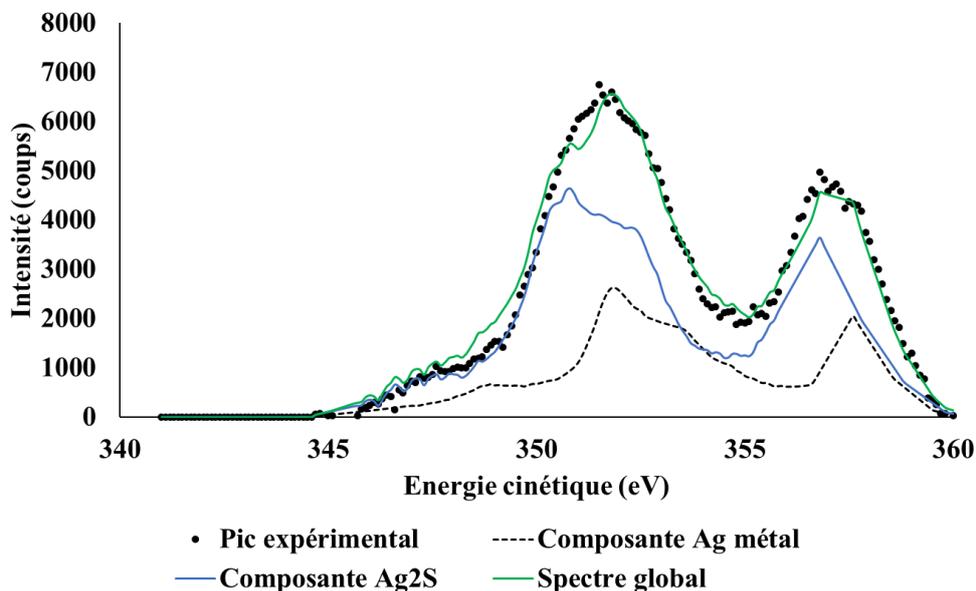


Figure III-15 : Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C après 60 min de sulfuration avec deux composantes: argent métallique (noir pointillé) et Ag₂S (bleu)

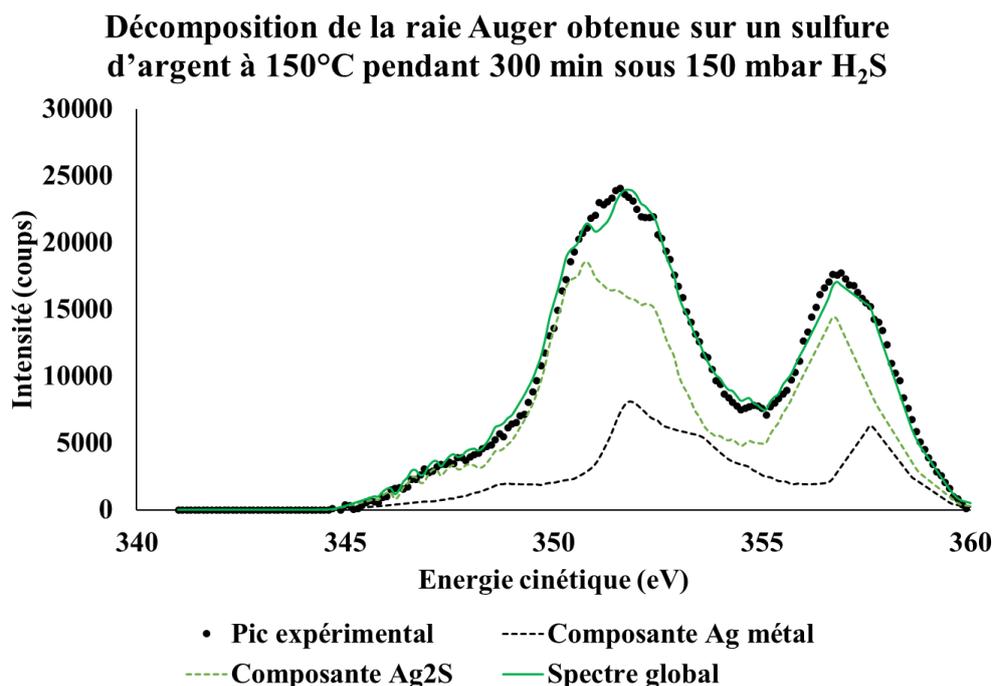


Figure III-16 : Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C après 300 min de sulfuration avec deux composantes: argent métallique (**noir pointillé**) et Ag₂S (**vert pointillé**)

Après décomposition des spectres, nous obtenons les pourcentages relatifs au sulfure d'argent et à l'argent métallique suivants :

Temps de sulfuration (min)	% de la composante Ag métal	% de la composante Ag ₂ S
3	41	59
15	58	42
30	5	96
60	33	67
300	28	72

En considérant que la composition de la couche de sulfure est homogène en profondeur (validée par les profils d'abrasion ToF-SIMS présentés en §III.2.2.2), il est possible d'appliquer les pourcentages relatifs au sulfure d'argent et à l'argent métallique obtenus à partir de la décomposition des spectres Auger au pic Ag 3d. Les rapports atomiques Ag/S ont été recalculés en enlevant la contribution de l'argent métallique sur le pic Ag 3d. La stœchiométrie obtenue

est comprise entre 2 et 2,4, confirmant un sulfure d'argent type Ag_2S . Ce constat appuie l'hypothèse d'îlots de sulfures d'argent d'épaisseurs différentes recouvrant la surface.

III.2.2.2 Analyses isotopiques par spectrométrie ToF-SIMS

Comme nous l'avons vu précédemment, les données ToF-SIMS nous permettent, après décomposition, d'accéder à la composition isotopique des sulfures d'argent formés à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant : 3, 15, 30, 60 et 300 min. En déterminant le fractionnement isotopique pour des temps de sulfuration croissants, et en étudiant le fractionnement isotopique à différentes profondeurs dans les couches de sulfures formées, l'objectif était, ici, d'évaluer l'impact du temps d'exposition au H_2S sur les valeurs du fractionnement isotopique et donc sur les mécanismes mis en jeu lors de la croissance de la couche.

❖ Cinétique de croissance du sulfure d'argent

Dans un premier temps, des profils par abrasion ionique ont été enregistrés sur les 5 échantillons dans les conditions décrites en §III.2.1.3. Ces profils nous informent sur l'épaisseur de la couche de sulfure d'argent et sur la stratification de la couche. Les profils par abrasion ionique représentent l'intensité des éléments en fonction du temps d'abrasion. Grâce à des mesures par profilométrie, nous sommes en mesure de corrélérer le temps d'abrasion à une profondeur et de déterminer la vitesse d'abrasion (0,18 nm/s). La figure suivante (Figure III-17) présente les différents profils des éléments $^{16}\text{O}^-$, Ag^- , AgS^- , Ag_2^- , $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$ obtenus sur les 5 échantillons. L'espèce Ag_2^- , caractéristique de l'argent métallique, est utilisée pour localiser la position de l'interface sulfure/métal. L'interface est positionnée lorsque l'intensité de l'ion Ag_2^- correspond à 80% du maximum d'intensité de cette espèce. Cette information est cruciale pour déterminer l'épaisseur de la couche de sulfure d'argent. Par ailleurs, il est important de noter que l'interface n'est pas nette. En effet, nous n'observons pas une augmentation rapide du signal de l'ion Ag_2^- . Cela est significatif d'une rugosité importante de l'échantillon. Cela a été confirmé par les mesures topographiques effectuées par AFM sur le sulfure d'argent formé après 300 min de sulfuration dont le R_A , représentant la rugosité arithmétique, est 25,3 nm (Figure III-17.f).

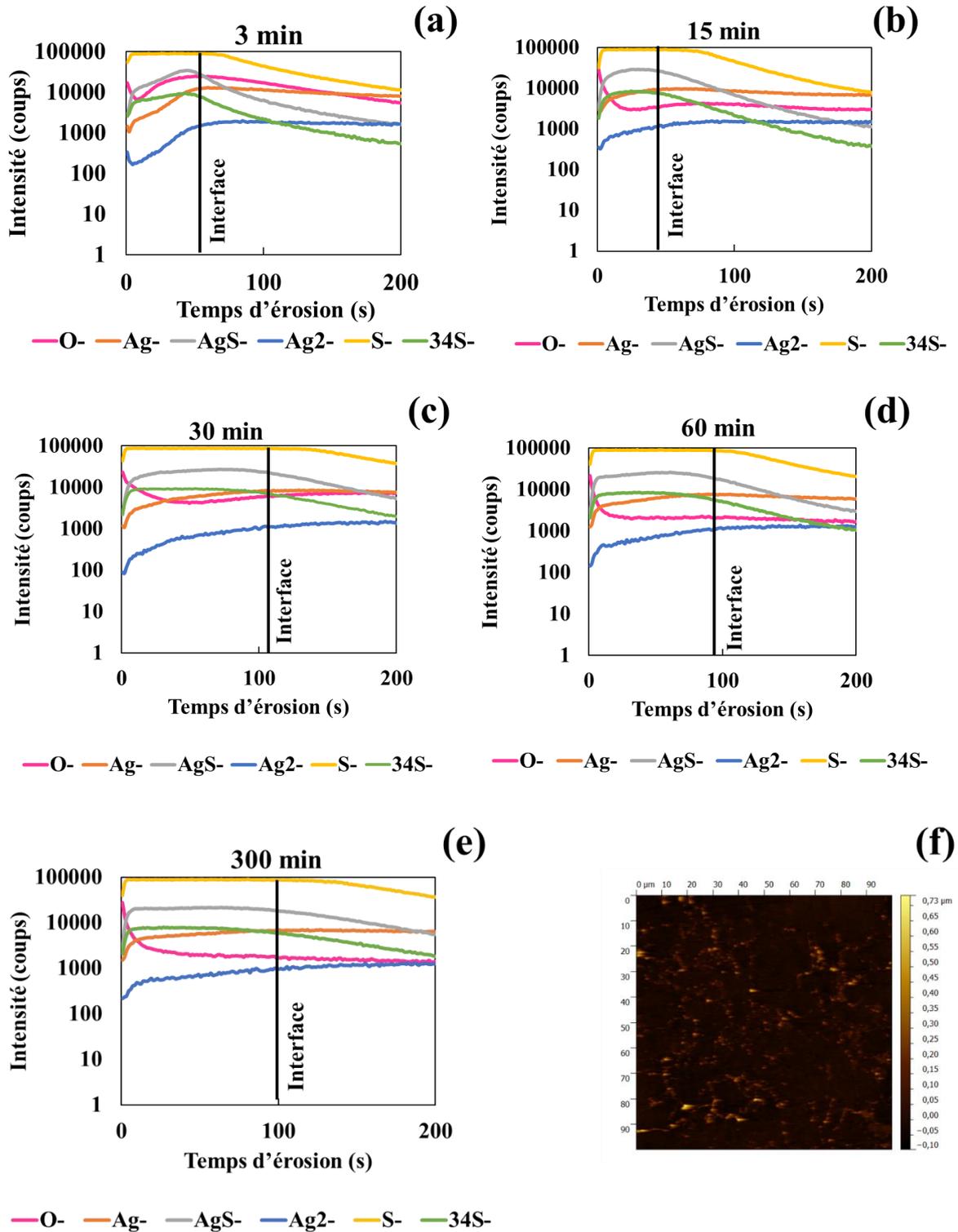


Figure III-17: Profils par abrasion ionique obtenus sur les substrats d'argent sulfurés pendant : (a) 3, (b) 15, (c) 30, (d) 60 et (e) 300 min à 150°C sous 150 mbar H₂S et (f) est l'image AFM obtenue sur le

sulfure d'argent formé après 300 min de sulfuration à 150°C et à partir de laquelle la rugosité de surface a été déterminée à 25,3 nm.

La nature et la structure (stratification) de la couche peuvent être identifiées à partir de l'étude d'ions spécifiques. Les ions AgS^- et $^{34}\text{S}^-$ peuvent être utilisés pour caractériser la couche de sulfure d'argent. L'ion $^{16}\text{O}^-$ peut être utilisé pour caractériser les contaminations de surface.

Après 3 min de sulfuration, le signal de l'ion Ag_2^- atteint un maximum après 45s d'abrasion, correspondant à une épaisseur totale de couche de sulfure d'argent de 8 nm. Deux régions peuvent être identifiées, en commençant par une couche externe d'épaisseur d'environ 1 nm (0 à 8s d'abrasion) caractérisée par l'ion $^{16}\text{O}^-$ correspondant certainement à une couche de contamination. Ensuite, la couche interne, de 8s à 45s, est caractérisée par un quasi-plateau des ions AgS^- et $^{34}\text{S}^-$, associés à la couche de sulfure d'argent. Ainsi, après 3 min de sulfuration à 150°C, la couche formée de sulfure d'argent est constituée d'une couche externe de contaminations de faible épaisseur et d'une couche de sulfure d'argent d'environ 8 nm.

Des profils similaires ont été obtenus après 15 min de sulfuration. Après 42s d'abrasion, l'ion Ag_2^- atteint son maximum, correspondant à une épaisseur de couche de sulfure d'argent de 8 nm. La couche externe caractérisée par l'ion $^{16}\text{O}^-$ s'étend de 0 à 5s (environ 1 nm), puis de 5s à 42s, les ions AgS^- et $^{34}\text{S}^-$ forment un plateau caractéristique du sulfure d'argent. Après 15 min de sulfuration à 150°C, la couche de sulfure d'argent formée est constituée de contaminations en extrême surface puis d'une couche de sulfure d'argent d'épaisseur d'environ 8 nm.

Après 3 et 15 min de sulfuration, les épaisseurs de couches de sulfure d'argent sont donc similaires.

Après 30 min de sulfuration, le signal de l'ion Ag_2^- atteint son maximum après 120s d'abrasion. La couche externe, de 0 à 5s (environ 1 nm), est caractérisée par le signal de l'ion $^{16}\text{O}^-$ correspondant à de la contamination. Puis en interne de 5s à 120s, les signaux des ions Ag_2^- et $^{34}\text{S}^-$ caractérisent un plateau correspondant à la couche de sulfure d'argent d'épaisseur de 20 nm.

Après 60 et 300 min, des profils similaires sont obtenus. De 0 à 7s (environ 1 nm), une couche externe est caractérisée par le signal de l'ion $^{16}\text{O}^-$ correspondant à de la contamination. Puis de 7s à 96s, et de 7s à 106s, les signaux des ions Ag_2^- et $^{34}\text{S}^-$ forment un plateau correspondant à la couche de sulfure d'argent d'épaisseur de 16 nm et 18 nm, respectivement.

Les épaisseurs obtenues sont les suivantes :

Température de sulfuration	Temps d'exposition au H ₂ S	Epaisseur de la couche de sulfure d'argent déterminée par profilométrie (nm)
150°C	3 min	8
	15 min	8
	30 min	20
	60 min	16
	300 min	18

Tableau III-9: Epaisseur de la couche de sulfure d'argent déterminée par profilométrie sur chaque échantillon sulfuré pendant 3, 15, 30, 60 et 300 min à 150°C sous 150 mbar H₂S

Après 3 et 15 min de sulfuration, l'épaisseur augmente et, à partir de 30 jusqu'à 300 min de sulfuration, les épaisseurs varient peu et sont de l'ordre de 18 nm.

En effet, il semblerait qu'à partir de 30 min de sulfuration, la couche de sulfure d'argent ait atteint son maximum en épaisseur et ne croît plus en hauteur.

❖ Fractionnement isotopique obtenu en extrême surface en fonction du temps de sulfuration

Les fractionnements isotopiques ont été calculés à partir d'images chimiques 2D de la surface obtenues par ToF-SIMS. Afin de ne pas souffrir d'une potentielle contamination de la surface des échantillons, chaque échantillon de sulfure d'argent est pulvérisé durant 10s à l'aide du canon d'abrasion Cs⁺.

La Figure III-18 présente les cartographies chimiques obtenues pour les espèces AgS⁻, ³²S⁻ et ¹⁶O⁻ pour les substrats d'argent sulfurés pendant 3, 15, 30, 60 et 300 min de sulfuration.

A partir de ces images, nous pouvons conclure que la couche de sulfure d'argent formée, caractérisée par les éléments AgS⁻ et ³²S⁻, est homogène, sauf pour le sulfure d'argent formé après 3 min d'exposition au H₂S à 150°C. En effet, la cartographie de l'espèce ¹⁶O⁻ montre, en extrême surface, la persistance de zones riches en oxygène.

L'angle du canon d'abrasion avec la surface étant de 45°, il est donc possible que la contamination, prise au piège dans des interstices, ne soit pas totalement enlevée.

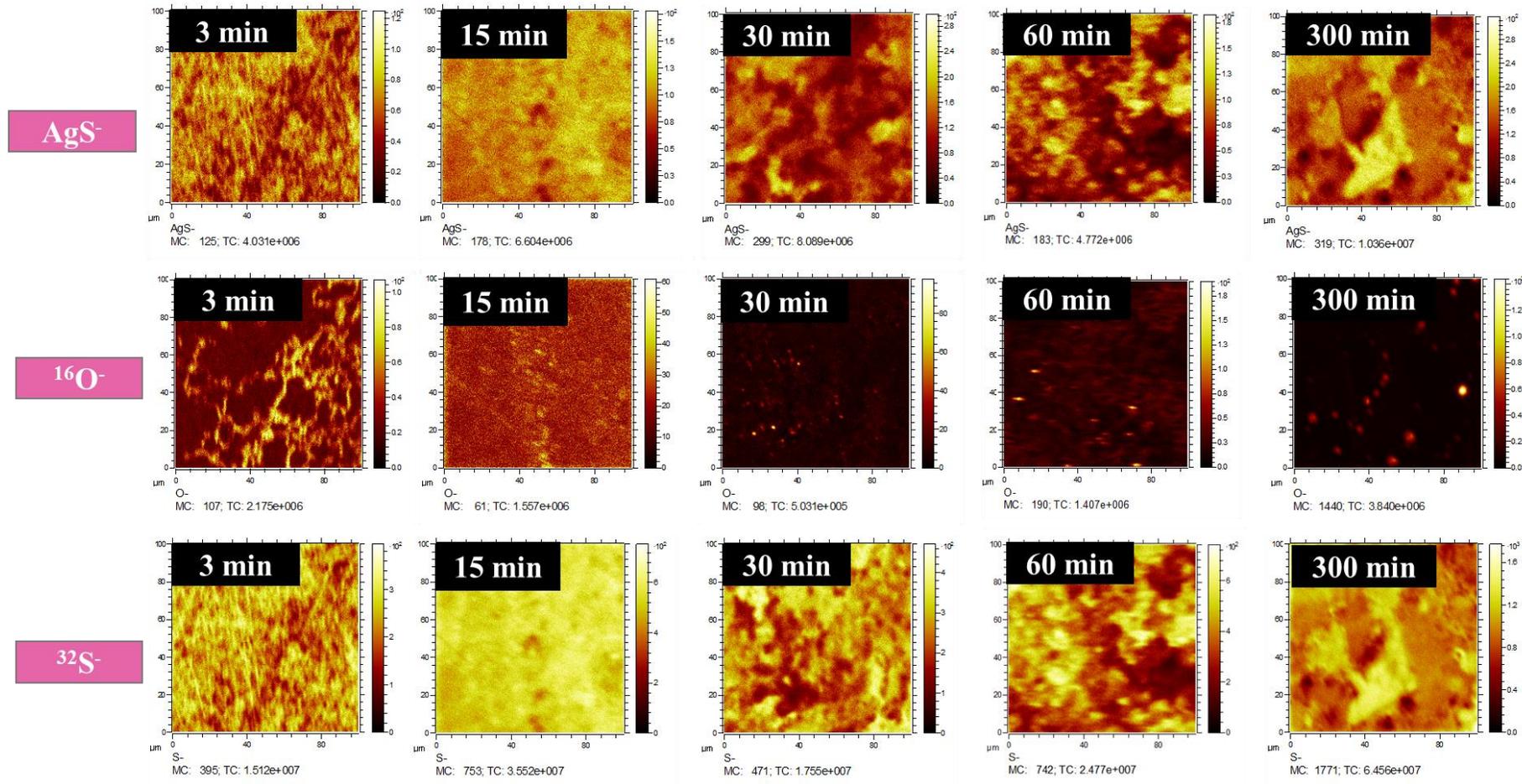


Figure III-18: Images chimiques 2D obtenues en extrême surface sur les échantillons sulfurés pendant: 3, 15, 30, 60 et 300 min à 150°C sous 150 mbar H_2S

Les figures suivantes (Figure III-19a, Figure III-20a, Figure III-21a, Figure III-22a, Figure III-23a, Figure III-24a, Figure III-25a, Figure III-26a, Figure III-27a, Figure III-28a) correspondent aux signaux bruts $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$ dans les régions d'intérêt comprises entre 31,95 et 32,02 uma, et entre 33,95 et 34,02 uma, respectivement, avant décomposition des pics.

Ces spectres de masse ont été décomposés suivant la méthodologie décrite en §III.2.1.4. Les figures (Figure III-19b, Figure III-20b, Figure III-21b, Figure III-22b, Figure III-23b, Figure III-24b, Figure III-25b, Figure III-26b, Figure III-27b, Figure III-28b) correspondent aux signaux de $^{32}\text{S}^-$ et de $^{34}\text{S}^-$ après décomposition. Dans la gamme de masse du $^{32}\text{S}^-$, les éléments considérés sont uniquement les espèces $^{32}\text{S}^-$ et $^{16}\text{O}_2^-$. En effet, la présence de PH est exclue car l'élément P est absent dans le spectre de masse (région 31 uma). Les signaux **orange** et **bleu** correspondent aux composantes $^{32}\text{S}^-$ et $^{16}\text{O}_2^-$ après décomposition. Le spectre global (**vert**) correspond à la somme des deux composantes $^{32}\text{S}^-$ et $^{16}\text{O}_2^-$, et est donc la somme des courbes individuelles.

Nous pouvons constater que la courbe globale suit parfaitement le spectre expérimental, validant ainsi la forme mathématique et les paramètres utilisés pour la décomposition.

Dans la gamme de masse du $^{34}\text{S}^-$, un travail similaire de décomposition permet de mettre en évidence les éléments suivants : $^{34}\text{S}^-$ (**violet**), $^{33}\text{SH}^-$ (**rose**) et H_2S^- (**turquoise**). La présence de $^{33}\text{SH}^-$ a été validée par celle de $^{32}\text{SH}^-$ (dans la région 33 uma).

A nouveau, la courbe en **vert** qui est la somme de ces trois composantes reproduit exactement le spectre expérimental.

Après décomposition, il est possible d'avoir accès aux proportions de $^{32}\text{S}^-$ et de $^{34}\text{S}^-$, et de calculer le fractionnement isotopique obtenu en extrême surface sur chaque échantillon.

Les formes mathématiques utilisées sur chaque échantillon sont les suivantes :

Temps d'exposition au H ₂ S (min)	Forme mathématique utilisée
3	LA(9,1.5,80)
15	LA(9,1.45,80)
30	LA(9,1.65,80)
60	LA(9,1.6,80)
300	LA(9,1.65,80)

Tableau III-10: Formes mathématiques utilisées pour la décomposition des spectres de masse obtenus sur les échantillons sulfurés pendant 3, 15, 30, 60 et 300 min à 150°C sous 150 mbar H₂S

La légère différence observée sur le paramètre β peut provenir du fait que les sulfures d'argent n'ont pas été analysés le même jour, et donc avec des réglages légèrement différents de l'analyseur à temps de vol du spectromètre ToF-SIMS. Par ailleurs, comme l'a montré Abel *et al.* (Abel et al., 2009), l'asymétrie d'un pic issu d'un spectre de masse ToF-SIMS varie en fonction de l'épaisseur de l'oxyde. Ici, en comparant les paramètres β , on observe une corrélation entre les échantillons sulfurés pendant 3 et 15 min, 1.5 et 1.45, respectivement, et les paramètres β pour les échantillons sulfurés pendant 30, 60 et 300 min, à savoir 1.6 et 1.65. La corrélation entre les paramètres β est à mettre en parallèle de l'épaisseur déterminée par ToF-SIMS, ce qui confirme, dans cette partie, les conclusions d'Abel *et al.*

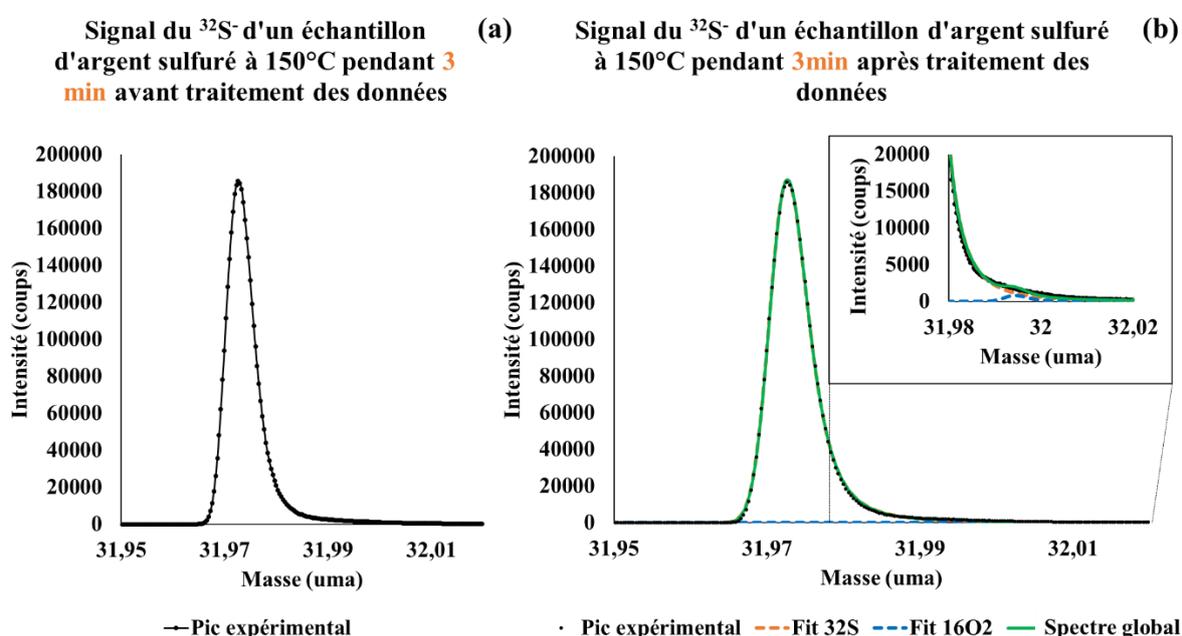


Figure III-19: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données

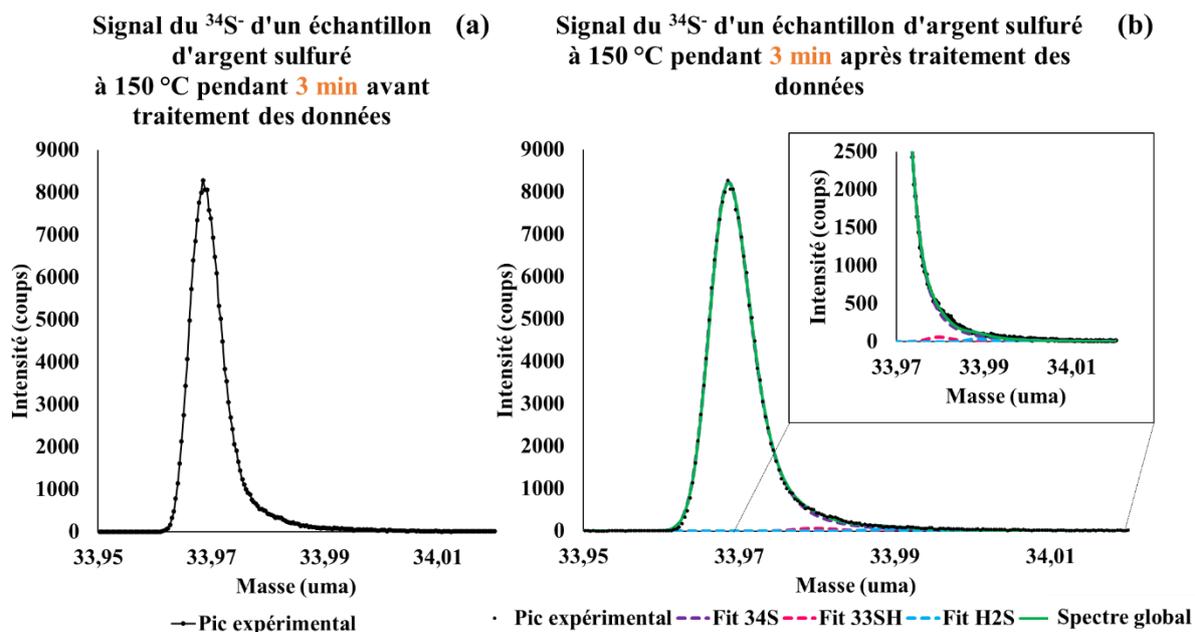


Figure III-20: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données

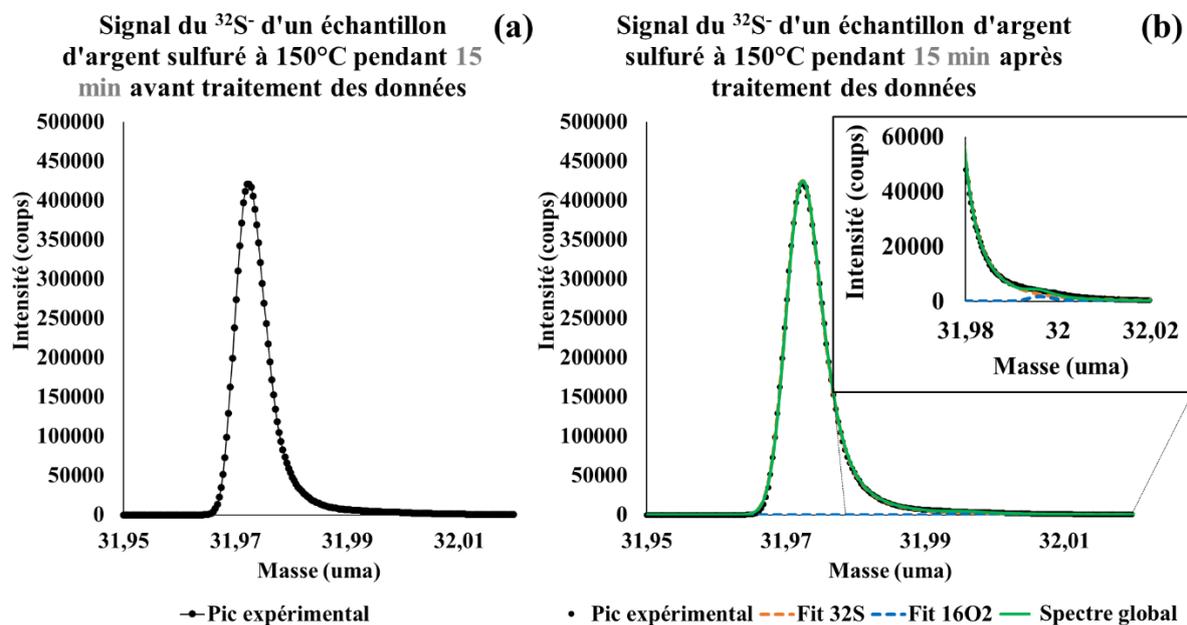


Figure III-21: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 15 min (a) avant et (b) après décomposition des données

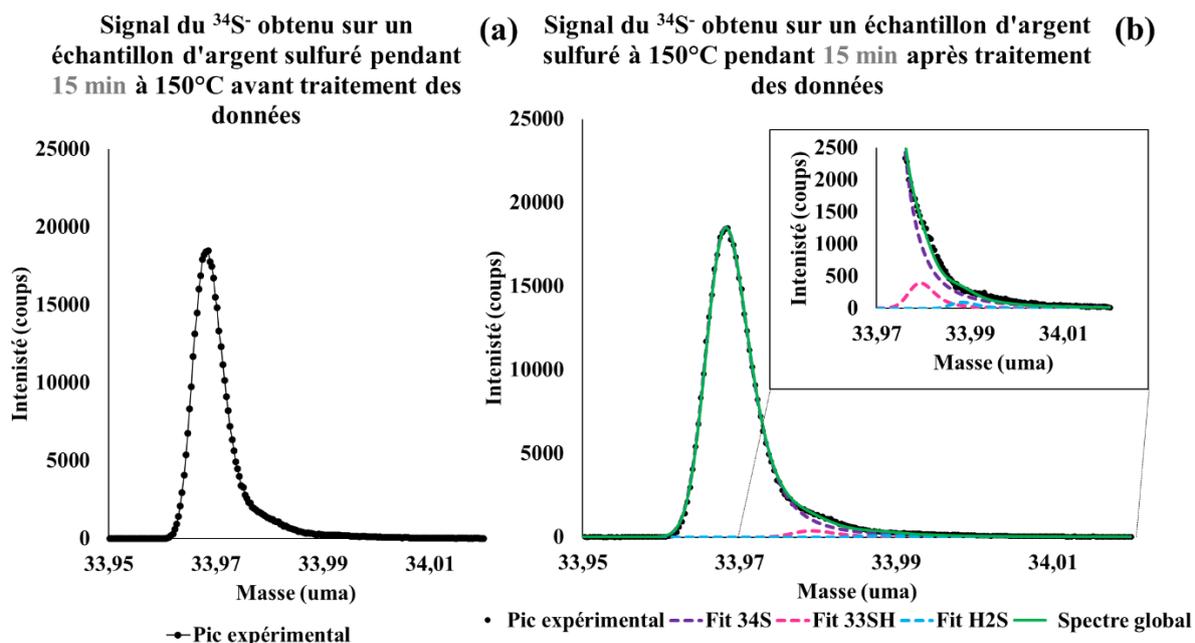


Figure III-22: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 15 min (a) avant et (b) après décomposition des données

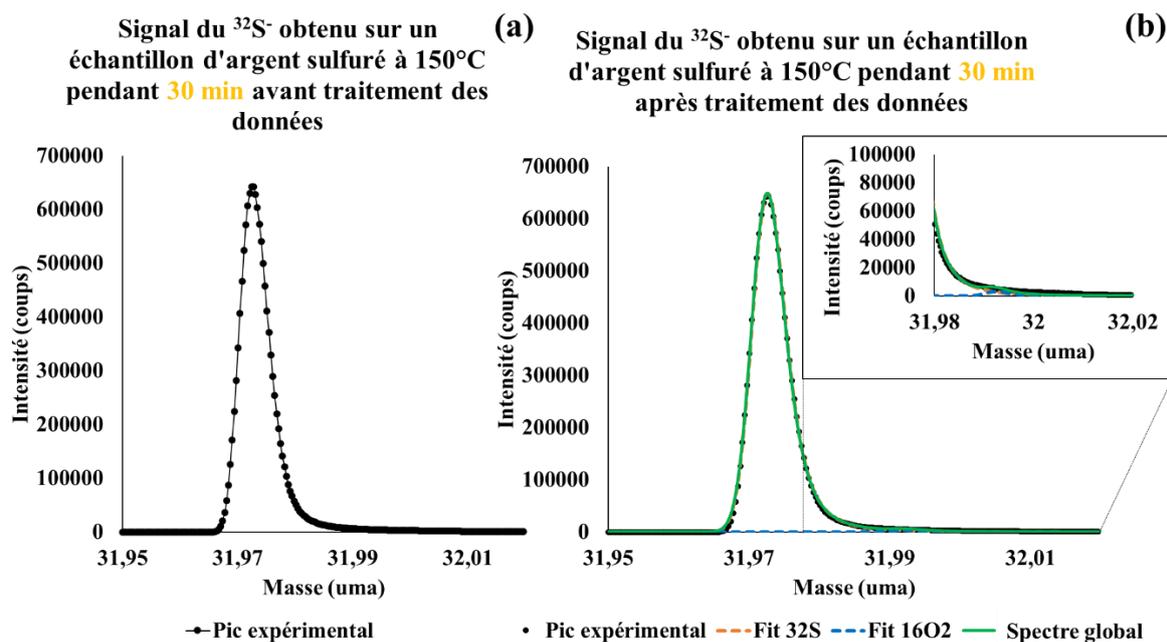


Figure III-23: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 30 min (a) avant et (b) après décomposition des données

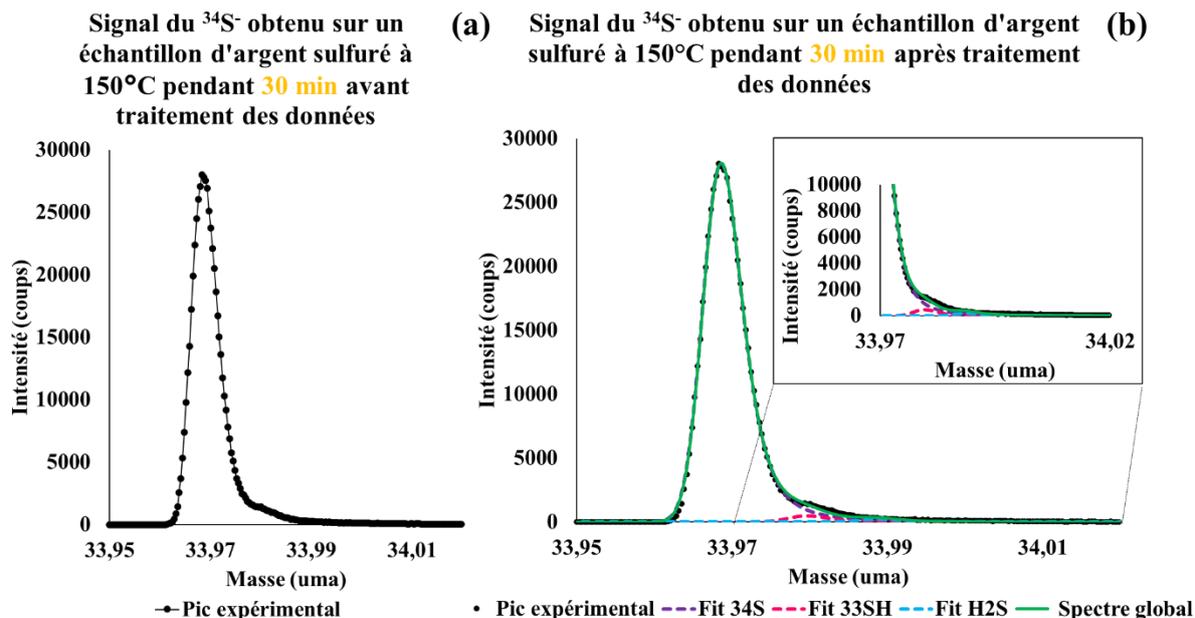


Figure III-24: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant **30 min** (a) avant et (b) après décomposition des données

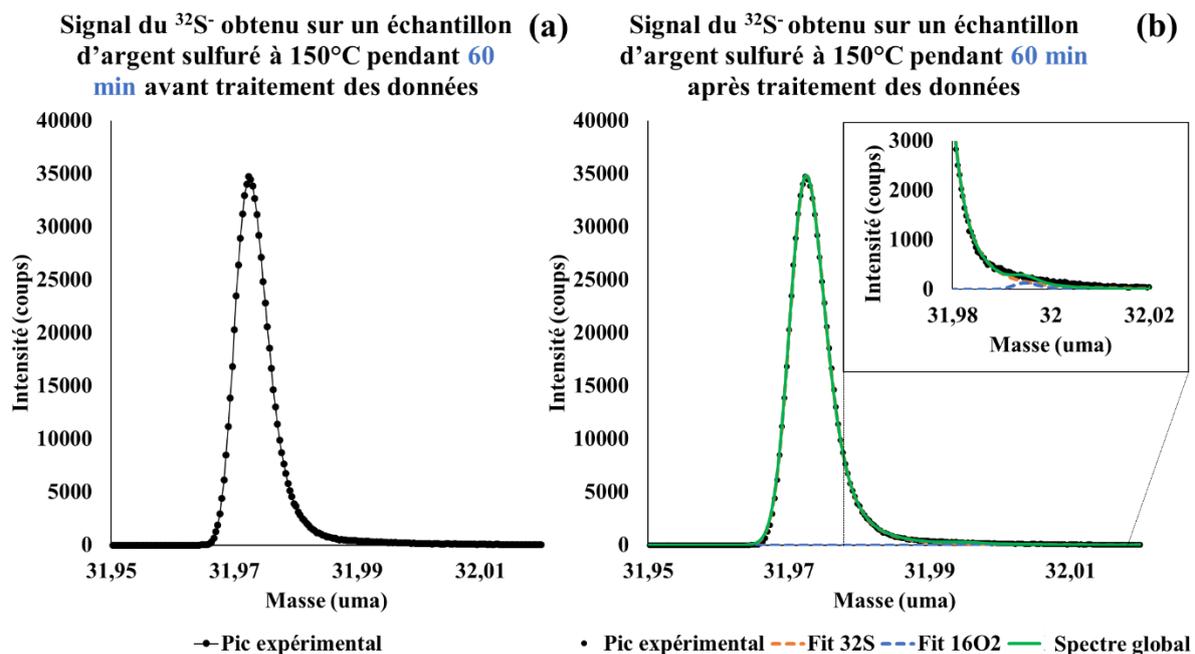


Figure III-25: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant **60 min** (a) avant et (b) après décomposition des données

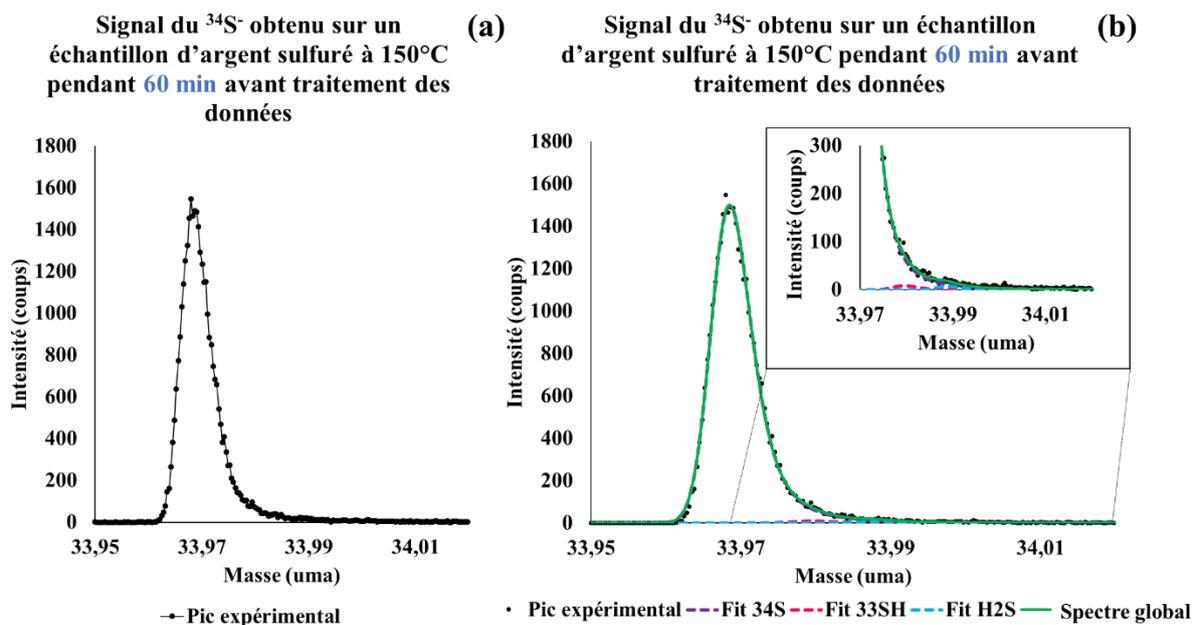


Figure III-26: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant **60 min** (a) avant et (b) après décomposition des données brutes

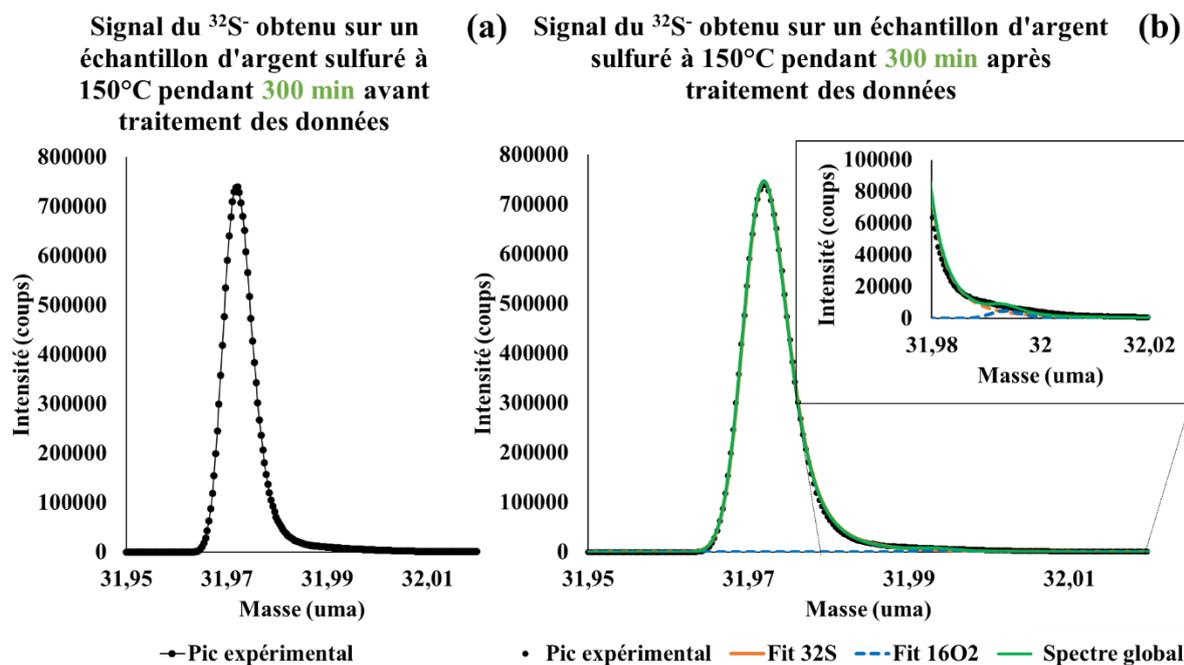


Figure III-27: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant **300 min** (a) avant et (b) après décomposition des données brutes

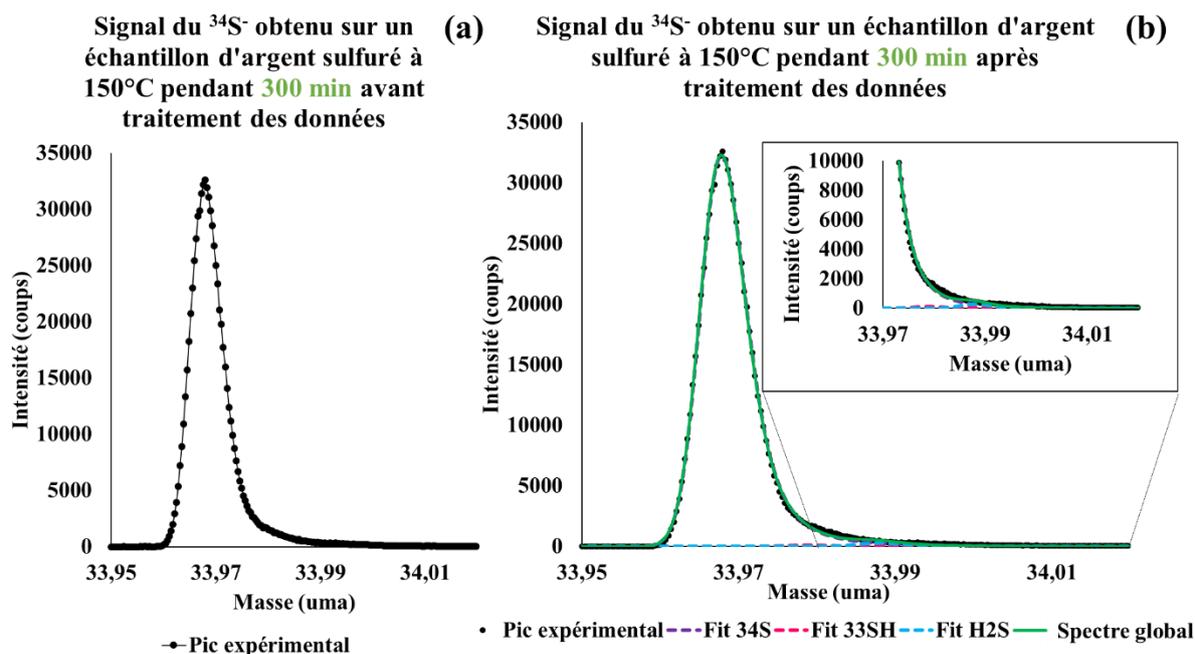


Figure III-28: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant **300 min** (a) avant et (b) après décomposition des données

Après décomposition, nous calculons en extrême surface les valeurs de fractionnement isotopique suivantes :

Temps d'exposition au H_2S (min)	Fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} \pm \text{écart-type}$ (%)
3	$23,05 \pm 4,45$
15	$10,26 \pm 7,32$
30	$11,81 \pm 10,08$
60	$11,23 \pm 9,45$
300	$9,76 \pm 9,58$

Tableau III-11: Fractionnement isotopique obtenu en extrême surface sur les échantillons sulfurés pendant 3, 15, 30, 60 et 300 min à 150°C sous 150 mbar H_2S

La figure suivante (Figure III-29) présente les fractionnements isotopiques obtenus sur chaque échantillon en fonction du temps d'exposition à 150°C sous 150 mbar H_2S . Les zones roses représentent les zones analysées par ToF-SIMS, c'est-à-dire en extrême surface après un décapage ionique de 10s (canon Cs^+).

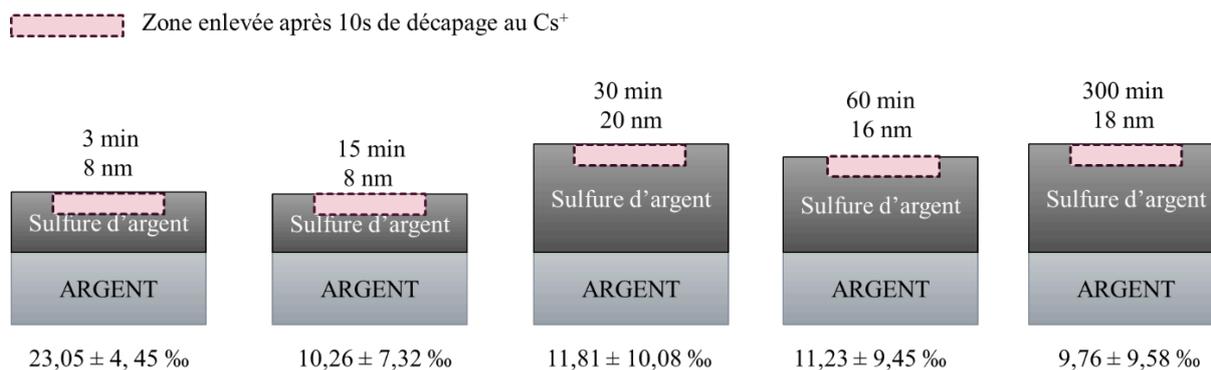


Figure III-29: Fractionnements isotopiques obtenus en extrême surface sur des échantillons sulfurés pendant des temps différents de sulfuration à 150°C sous 150 mbar H₂S

Le gaz H₂S, utilisé lors de la préparation des sulfures d'argent, est supposé détenir le fractionnement isotopique naturel du soufre, soit 23,26 ‰.

La valeur de fractionnement isotopique pour un temps très court (3 min) est proche de la valeur du fractionnement isotopique naturel (23,26 ‰), il n'y a donc pas d'enrichissement ni d'appauvrissement en un isotope.

Cependant à partir de 15 min, la valeur de fractionnement isotopique diminue, cela traduit un enrichissement en ³²S en extrême surface, par rapport à l'abondance naturelle du soufre (23,26 ‰).

D'après la littérature (Allen and Moore, 1959; Peschanski, 1950), la croissance de sulfure d'argent se fait par diffusion cationique, c'est-à-dire par diffusion des ions Ag⁺. Ainsi, un fractionnement isotopique ne peut pas provenir de l'étape de diffusion en phase solide.

Ensuite, étant en milieu fermé et sans renouvellement de soufre, le gaz H₂S aurait pu s'enrichir en un isotope. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons calculé le nombre de moles de H₂S présentes dans le gaz et le nombre de moles présentes dans le sulfure d'argent :

Dans la phase gazeuse, à l'instant t₀=0, nous avons en faisant une première approximation que le gaz H₂S se comporte comme un gaz parfait :

$$PV = n RT$$

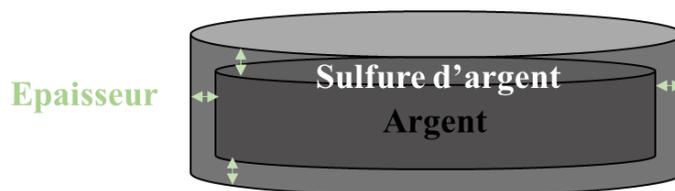
Où

P = 150 mbar H₂S soit 15000 Pa ; V = 1,46.10⁻² m³ ; R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹ ; T = 298,15 °K

D'où

$$n = 8,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Dans le sulfure d'argent, à un instant $t_0 + \Delta t$, nous avons :



Le substrat d'argent a été sulfuré sur la totalité de la surface (faces et côtés de l'échantillon). En faisant l'hypothèse que la couche de sulfure d'argent formée est homogène en épaisseur sur la totalité du volume, le volume de sulfure d'argent au maximum (pour une épaisseur de sulfure d'argent mesuré par profilométrie ToF-SIMS de 20 nm) est $4,62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$. La densité du sulfure d'argent étant $7,23 \text{ g/cm}^3$ et sa masse molaire étant $247,8 \text{ g/mol}$, on peut calculer le nombre de moles de S dans la couche de sulfure d'argent.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Temps d'exposition	Epaisseur maximale (nm)	n(S dans Ag ₂ S) (mol)
30 min	20	$1,3 \cdot 10^{-7}$

Ces résultats montrent que le nombre de moles utilisées pour la formation de Ag₂S est négligeable devant la quantité initiale de H₂S, donc la modification de la concentration en isotope ³²S est négligeable dans le gaz. L'hypothèse d'une modification de la teneur en isotopes dans le gaz réactif est donc éliminée.

Lors de la sulfuration, l'échantillon est placé dans le tube en quartz sous vide primaire, ensuite une phase de purge, à température ambiante avec une quantité de 1000 mbar de H₂S, est effectuée. Ce n'est qu'après cette procédure que 150 mbar H₂S sont introduits dans le tube contenant l'échantillon. Finalement, le tube est introduit dans le four à 150°C.

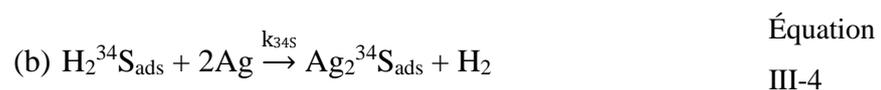
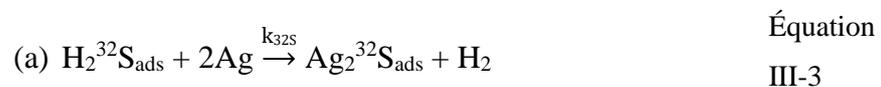
Durant la première phase de purge, à température ambiante et ayant lieu à très forte pression de H₂S (1000 mbar), une couche de sulfure d'argent s'est formée. La seconde sulfuration est réalisée à 150°C mais à beaucoup plus faible pression (150 mbar). Un temps de sulfuration supérieur à 3 min serait donc nécessaire pour observer la croissance du sulfure d'argent dans ces conditions. Par conséquent, le fractionnement isotopique observé après 3 min de sulfuration (23,05‰), proche du fractionnement isotopique naturel, serait dû à la croissance du sulfure à

température ambiante durant la phase de purge. Pour des temps plus longs (supérieurs à 15 min), la sulfuration effectuée à plus basse pression et à 150°C redémarre avec la formation d'un sulfure d'argent enrichi en ^{32}S en extrême surface.

En fonction de la température, il y aurait un effet isotopique cinétique. En effet, comme montré par Kwart (Kwart, 1982), les vitesses de réaction sont différentes entre l'hydrogène et le deutérium selon l'équation suivante :

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{A_H}{A_D} e^{\left(\frac{-[\Delta E]_D^H}{RT}\right)} \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{III-2} \end{array}$$

Dans notre étude, les équations d'adsorption pourraient s'écrire comme :



Où les constantes de vitesse $k_{32\text{S}}$ et $k_{34\text{S}}$ des réactions d'adsorption sont différentes.

Ainsi, par effet de température, nous augmenterions la vitesse de réaction d'adsorption de l'isotope ^{32}S par rapport à l'isotope ^{34}S .

❖ Fractionnement isotopique obtenu en profondeur d'une couche de sulfure d'argent

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'évolution du fractionnement isotopique à différentes profondeurs dans une couche de sulfure d'argent. Nous avons analysé la couche de sulfure d'argent formée après 300 min de sulfuration à 150°C à différentes profondeurs. L'épaisseur totale de la couche de sulfure d'argent est de 18 nm. Cette épaisseur a été déterminée à partir des profils ToF-SIMS (en prenant une vitesse de pulvérisation de 0,18 nm/s). Les mesures de fractionnement isotopique ont été réalisées à différentes profondeurs (2, 5 et 7 nm) (Figure III-30 et Figure III-31). Il est important de noter que ces profondeurs ne tiennent pas compte de la rugosité de la surface déterminée par AFM (§III.2.2.2). Les cratères ont été réalisés dans la couche de sulfure d'argent au moyen du canon d'abrasion ionique du spectromètre ToF-SIMS. A chaque profondeur d'intérêt, deux mesures ToF-SIMS, en mode

imagerie, sont enregistrées et les données sont traitées afin de déterminer la valeur du fractionnement isotopique (Figure III-31).

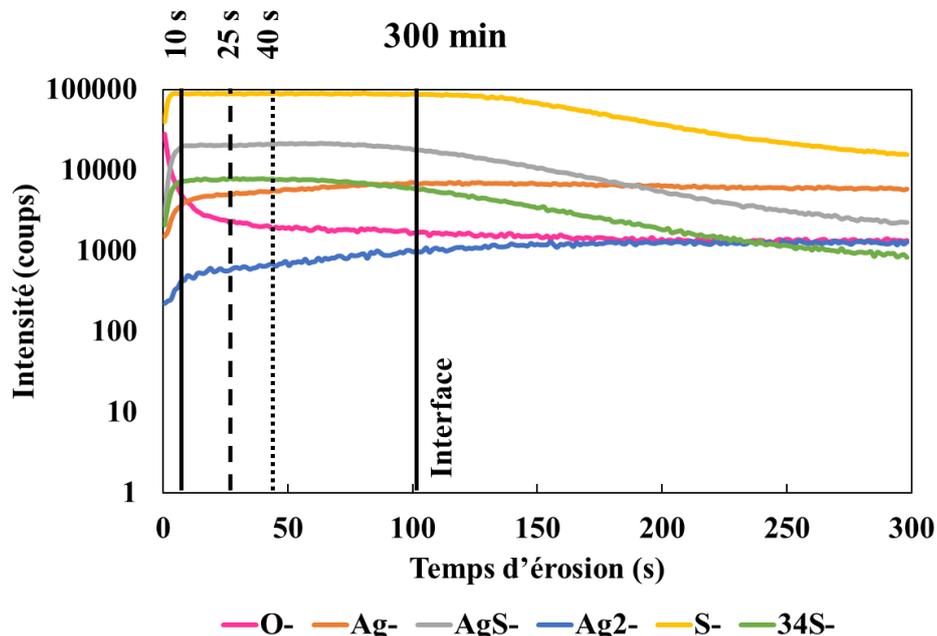


Figure III-30: Profils d'abrasion obtenus sur un sulfure d'argent formé après 300 min d'exposition au H₂S à 150°C. Les différents temps d'abrasion ensuite effectués pour atteindre différentes profondeurs dans la couche de sulfure d'argent sont indiqués sur le graphe.

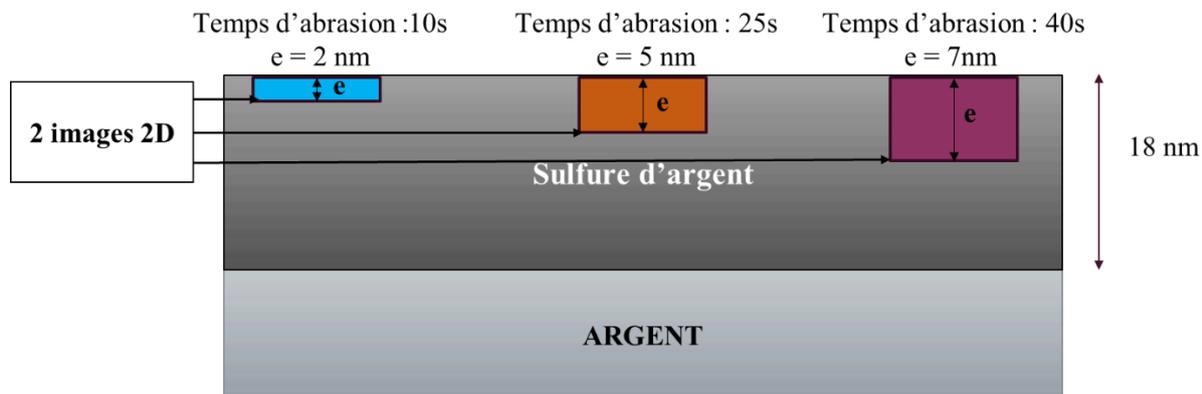


Figure III-31: Schéma de principe des analyses à différentes profondeurs du sulfure d'argent

La Figure III-32 présente les images chimiques 2D des espèces AgS⁻, ³²S⁻ et ¹⁶O⁻ obtenues aux différentes profondeurs analysées (2, 5 et 7 nm).

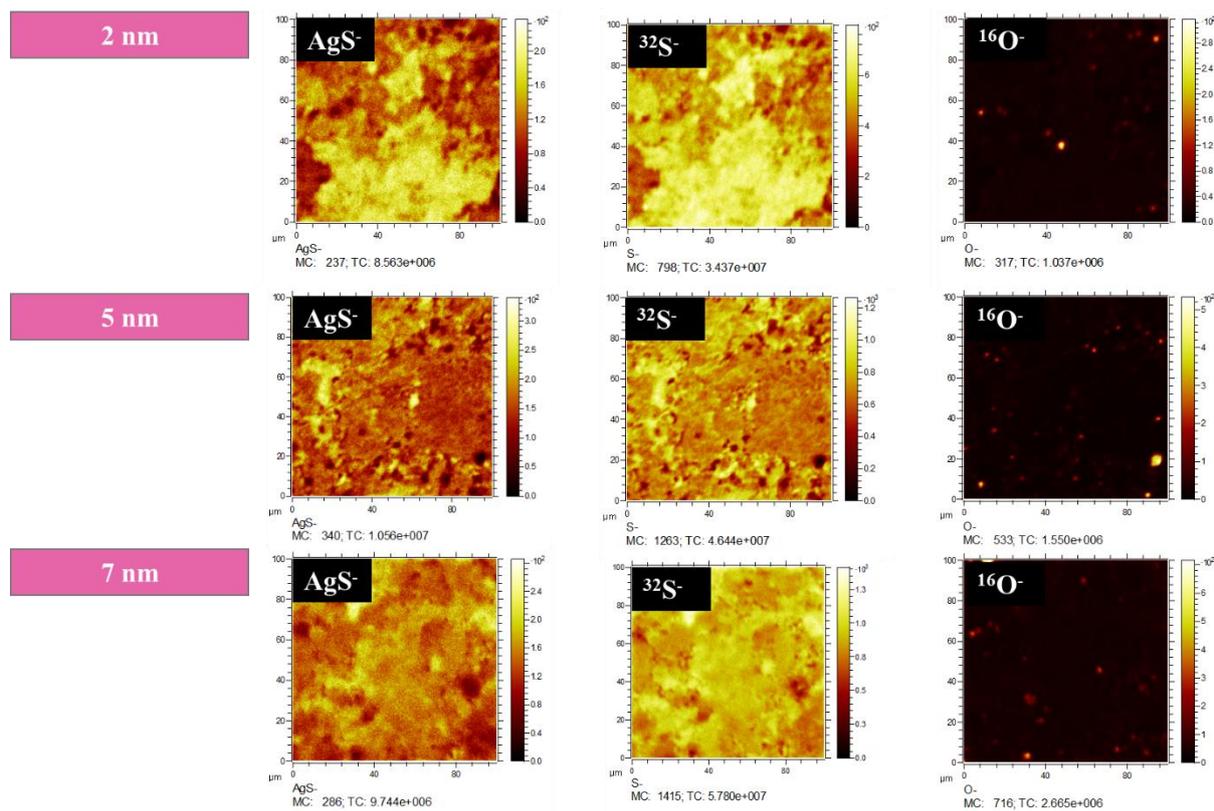


Figure III-32: Images 2D des espèces AgS^- , $^{32}\text{S}^-$ et $^{16}\text{O}^-$ obtenues à différentes profondeurs

La couche de sulfure d'argent recouvre la totalité de la surface et nous pouvons noter l'absence d'oxygène aux trois profondeurs.

A partir des spectres de masse bruts associés aux images chimiques (Figure III-33, Figure III-34, Figure III-35, Figure III-36, Figure III-37 et Figure III-38) , et après traitement des données, nous avons pu décomposer les régions qui correspondent aux éléments $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$.

Dans la gamme de masse du $^{32}\text{S}^-$, deux éléments doivent être considérés : $^{32}\text{S}^-$ (**orange**) et $^{16}\text{O}_2^-$ (**bleu**).

La courbe globale (**vert**), qui est la somme de ces deux composantes, suit parfaitement le spectre expérimental.

Dans la gamme de masse du $^{34}\text{S}^-$, trois éléments doivent être considérés : $^{34}\text{S}^-$ (**violet**), $^{33}\text{SH}^-$ (**rose**) et H_2S^- (**turquoise**).

Le spectre global (**vert**), reconstruction mathématique de ces trois éléments, reproduit parfaitement le spectre expérimental, validant à nouveau les paramètres de décomposition, présentés dans le Tableau III-12.

Profondeur analysée (nm)	Forme mathématique utilisée
2 (10s)	LA(9,1.65,80)
5 (25s)	LA(9,1.65,80)
7 (40s)	LA(9,1.6,80)

Tableau III-12: Forme mathématique utilisée pour la décomposition des spectres de masse obtenus à chaque profondeur analysée.

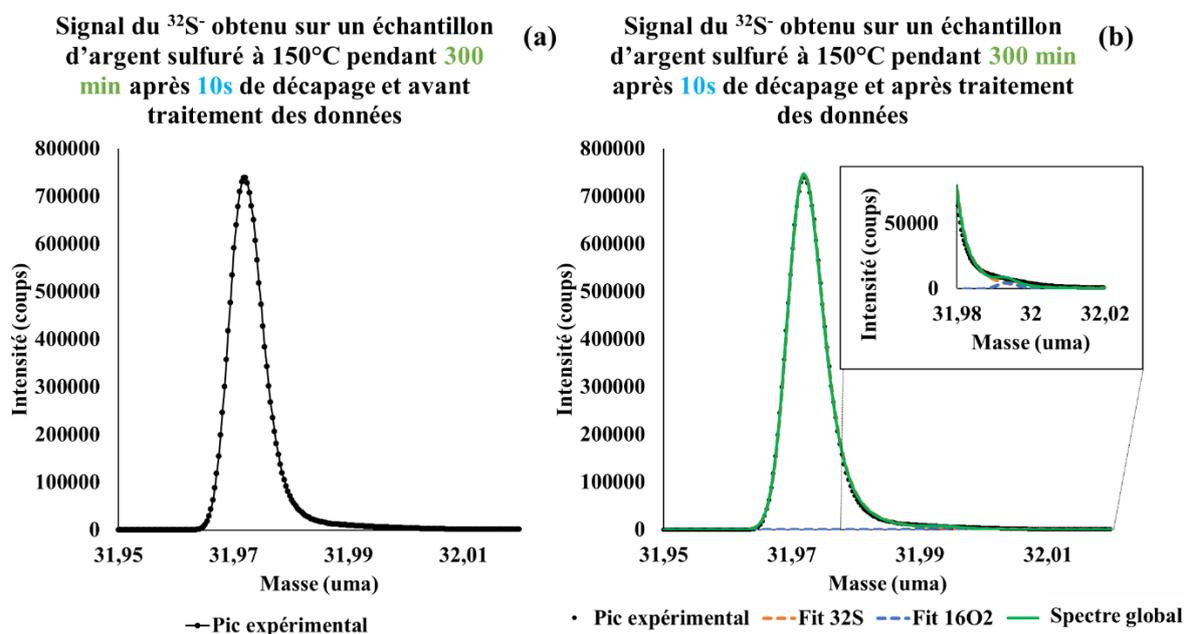


Figure III-33: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 300 min décapé 10s à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données.

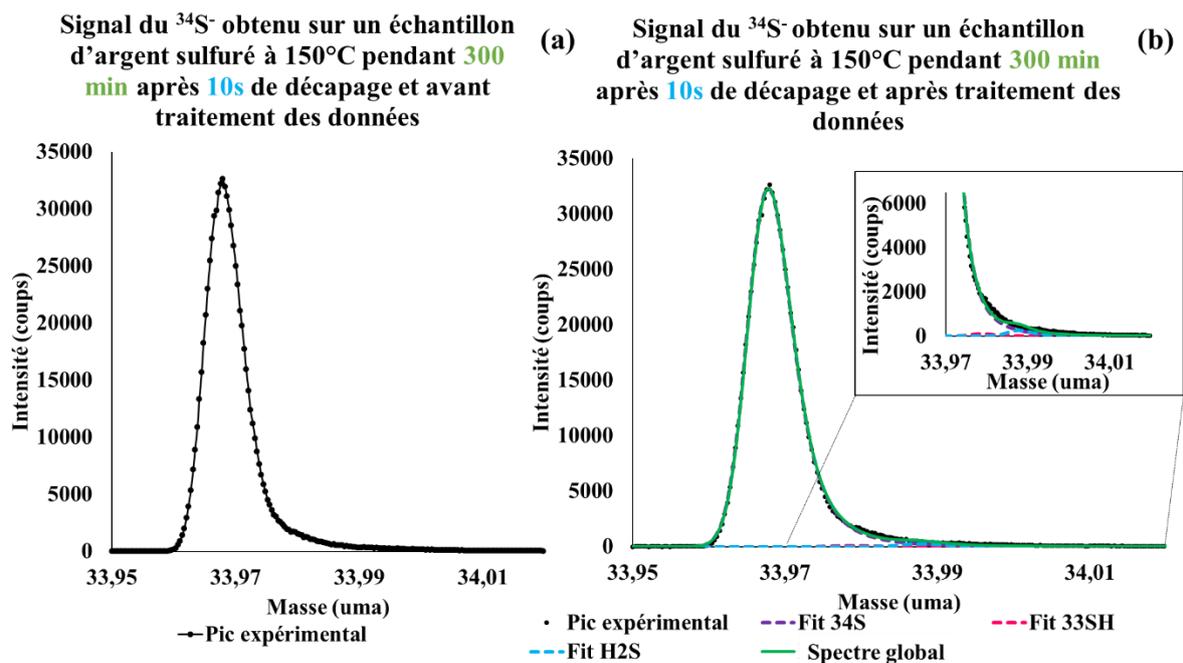


Figure III-34: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 300 min décapé 10s à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données.

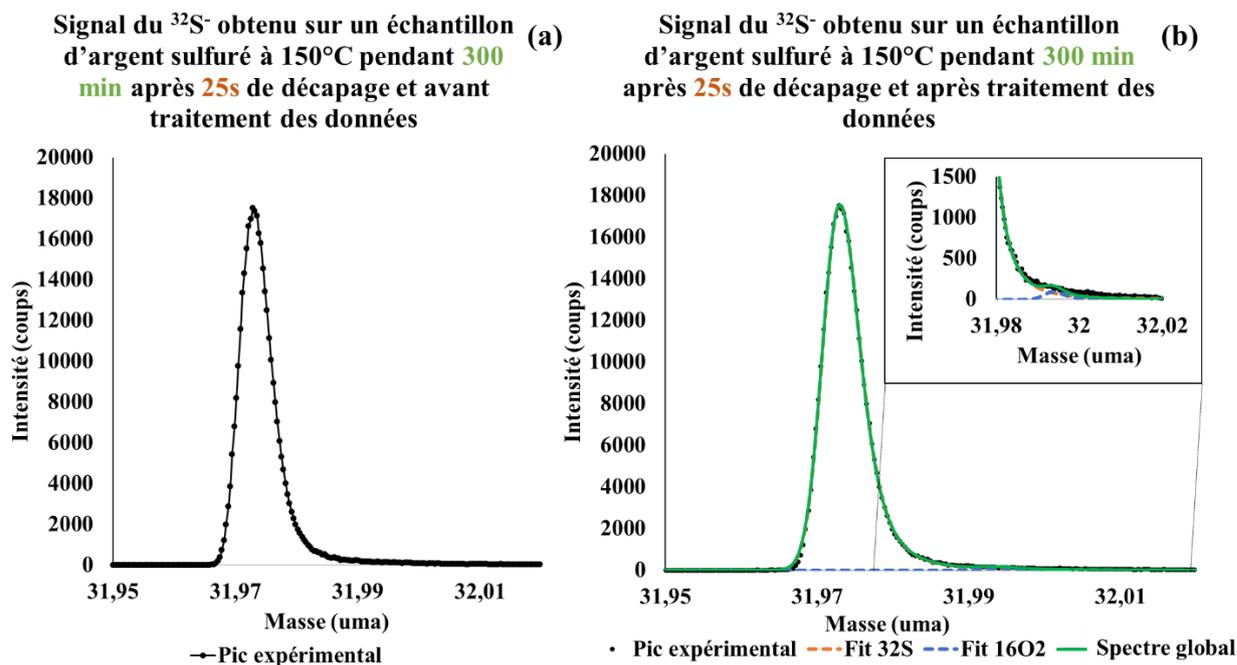


Figure III-35: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 300 min décapé 25s à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données.

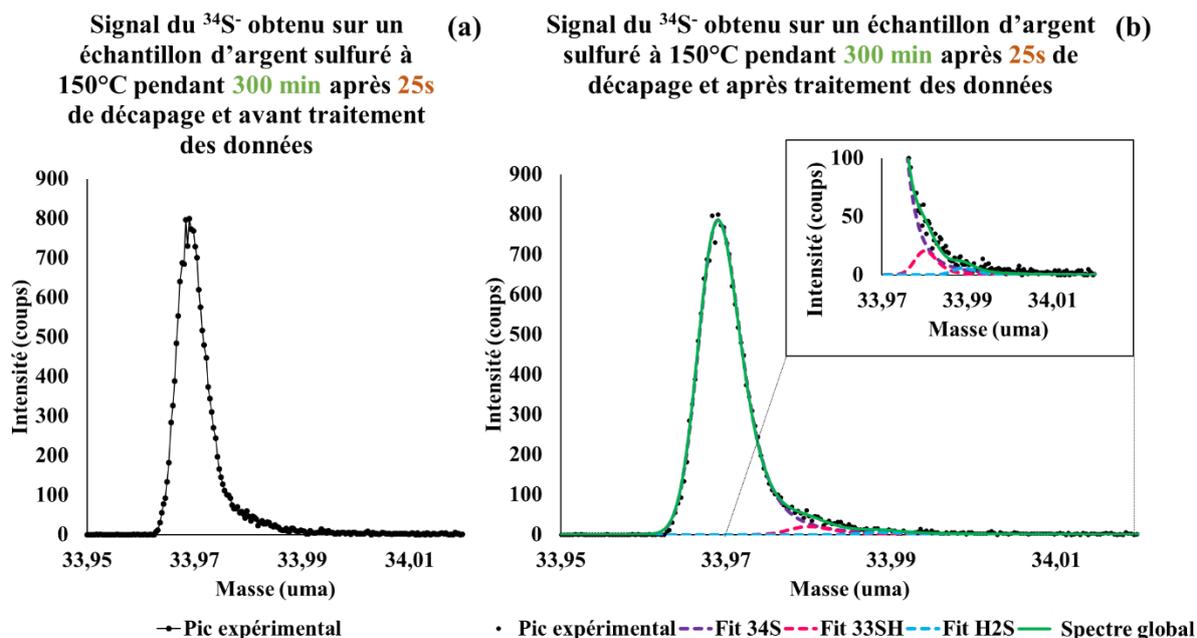


Figure III-36 : Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant **300 min** décapé **25s** à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données

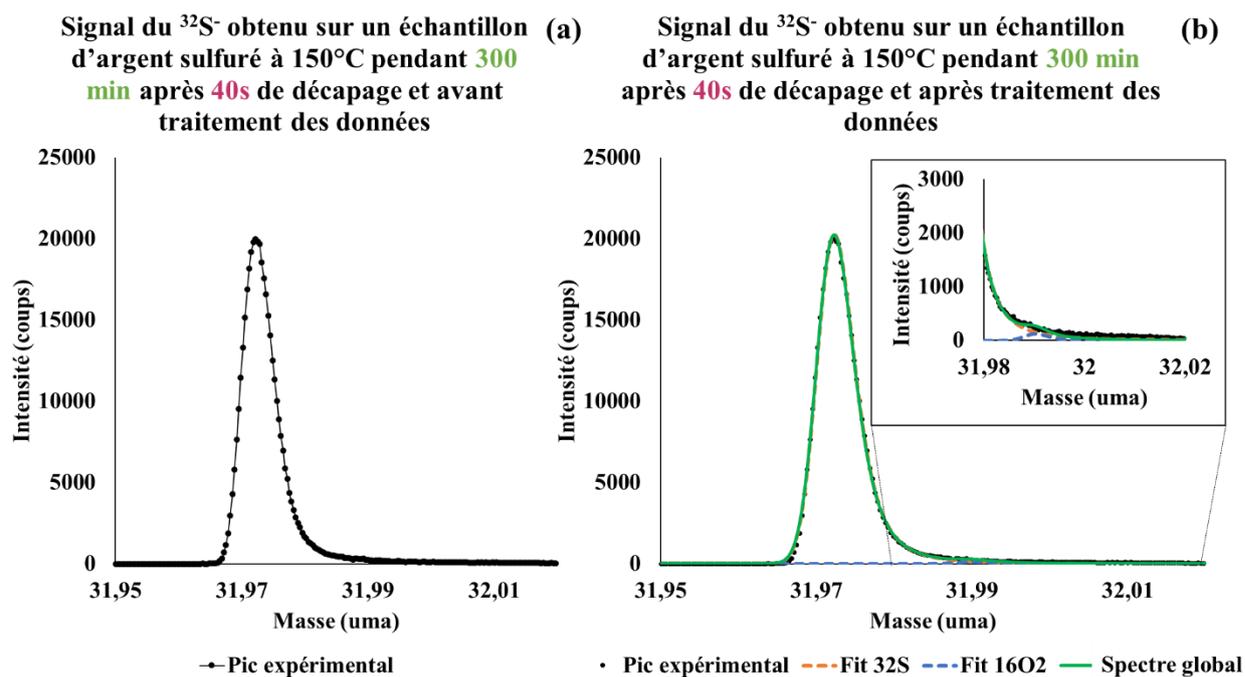


Figure III-37: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant **300 min** décapé **40s** à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données.

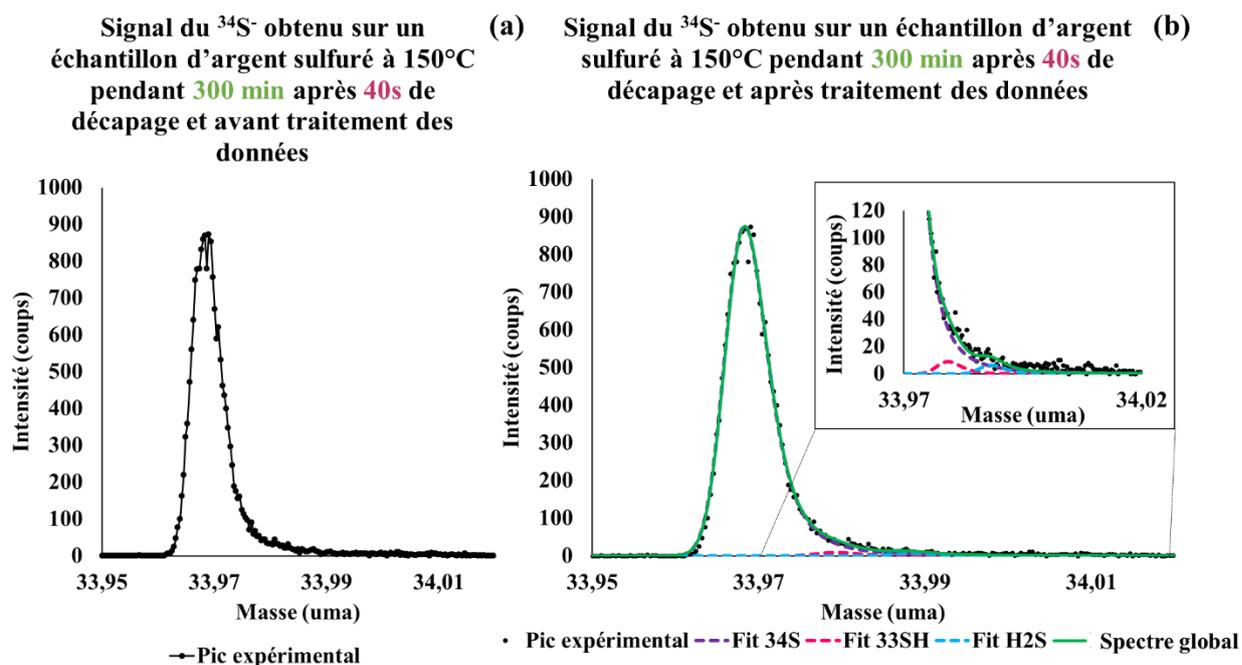


Figure III-38: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant **300 min** décapé **40s** à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données.

Le tableau suivant présente les différentes valeurs de fractionnement isotopique obtenues aux trois profondeurs :

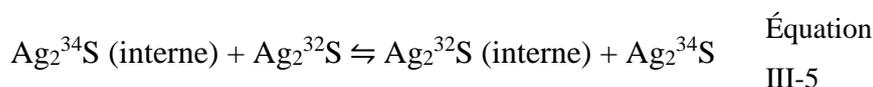
Profondeur à laquelle l'analyse est réalisée (nm)	Fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} \pm \text{écart-type}$ (‰)
2 (10s)	$9,76 \pm 9,58$
5 (25s)	$24,43 \pm 9,68$
7 (40s)	$27,35 \pm 9,23$

Tableau III-13: Fractionnement isotopique calculé à chaque profondeur analysée dans la couche de sulfure d'argent obtenue après 300 min de sulfuration à 150°C sous 150 mbar H_2S

Nous retrouvons une valeur de fractionnement isotopique enrichie en ^{32}S à la surface du sulfure. Plus on s'éloigne de l'extrême surface, plus le fractionnement isotopique augmente jusqu'à atteindre des valeurs avoisinant la valeur du fractionnement isotopique naturel (23,26‰) à des profondeurs de 5 et 7 nm.

En supposant que la composition isotopique du gaz suit le fractionnement isotopique naturel du soufre, il apparait que l'enrichissement en ^{32}S en extrême surface pourrait être dû à une adsorption préférentielle de l'isotope le plus léger à la surface du sulfure d'argent.

En effet, comme expliqué précédemment, la croissance de la couche de sulfure d'argent se fait par diffusion de l'argent. La couche de sulfure d'argent formée initialement est associée à la phase de purge à température ambiante avec un fractionnement isotopique proche du fractionnement isotopique naturel. Lors de la seconde étape de sulfuration à 150 mbar H_2S à 150°C , les valeurs de fractionnement isotopique obtenues en extrême surface montrent un enrichissement en ^{32}S à partir de 15 min. Cela est associé à un effet de la température sur l'adsorption du soufre sur la surface qui favorise l'isotope ^{32}S . Au vu des valeurs de fractionnement isotopique obtenues en profondeur d'une couche de sulfure d'argent obtenue après 300 min de sulfuration, il est possible que la couche de sulfure d'argent située en profondeur à l'interface métal/sulfure, formée lors de la phase de purge et détenant le fractionnement isotopique naturel, constitue donc un réservoir permettant un échange isotopique (Équation III-5) entre les isotopes ^{32}S majoritaires en extrême surface et le soufre ^{34}S , dont la concentration augmente plus on s'approche de l'interface métal/sulfure (Figure III-39).



Cela permettrait donc d'expliquer la différence isotopique au sein de la couche de sulfure d'argent formée après 300 min de sulfuration à 150°C .

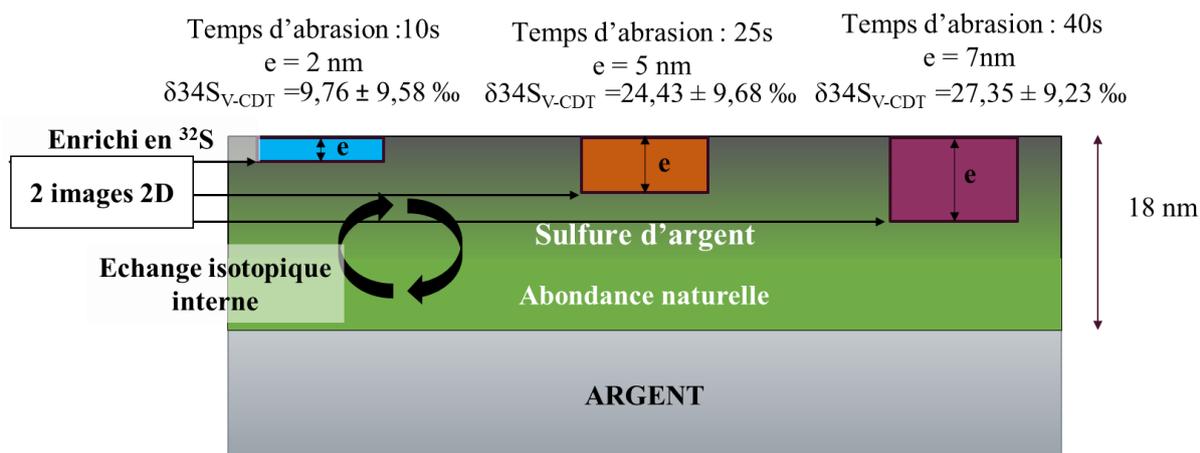
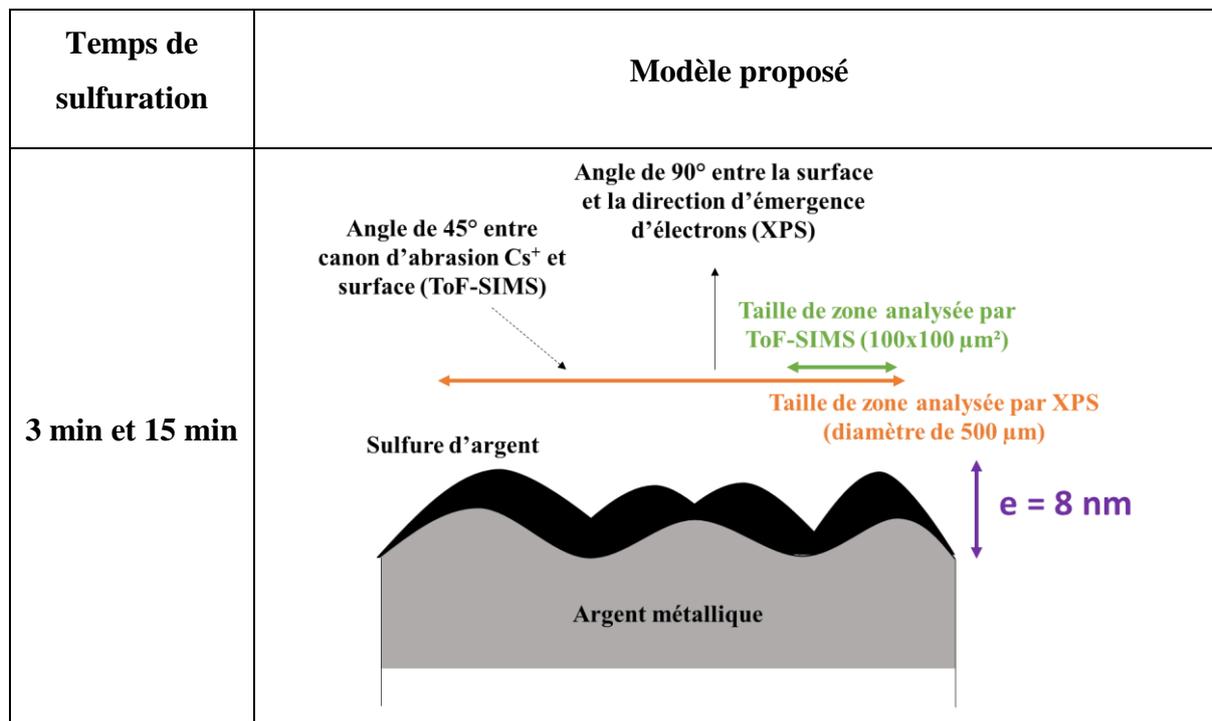


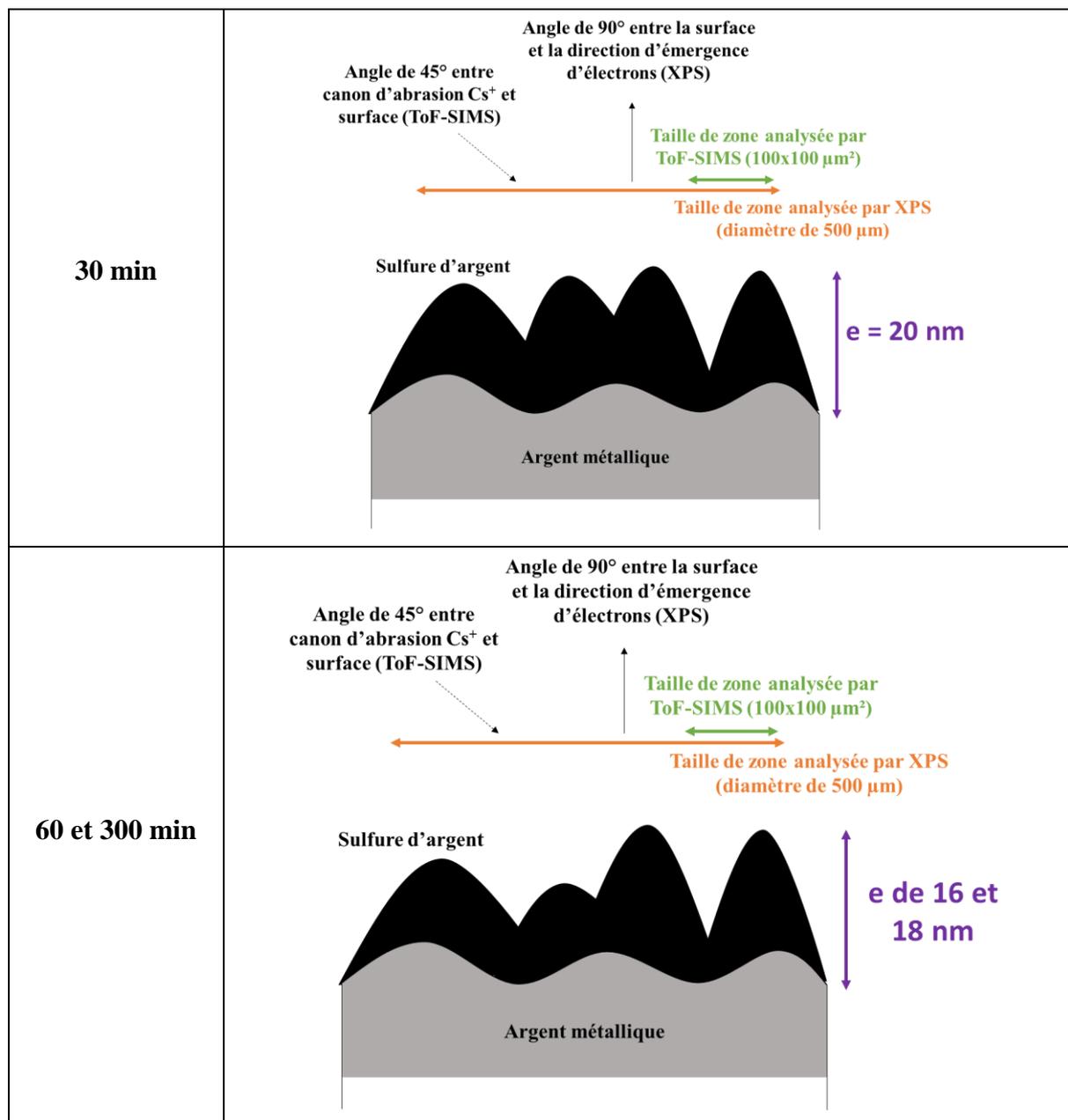
Figure III-39: Schéma des analyses réalisées par ToF-SIMS à différentes profondeurs sur un échantillon sulfuré pendant 300 min à 150°C sous 150 mbar H₂S dont la couche de sulfure d'argent est de 18 nm d'épaisseur. La première couche de sulfure d'argent, liée à la phase de purge, détient le fractionnement isotopique naturel du soufre (**vert**), puis un enrichissement en ³²S a lieu par effet de température et un échange isotopique interne (entre l'ancienne et la nouvelle couche de sulfure d'argent) se produit (**flèches noires**).

Discussions et conclusions sur les analyses XPS et ToF-SIMS

Les analyses XPS ont montré la présence de sulfures d'argent à la surface de chaque échantillon et la présence d'une couche de contamination organique, qui ne sera pas représentée sur les schémas de modèles proposés suivants. La combinaison des données XPS et ToF-SIMS indiquent que la surface est couverte d'îlots d'épaisseurs différentes. En effet, selon les rapports Ag/S et les profils d'abrasion déterminés par profilométrie ToF-SIMS, il est possible de mettre en évidence une importante rugosité de surface.

L'état de surface peut être schématisé comme ci-dessous pour les 5 temps de sulfuration croissant sur un échantillon d'argent poli, dont la rugosité R_a déterminée par AFM est 8,8 nm. Après 300 min de sulfuration, la rugosité déterminée par AFM est 25,3 nm. E correspond à la couche de sulfure d'argent déterminée par profilométrie ToF-SIMS.





Le graphique suivant (Figure III-40) présente les différentes valeurs de fractionnement isotopiques obtenues en extrême surface sur les sulfures d'argent formés après 3,15, 30, 60 et 300 min, avec les épaisseurs de couches de sulfure d'argent associées. La valeur du fractionnement isotopique est reportée dans l'échelle fictive V-CDT afin de respecter les recommandations données par Coplen (Coplen 2011) et permettre la comparaison inter-laboratoire des données (Coplen, 2011; International Atomic Energy Agency, 1993). La valeur de référence pour qualifier un appauvrissement ou un enrichissement en un isotope est la valeur

moyenne du fractionnement isotopique naturel de 23,26 ‰ (Hoefs, 2009; Rosman and Taylor, 1998). C'est une valeur moyenne sur l'abondance naturelle du soufre $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Nous supposons que le gaz H_2S , utilisé lors de la sulfuration des substrats d'argent, suit cette abondance naturelle.

Sur ce graphique, il est possible de distinguer deux domaines : le premier (**n°1**), correspondant à la phase de croissance de la couche, est caractérisé par une augmentation significative de l'épaisseur de la couche de sulfure d'argent, avec des vitesses de croissance élevées. Le second domaine (**n°2**) correspond à un état quasi-stationnaire où la couche de sulfure d'argent croît très lentement.

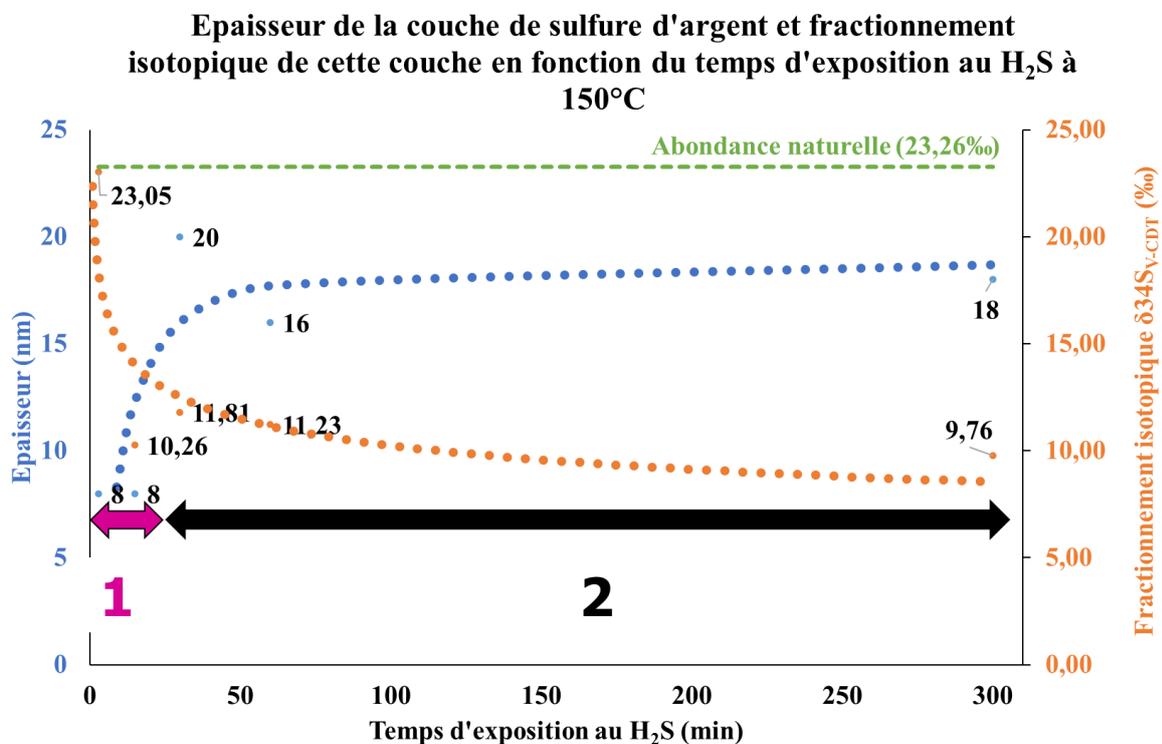


Figure III-40: Fractionnement isotopique (orange) et épaisseur du sulfure (bleu) en fonction du temps de sulfuration d'un substrat d'argent métallique à 150°C sous 150 mbar H_2S

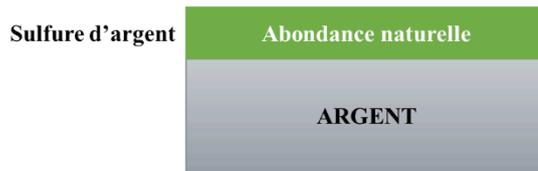
Parallèlement à l'épaisseur, en s'intéressant à la valeur du fractionnement isotopique en extrême surface (orange), on voit qu'elle est proche de l'abondance naturelle pour des temps courts de sulfuration (3 min), puis se stabilise rapidement autour de 10 ‰ quand la cinétique de croissance atteint un quasi plateau (autour de 30 min). Cela traduit un enrichissement en ^{32}S en extrême surface.

La valeur de fractionnement isotopique proche du fractionnement isotopique naturel, aux temps courts de sulfuration, a été attribuée à la couche de sulfure d'argent formée lors de la phase de purge à température ambiante et à 1000 mbar H₂S. La concentration élevée d'H₂S utilisée dans cette étape permet la formation d'une couche de sulfure d'argent, d'épaisseur suffisante pour bloquer la cinétique de croissance de la couche de sulfure durant les premières minutes (3 min) de la 2^{ème} étape à 150 mbar H₂S et à 150°C. Cela est confirmé par la mesure d'une épaisseur de 8 nm à 15 min de sulfuration. Ce temps correspondrait à l'augmentation de la température du substrat d'argent lors de l'introduction dans le four. Lorsque la température est suffisamment élevée, la croissance serait à nouveau possible, et à partir de 15 min, les valeurs de fractionnement isotopique obtenues en extrême surface, enrichies en ³²S, traduisent un effet de la température, qui pourrait influencer préférentiellement l'adsorption de l'isotope le plus léger sur la surface et donc la formation d'un sulfure d'argent enrichi en isotope ³²S en extrême surface du substrat.

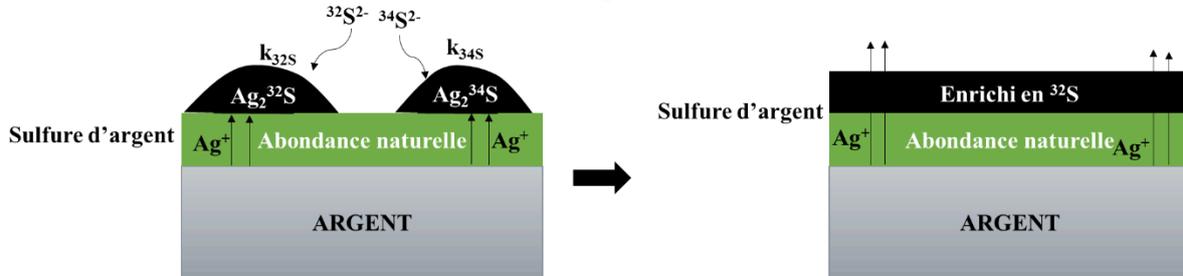
Finalement, après des analyses isotopiques effectuées en profondeur au sein de la couche de sulfure d'argent formée après 300 min de sulfuration, la première couche, due à l'étape de purge localisée à l'interface métal/sulfure et détenant un fractionnement isotopique naturel du soufre, devient un réservoir permettant un échange isotopique interne (entre la première couche formée et la nouvelle couche formée enrichie en ³²S). Ainsi, avec l'augmentation du temps de sulfuration, on a tendance à homogénéiser depuis l'interface interne le fractionnement isotopique dans la couche.

Le mécanisme proposé serait le suivant (la représentation d'une couche homogène pour le sulfure d'argent est pour simplifier la compréhension du mécanisme, en réalité, celle-ci est sous la forme d'ilots de sulfures d'argent) :

1. Phase de purge (1000 mbar H₂S à température ambiante)



2. Croissance de la couche à partir de 150°C sous 150 mbar H₂S



3. Echange isotopique



Il est également intéressant de noter que la valeur de fractionnement isotopique calculée dans notre étude est une valeur moyenne, et donc ne tenant pas compte de la rugosité de surface. En effet, il a été montré par XPS, par profilométrie ToF-SIMS et par mesures topographiques AFM que les sulfures d'argent présentaient une importante rugosité (due à la croissance du sulfure par îlots). Il est donc possible qu'en fonction de la rugosité la valeur de fractionnement isotopique ne soit pas strictement identique, comme ce qui a déjà été observé par Kita *et al* (Kita et al., 2009).

III.3 Partie 2 – Etude de l'effet de la température sur le fractionnement isotopique

Cette partie porte sur l'étude de l'impact de la température sur le fractionnement isotopique obtenu en extrême surface sur des sulfures d'argent formés à température ambiante, 150°C et 300°C en phase gazeuse, et à température ambiante et 70°C en phase aqueuse.

III.3.1 Matériels et méthodes

III.3.1.1 Préparation de sulfures d'argent formés à différentes températures

L'échantillon métallique d'argent pur (99,99%) est un substrat de 10 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur provenant de la société Goodfellow. Il a été poli sur papiers abrasifs SiC jusqu'au grade 4000, puis sur feutres à l'aide de suspensions diamantées jusqu'à $\frac{1}{4}$ μm afin d'obtenir une finition miroir de la surface. L'échantillon est rincé à l'acétone, l'éthanol et l'eau ultrapure puis séché sous flux d'air comprimé. Ensuite, les échantillons d'argent polis miroir sont sulfurés selon deux voies : gazeuse et aqueuse.

❖ Voie de sulfuration gazeuse

Le traitement thermique est fait à différentes températures (ambiante, 150°C et 300°C) et à pression constante d' H_2S (150 mbar H_2S). Avant sulfuration, l'échantillon est placé dans un tube en quartz adapté au bâti et placé sous un vide primaire ($P \leq 10^{-3}$ mbar). Afin d'évacuer l'oxygène résiduel, une pression d' H_2S de 1 atm est ensuite introduite à température ambiante puis pompée. Cette phase de purge engendre un début de sulfuration du substrat d'argent. Finalement, la sulfuration est imposée en introduisant 150 mbar d' H_2S dans le tube en quartz pour un temps et une température définis. Le système est fermé donc il n'y a pas de renouvellement de soufre. Le thermocouple est placé dans le four au niveau de l'échantillon afin de contrôler précisément la température de sulfuration. A la fin de la sulfuration, le tube en quartz est retiré du four, puis une trempe du tube à l'eau glacée est effectuée afin de réduire très rapidement la température et ainsi stopper la réaction de sulfuration. Avant de retirer

l'échantillon du tube, le sulfure d'hydrogène est pompé. L'échantillon est ensuite immédiatement transféré en boîte à gants afin de ne pas modifier et/ou contaminer la surface de l'échantillon à l'air (Figure III-3).

Les conditions de sulfuration sont présentées dans le tableau suivant (Tableau III-14):

Métal	Pression de H ₂ S	Température	Temps d'exposition
Argent	150 mbar	Ambiante	43h
		150 °C	3 min
		300 °C	

Tableau III-14 : Récapitulatif des différentes conditions de sulfuration de l'argent sous volume de H₂S constant

❖ Voie de sulfuration aqueuse

Le substrat d'argent pur poli miroir a été sulfuré dans une solution contenant des ions HS⁻ au potentiel de circuit ouvert (OCP Open Circuit Potential). L'évolution de l'OCP a été mesurée à l'aide d'un potentiostat Bio-Logic SP 200, connecté à une cellule électrochimique à 3 électrodes comprenant :

- Une électrode de référence (électrode au calomel saturé au chlorure de potassium) est placée dans une allonge remplie par la solution électrolytique. L'allonge permet d'éviter la contamination de la solution électrolytique par l'électrode de référence.
- Une électrode de travail, l'échantillon, maintenue sur un porte-échantillon. L'étanchéité est assurée par un joint placé entre l'échantillon et le porte-échantillon.
- Une contre-électrode (fil de platine).

L'échantillon a été immergé pendant 10 min dans une solution électrolytique contenant 1 mM de Na₂S, 9H₂O, provenant de la société Sigma Aldrich dans 0,1 M de NaOH (pH = 13). La solution électrolytique a été au préalable désaérée pendant 30 min.

Les sulfures d'argent formés à différentes températures, en phases aqueuse et gazeuse, ont été analysés par spectroscopie XPS, et par spectrométrie ToF-SIMS pour avoir accès à la composition isotopique.

III.3.1.2 Caractérisation par spectroscopie XPS de sulfures d'argent formés à différentes températures par voie gazeuse

Les analyses XPS ont été faites avec un spectromètre ESCALAB 250 de chez Thermo Electron avec une source de rayons X monochromatisée Al K α (1486,6 eV). Les conditions d'analyse sont présentées dans la **Partie 1 – Chapitre 3**.

III.3.1.3 Analyses isotopiques par spectrométrie ToF-SIMS de sulfures d'argent formés à différentes températures par voie gazeuse et par voie aqueuse

Les couches de sulfures d'argent formées à différentes températures sont analysées par profilométrie ToF-SIMS suivant les conditions présentées précédemment (§III.2.1.3) afin de caractériser la composition, la structure, l'épaisseur et la stratification des couches de sulfures d'argent. Dans les conditions utilisées pour la profilométrie ToF-SIMS, le courant d'analyse (Bi⁺) étant élevé, le signal de l'ion ³²S⁻ sature le détecteur et n'est donc pas exploitable.

Par conséquent, une seconde série d'analyse, consistant en l'obtention d'images 2D en extrême surface a été réalisée sur les différents échantillons afin d'étudier le fractionnement isotopique en fonction de la température de sulfuration. Les conditions d'analyse sont identiques à celles présentées précédemment (§III.2.1.3).

III.3.1.4 Décomposition des données brutes avec le logiciel CasaXPS

A nouveau, les spectres de masse ToF-SIMS sont décomposés à l'aide du logiciel CasaXPS selon la méthodologie exposée au **Chapitre 1** et au §III.2.1.4. Cette méthode de décomposition est nécessaire pour éliminer les éléments interférents (Tableau III-15) et calculer une fractionnement isotopique précis.

	Elément (uma)		
	³² S (31,972)	³¹ P ¹ H (31,982)	¹⁶ O ₂ (31,990)
Gamme de masse de 31,95 à 32,02 uma			
Gamme de masse de 33,95 à 34,02 uma	³⁴ S (33,968)	³³ S ¹ H (33,979)	¹ H ₂ ³² S (33,988)

Tableau III-15: Possibles interférents massiques pour chaque gamme de masse

Chaque échantillon a été analysé sur deux zones. Le calcul du fractionnement isotopique est la moyenne des moyennes des fractionnements isotopiques obtenus sur chaque zone analysée. Les barres d'erreurs sont définies en faisant l'écart-types obtenu sur la totalité des zones analysées.

III.3.2 Sulfures d'argent formés à différentes températures par voie gazeuse et voie aqueuse : analyses par spectroscopie XPS et spectrométrie ToF-SIMS

Les échantillons d'argent sulfurés à différentes températures ont été analysés par XPS afin de caractériser la surface et par ToF-SIMS afin d'avoir accès à la composition isotopique des sulfures d'argent formés.

III.3.2.1 Caractérisation de surface par spectroscopie XPS de sulfures d'argent formés à différentes températures par voie gazeuse

Les surfaces des sulfures d'argent obtenus par voie gazeuse sous 150 mbar H₂S à température ambiante pendant 43h, et à 150°C et 300°C pendant 3 min ont été caractérisées par XPS. Une analyse XPS a aussi été faite sur un échantillon d'argent pur afin de définir les paramètres de décomposition correspondants au pic associé à l'argent métallique.

Un spectre général a été enregistré sur le sulfure d'argent formé à température ambiante pendant 43h (Figure III-41). Les spectres généraux obtenus sur les sulfures d'argent formés à 150°C et 300°C pendant 3 min sont similaires. Nous pouvons identifier les niveaux de cœur suivants : C 1s, O 1s, S 2p, Ag 3d et les raies Auger Ag MN1.

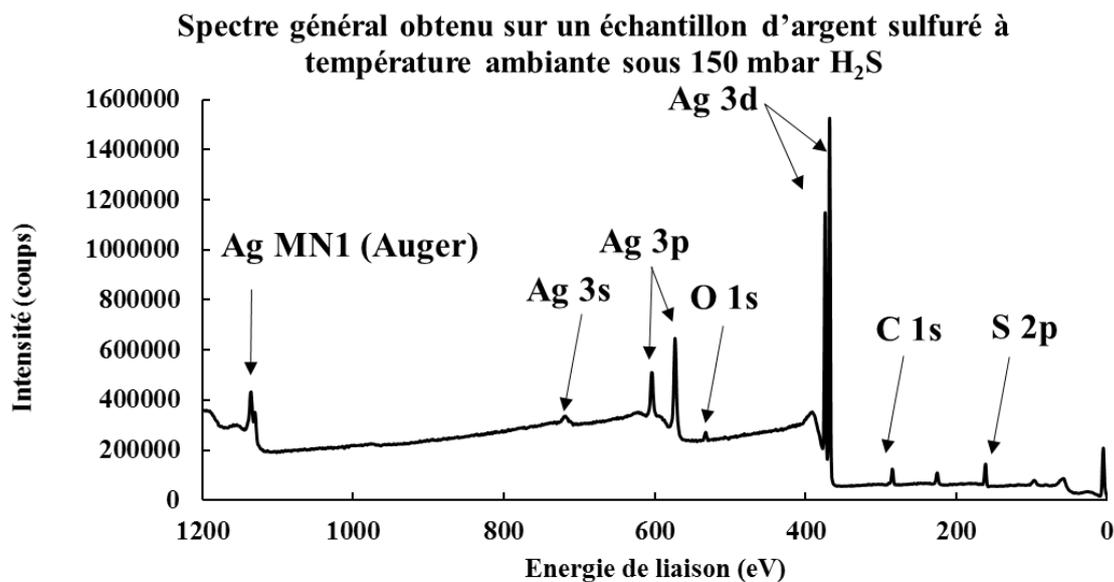


Figure III-41: Spectre général obtenu sur un échantillon d'argent sulfuré à température ambiante pendant 43h sous 150 mbar H₂S

Différents niveaux de cœur ont été analysés à haute énergie tels que les niveaux de cœur C 1s, O 1s et S 2p. Toutes les positions énergétiques ont été calibrées par rapport au niveau de cœur C 1s à 285 eV. Les paramètres de décomposition utilisés pour chaque niveau de cœur sont décrits en Annexes – Paramètres de décomposition – XPS.

❖ Niveau de cœur C 1s

Le niveau de cœur C 1s présente trois composantes obtenues sur chaque échantillon : une composante calibrée à 285 eV correspondant aux liaisons C-C et C-H. La seconde comprise entre 286,5 et 286,7 eV correspond aux liaisons C-O (**violet**), et la dernière composante à 289,2 eV correspond aux liaisons O-C=O (**bleu**). Les composés sont associés à de la contamination carbonée comme expliqué dans le **Chapitre 2 – Partie 2**, d'après les données de Beamson (Beamson, 1992) (Tableau III-6).

Groupe fonctionnel	Energie de liaison (eV)	Groupe fonctionnel	Energie de liaison (eV)
<u>C</u> ₂ -O	286,55	C ₂ - <u>O</u>	532,89
O- <u>C</u> ₃ -O	287,90	O - C ₃ - <u>O</u>	533,15
<u>C</u> ₃ =O	287,93	C ₃ = <u>O</u>	532,33
O- <u>C</u> ₄ =O	289,26	O- C ₄ = <u>O</u>	532,21

Tableau III-16: Energies de liaison du carbone et de l'oxygène associées aux groupes fonctionnels: C-O, O-C-O, C=O et O-C=O.

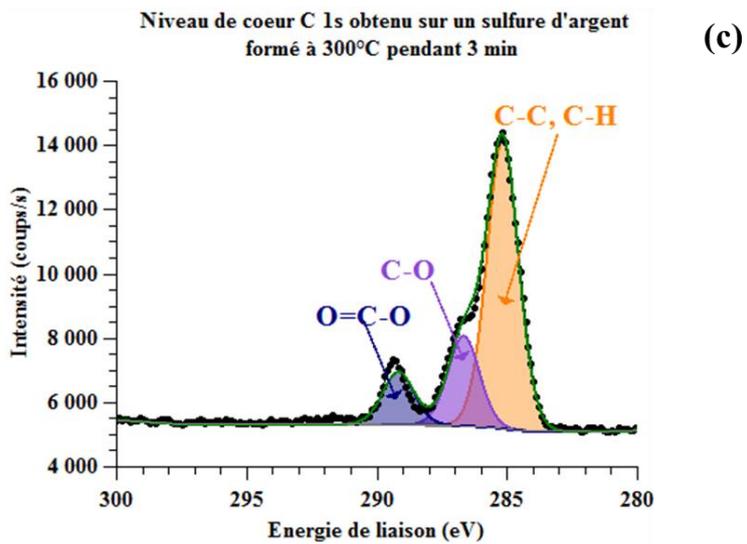
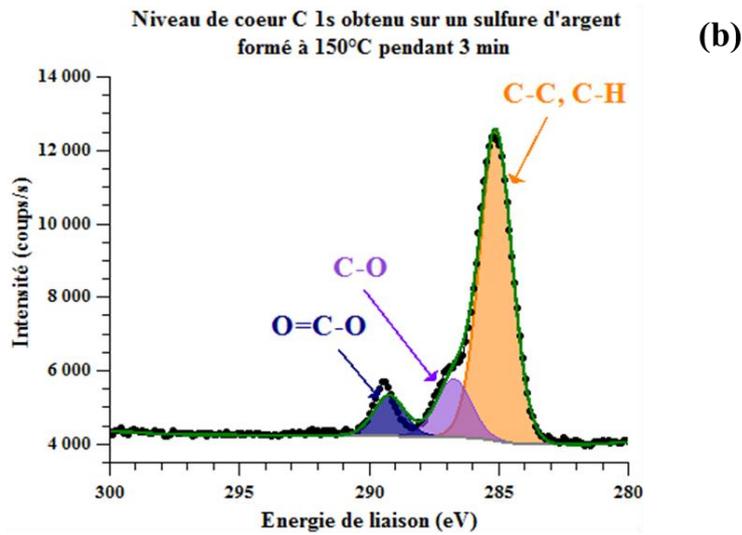
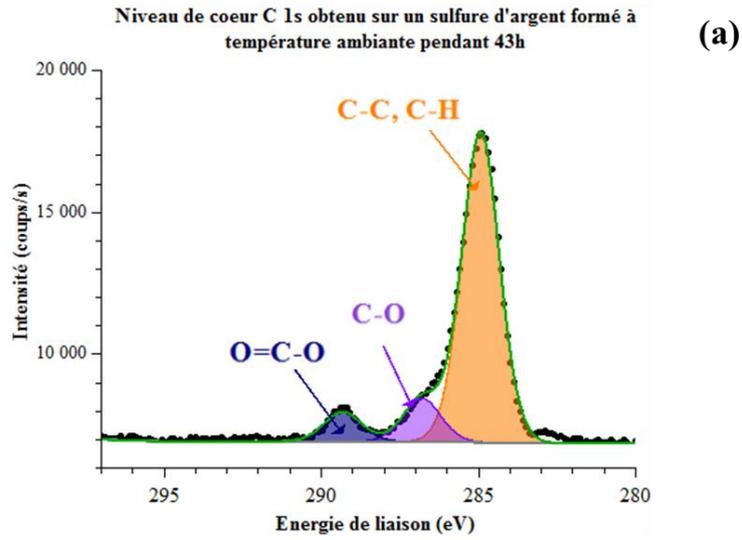


Figure III-42: Spectres du niveau de cœur C 1s obtenu sur des sulfures d'argent formés sous 150 mbar H₂S : (a) à température ambiante pendant 43h, (b) à 150°C pendant 3 min, (c) à 300°C pendant 3 min

❖ Niveau de cœur O 1s

Le niveau de cœur O 1s (Figure III-43) se décompose en deux composantes : la première comprise entre 532,2 et 532,4 eV (**violet hachuré**, **hachuré turquoise**) relative aux espèces hydroxylées et/ou aux contaminations carbonées de surface (C-O et un oxygène de O-C=O) et la seconde composante comprise entre 533,8 et 534 eV correspond à l'eau adsorbée et/ou à de la contamination de surface (O-C=O) (**rose**).

Notons l'absence de composante à 530,2 eV, ce qui indique qu'on ne détecte pas d'argent oxydé en surface. De plus, si l'on estime comme dans le chapitre précédent (**Chapitre 2 – Partie 2**) la quantité d'oxygène liée à la contamination carbonée à partir des pics C-O, C=O du carbone, on montre que la totalité de la composante à 532,2 - 532,4 eV est associée à de la contamination carbonée et sulfatée pour le sulfure d'argent formé à 150°C. Il n'y a donc pas d'oxyde/hydroxyde d'argent en surface.

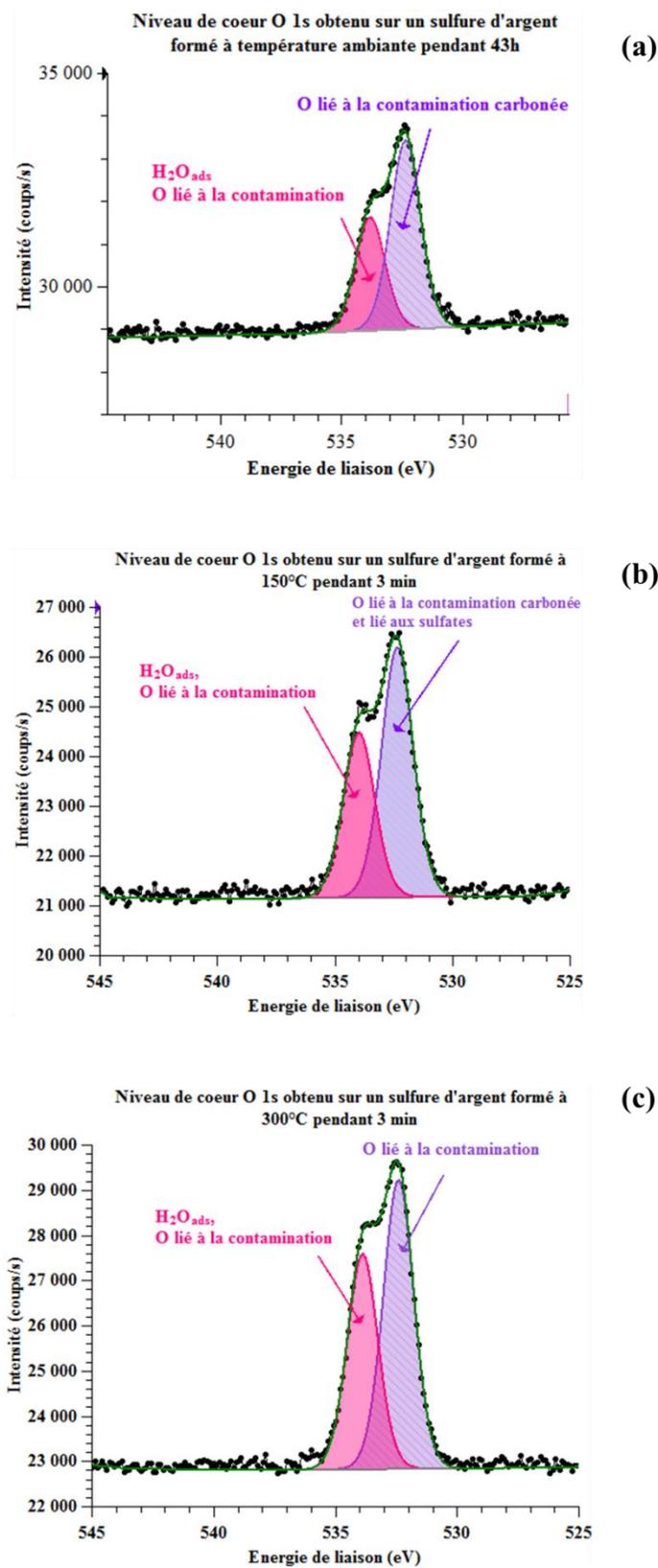
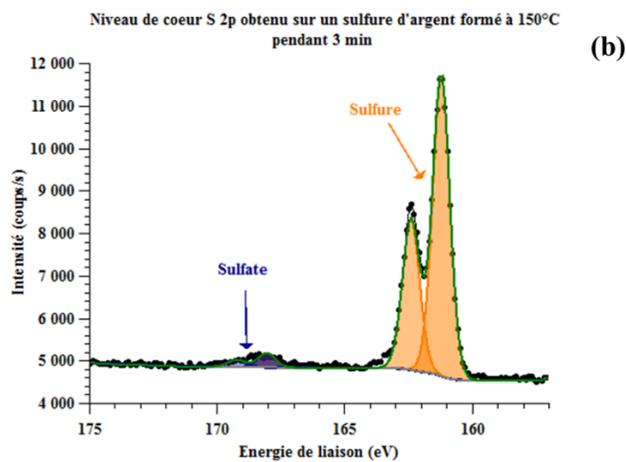
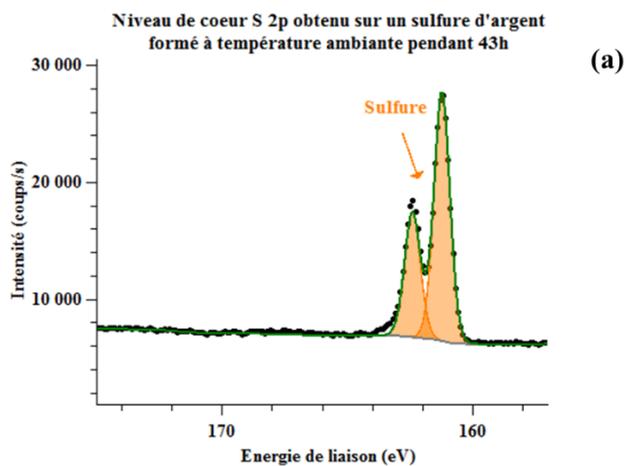


Figure III-43: Spectres du niveau de cœur O 1s obtenu sur les sulfures d'argent formés sous 150 mbar H_2S : (a) à température ambiante pendant 43h, (b) à 150°C pendant 3 min, (c) à 300°C pendant 3 min

❖ Niveau de cœur S 2p

Le niveau de cœur S 2p nous informe sur la présence de sulfures sur la surface analysée. Pour chaque échantillon, le niveau de cœur S 2p a été analysé. Les figures suivantes présentent les niveaux de cœur S 2p obtenus sur les sulfures d'argent formés à différentes températures (Figure III-44).



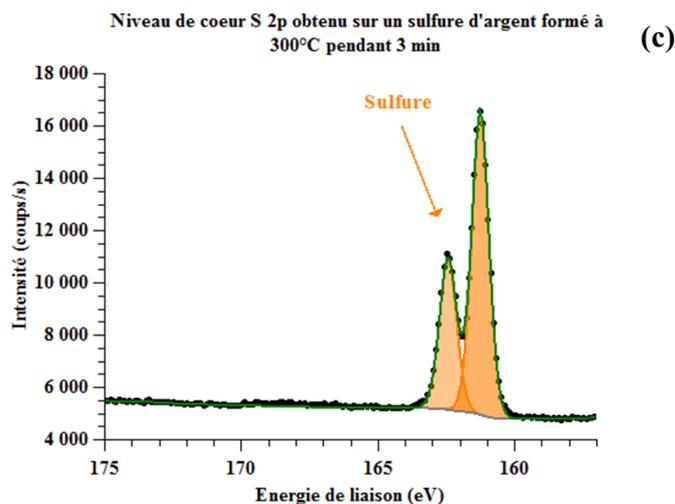


Figure III-44: Niveau de cœur S 2p obtenu sur : (a) un sulfure d'argent formé à température ambiante pendant 43h, (b) à 150°C pendant 3 min, (c) à 300°C pendant 3 min sous 150 mbar H₂S

Les positions énergétiques sont relatives à des sulfures (**orange**). Sur le sulfure d'argent formé à 150°C pendant 3 min, on détecte la présence de sulfate (**bleu**) en très faible quantité, qui est associée à de la contamination de surface. D'après la littérature (Buckley et al., 1989; Kaushik, 1991; Kim, n.d.; Li, 2012; Limam, 2016; Limam et al., 2018c, 2018b; Moulder and Chastain, 1992; Scaini et al., 1995), les positions énergétiques obtenues sur les sulfures d'argent formés à différentes températures sont en accord avec les positions énergétiques retrouvées sur un sulfure d'argent Ag₂S. Cela nous confirme bien la présence de sulfures d'argent sur les échantillons d'argent sulfurés à différentes températures.

❖ Niveau de cœur Ag 3d

La figure suivante présente les spectres du niveau de cœur Ag 3d pour un échantillon d'argent métallique et des échantillons d'argent sulfurés à différentes températures. Deux pics à 368,1 eV, et 374,1 eV sont associés à Ag 3d_{5/2} et Ag 3d_{3/2}, respectivement. La position en énergie des pics est la même pour l'argent métallique et pour l'argent à l'état sulfuré (Figure III-45) (cf. **Partie 1 – Chapitre 3**). Il est donc difficile d'évaluer l'état de surface (sulfuré ou oxydé) à partir de ce niveau de cœur. Les raies Auger présentent une meilleure sensibilité à l'environnement chimique. Nous utiliserons donc ces raies pour distinguer le sulfure d'argent de l'argent métallique.

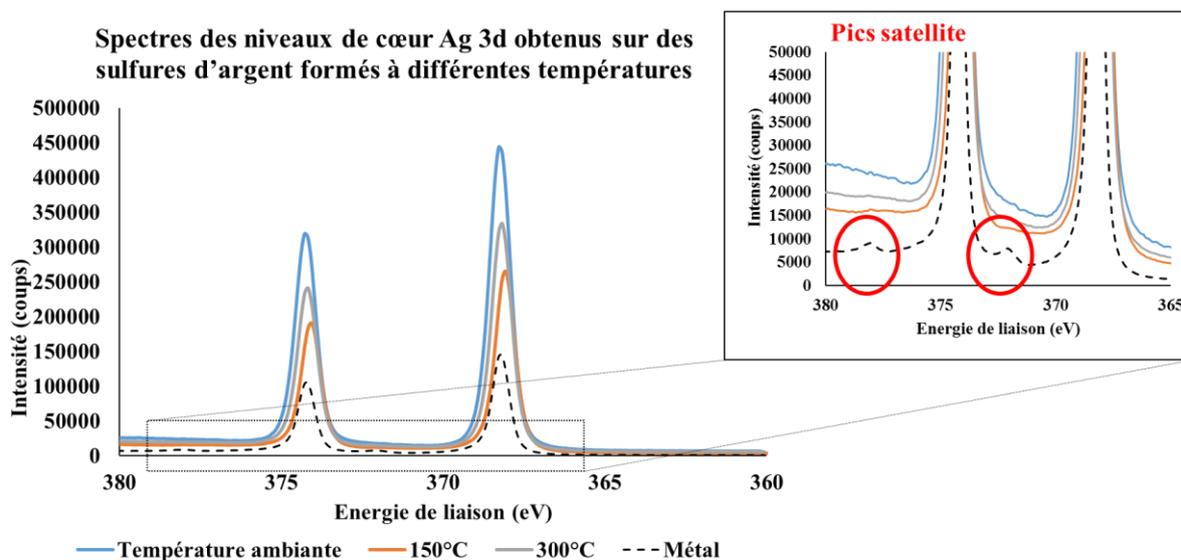


Figure III-45: Spectres du niveau de cœur Ag 3d obtenu sur les différents échantillons : argent métallique (**tirets noir**) et argent sulfuré sous 150 mbar H₂S à température ambiante pendant 43h (**bleu**), à 150°C (**orange**) et à 300°C (**gris**) pendant 3 min

Nous avons calculé les rapports atomiques Ag/S à partir des aires des pics relatifs aux niveaux de cœur Ag 3d et S 2p (Tableau III-17).

Temps d'exposition	Température	Rapport atomique Ag/S
Référence Ag ₂ S	-	2,2
43 h	Ambiante	2,4
3 min	150°C	3,7
3 min	300°C	3,2

Tableau III-17: Rapports atomiques Ag/S obtenus sur les sulfures d'argent formés à différentes températures : ambiante (43h), à 150°C et 300°C (3 min)

Le rapport atomique mesuré Ag/S n'est pas de 2 (Ag₂S). Ceci peut être expliqué par le fait que la couche de sulfure d'argent n'est pas homogène en épaisseur, laissant en surface des zones d'argent avec une faible épaisseur d'Ag₂S où le signal de l'argent métallique est détecté. Cette explication est en accord avec les mesures par profilométrie ToF-SIMS montrant des interfaces qui ne sont pas nettes.

❖ Raies Auger Ag MN1

Les raies Auger n'ont pas les mêmes formes et les mêmes énergies cinétiques selon l'état d'oxydation de l'argent comme vu précédemment à la **partie 1 du chapitre 3**.

La Figure III-46 présente les spectres Auger obtenus sur les différents échantillons d'argent sulfuré à température ambiante (**bleu**), à 150°C (**orange**) et 300°C (**gris**).

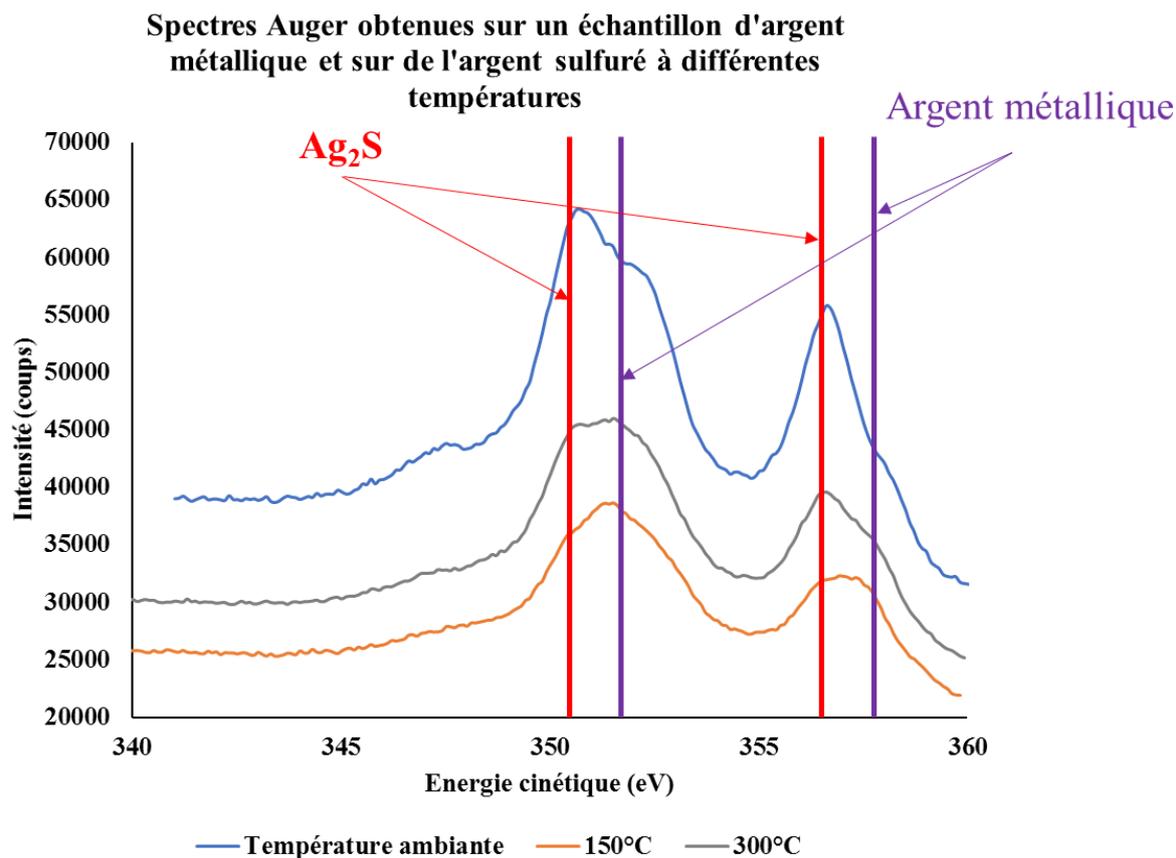


Figure III-46: Spectres des raies Auger de l'argent sulfuré à différentes températures

Les pics XPS Ag 3d ayant la même position en énergie pour l'argent métallique et pour l'argent sulfuré, nous avons utilisé les raies Auger pour différencier les environnements chimiques. Pour cela, nous avons recombinaé les spectres expérimentaux grâce au logiciel CasaXPS avec comme références : un spectre d'argent métallique et un spectre d'Ag₂S.

Les spectres de référence ont d'abord été traités indépendamment des autres. Un fond continu du type Shirley a été soustrait aux spectres. Ensuite, en gardant la même gamme énergétique

pour la région à recomposer, nous avons utilisé les spectres de référence comme deux composantes à appliquer au spectre « expérimental ». Nous pouvons en déduire les pourcentages d'argent métallique et de sulfures d'argent obtenus dans les spectres des sulfures d'argent formés, à température ambiante, à 150°C et à 300°C. Les figures suivantes illustrent la décomposition faite grâce aux deux composantes : argent métallique et argent sulfuré Ag_2S .

Pour le sulfure d'argent formé à température ambiante, les pourcentages sont % (Ag_2S) (**bleu**) = 100 %. Pour le sulfure d'argent formé à 150°C, les pourcentages sont % (Ag métallique) (**noir pointillé**) = 41% et % (Ag_2S) (**orange**) = 59 %. Pour le sulfure d'argent formé à 300°C, les pourcentages sont % (Ag métallique) (**noir pointillé**) = 24% et % (Ag_2S) (**gris**) = 76%.

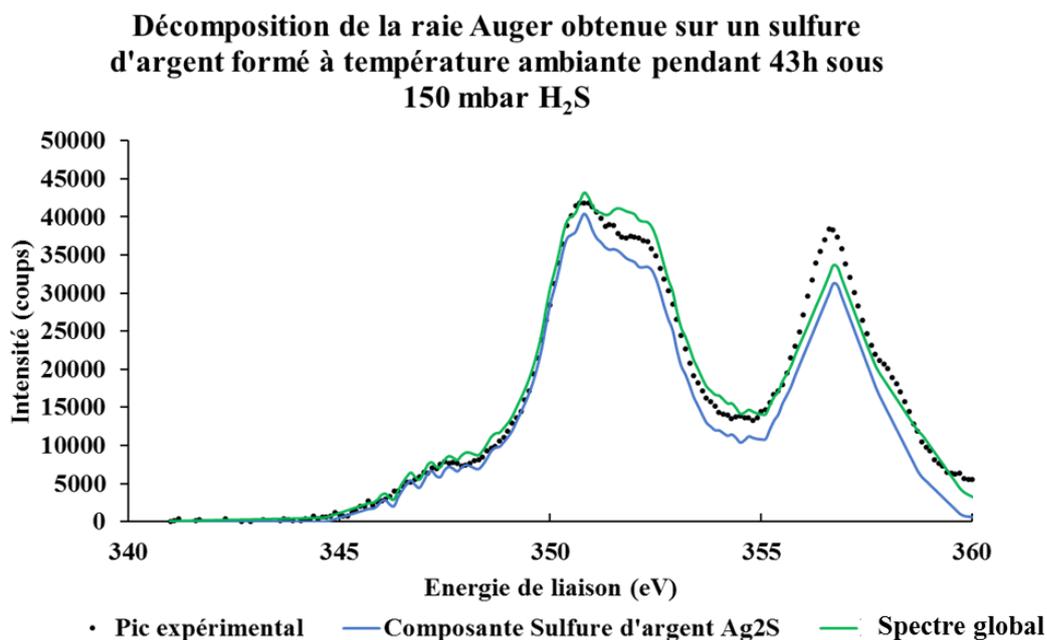


Figure III-47: Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à température ambiante avec deux composantes: argent métallique (**noir pointillé**) et Ag_2S (**bleu**)

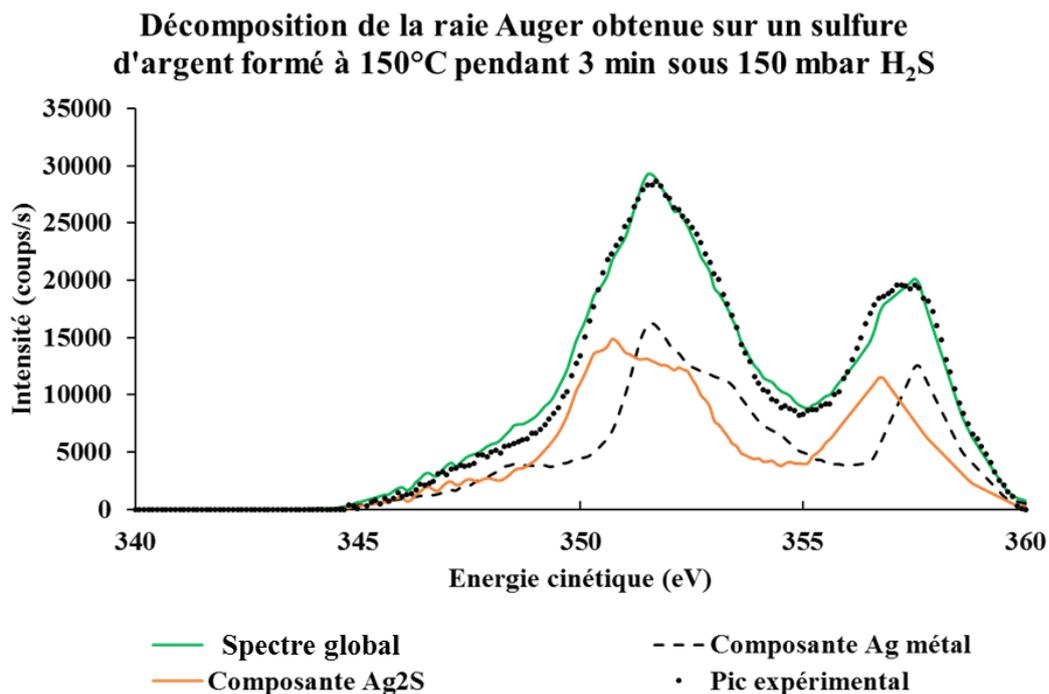


Figure III-48: Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C avec deux composantes: argent métallique (**noir pointillé**) et Ag₂S (**orange**)

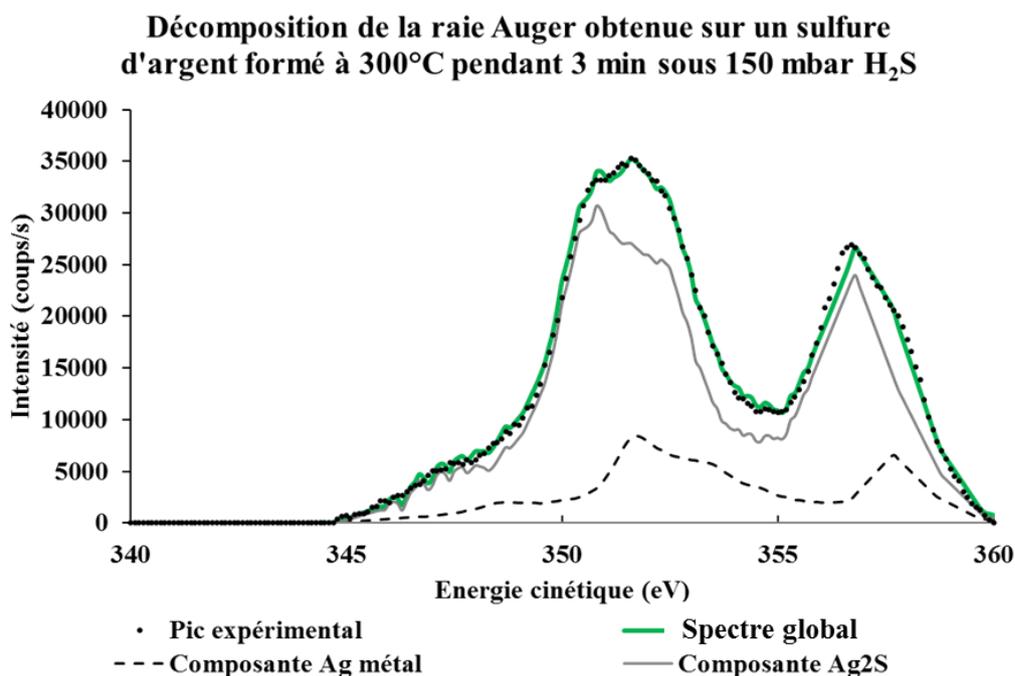


Figure III-49: Décomposition des spectres Auger du sulfure d'argent formé à 300°C avec deux composantes: argent métallique (**noir pointillé**) et Ag₂S (**gris**)

La décomposition des spectres Auger met en évidence la présence d'argent métallique sur les sulfures d'argent formés à 150°C et 300°C après 3 min de sulfuration sous 150 mbar H₂S. Il y aurait donc des zones dont l'épaisseur du sulfure d'argent serait inférieure à 10 nm. Le rapport d'aires des pics Ag(métal)/Ag₂S est supérieur pour le sulfure d'argent formé à 150°C, ce qui signifie que la proportion de zones d'épaisseurs supérieures à 10 nm est plus importante à 300°C qu'à 150°C.

Comme précédemment (**Partie 1 – Chapitre 3**), les profils d'abrasion ToF-SIMS ont montré qu'en profondeur la composition du sulfure d'argent est homogène. Il est donc possible d'appliquer les pourcentages relatifs au sulfure d'argent et à l'argent métallique sur le pic Ag 3d. En enlevant la contribution de l'argent métallique dans le calcul des rapports atomiques Ag/S, la stœchiométrie du sulfure analysé est de type Ag₂S, avec des rapports atomiques Ag/S de 2.

III.3.2.2 Analyses isotopiques par spectrométrie ToF-SIMS

Comme nous l'avons vu précédemment, les données ToF-SIMS nous permettent, après décomposition, d'accéder à la composition isotopique de surface des sulfures d'argent formés à différentes températures de sulfuration : température ambiante pendant 43h, 150°C et 300°C pendant 3 min en phase gazeuse, et à température ambiante et à 70°C pendant 10 min en phase aqueuse. En déterminant le fractionnement isotopique de surface pour des températures différentes de sulfuration, l'objectif était d'évaluer l'impact de la température sur les valeurs du fractionnement isotopique.

❖ Sulfure d'argent formé par voie gazeuse à différentes températures

- Cinétique de croissance d'une couche de sulfure d'argent en fonction de la température

Tout d'abord, des profils d'abrasion ont été enregistrés sur les 3 échantillons formés en phase gazeuse dans les conditions décrites en §III.3.1.3. Ces profils nous informent sur l'épaisseur de la couche de sulfure d'argent et sur la stratification de la couche. Les profils d'abrasion représentent l'intensité des éléments en fonction du temps d'abrasion. Grâce à des mesures par

profilométrie, nous sommes en mesure de corréler le temps d'abrasion à une profondeur (en déterminant une vitesse d'abrasion). La figure suivante (Figure III-50) présente les différents profils des éléments $^{16}\text{O}^-$, Ag^- , AgS^- , Ag_2^- , $^{32}\text{S}^-$ et $^{34}\text{S}^-$ obtenus sur les 3 échantillons en phase gazeuse : à température ambiante pendant 43h (trait plein fin), à 150°C (trait plein gras) et à 300°C pendant 3 min (trait pointillé). L'espèce Ag_2^- , caractéristique de l'argent métallique, est utilisée pour localiser la position de l'interface sulfure/métal. L'interface est positionnée lorsque l'intensité de l'ion Ag_2^- correspond à 80% du maximum d'intensité de cette espèce. Cette information est cruciale pour déterminer l'épaisseur de la couche de sulfure d'argent. L'interface n'étant pas abrupte, cela traduit une rugosité importante de la surface.

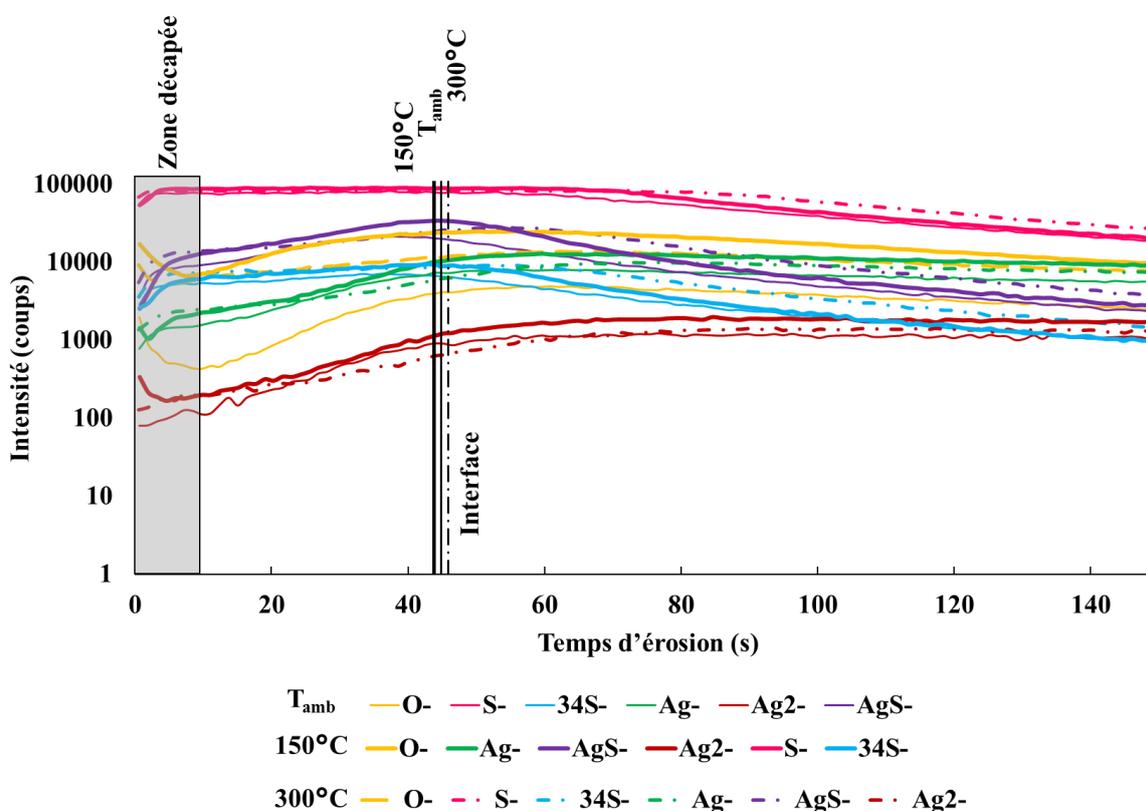


Figure III-50: Profils d'abrasion obtenus sur les sulfures d'argent formés sous 150 mbar H_2S à température ambiante pendant 43h sous 150 mbar H_2S , à 150°C et à 300°C pendant 3 min

La nature, la structure et la stratification de la couche peuvent être identifiées à partir de l'étude d'ions spécifiques. Les ions AgS^- et $^{34}\text{S}^-$ peuvent être utilisés pour caractériser la couche de sulfure d'argent. L'ion $^{16}\text{O}^-$ peut être utilisé pour caractériser les contaminations de surface et/ou une couche d'oxyde.

A température ambiante après 43h de sulfuration (trait fin), le signal de l'ion Ag_2^- atteint un maximum après 45s d'abrasion, correspondant à une épaisseur totale de couche de sulfure d'argent de 9 nm. Deux régions peuvent être identifiées, en commençant par une couche externe d'épaisseur d'environ 1 nm (0 à 8s d'abrasion) caractérisée par l'ion $^{16}O^-$ correspondant certainement à une couche de contamination (la difficulté d'oxydation de l'argent vient renforcer l'hypothèse de la présence d'une couche de contamination). Ensuite, la couche interne, de 8s à 45s, est caractérisée par un plateau des ions AgS^- et $^{34}S^-$, associés à la couche de sulfure d'argent. Ainsi, à température ambiante et après 43h de sulfuration, la couche de sulfure d'argent formée a une épaisseur d'environ 9 nm et est recouverte par une couche externe de contamination, de faible épaisseur.

Après 3 min à 150°C (trait plein gras), le signal de l'ion Ag_2^- atteint un maximum après 42s d'abrasion, correspondant à une épaisseur d'environ 8 nm. Durant les premières secondes, de 0 à 8s, le signal de l'ion $^{16}O^-$ caractérise une couche externe de contaminations. Ensuite, la couche interne, de 8 à 42s, est caractérisée par le plateau des signaux des ions AgS^- et $^{34}S^-$, et est associée à la couche de sulfure d'argent.

Après 3 min à 300°C, un profil similaire est retrouvé. A nouveau, de 0 à 8s, le signal de l'ion $^{16}O^-$ caractérise une couche de contamination en extrême surface, puis de 8s à 47s, les signaux des ions AgS^- et $^{34}S^-$ forment un plateau caractéristique de la couche de sulfure d'argent, correspondant à une épaisseur de 10 nm.

Les épaisseurs de sulfures d'argent obtenues sont rappelées dans le tableau suivant :

Température de sulfuration et temps d'exposition	Epaisseur de la couche de sulfure d'argent déterminée par profilométrie (nm)
Température ambiante ; 43h	9
150°C ; 3 min	8
300°C ; 3 min	10

Tableau III-18: Epaisseur de la couche de sulfure d'argent déterminée par profilométrie sur les échantillons sulfurés à température ambiante pendant 43h, à 150°C et à 300°C pendant 3 min sous 150 mbar H_2S

Sous 150 mbar H₂S, à température ambiante, la sulfuration étant lente, il est nécessaire d'attendre un certain temps pour que la couche de sulfure d'argent se forme, alors qu'à plus hautes températures (150°C et 300°C), les cinétiques de réaction sont plus rapides et la formation de la couche de sulfure d'argent est observée sur des temps courts d'exposition (3 min).

- Fractionnement isotopique obtenu en extrême surface en fonction de la température de sulfuration

Les fractionnements isotopiques ont été déterminés à partir d'images chimiques 2D de la surface obtenues par ToF-SIMS. Afin d'éliminer la contamination de surface des échantillons, chaque échantillon de sulfure d'argent est décapé durant 10s à l'aide du canon d'abrasion Cs⁺ du spectromètre. Cette étape permet de supprimer la couche de contamination.

Les figures suivantes (Figure III-51a, Figure III-52a, Figure III-53a, Figure III-54a, Figure III-55a et Figure III-56a) correspondent aux spectres de masse bruts des signaux ³²S⁻ et ³⁴S⁻ obtenus sur les échantillons d'argent sulfurés sous 150 mbar H₂S à différentes températures : température ambiante pendant 43h, 150°C et 300°C pendant 3 min.

Les figures suivantes (Figure III-51b, Figure III-52b, Figure III-53b, Figure III-54b, Figure III-55b et Figure III-56b) présentent la décomposition des spectres de masse bruts et le spectre global obtenu.

De 31,95 à 32,02 uma, les seuls éléments considérés sont les espèces ³²S⁻ et le ¹⁶O₂⁻. Ils sont caractérisés par deux composantes : **orange** et **bleu**, et la reconstruction mathématique de ces deux composantes forme le spectre global (**vert**). Le spectre global obtenu sur chaque échantillon est en très bon accord avec le spectre expérimental. Cela valide donc les paramètres de décomposition utilisés.

Dans la gamme de masse du ³⁴S⁻, les éléments considérés sont les espèces ³⁴S⁻ (**violet**), ³³SH⁻ (**rose**) et H₂S⁻ (**turquoise**). La présence de ³³SH⁻ est validée par celle de ³²SH⁻ (dans la région 33 uma). Ces trois espèces sont associées à trois composantes et la courbe présentée (**vert**) est la somme de ces trois composantes. A nouveau, le spectre obtenu reproduit exactement le spectre expérimental.

Les formes mathématiques utilisées pour la décomposition des spectres de masse de chaque échantillon ont été référencées dans le tableau suivant :

Type d'échantillon formé par voie gazeuse	Forme mathématique utilisée
Sulfure d'argent formé à température ambiante	LA(9,1.7,80)
Sulfure d'argent formé à 150°C	LA(9,1.5,80)
Sulfure d'argent formé à 300°C	LA(9,1.6,80)

Tableau III-19: Forme mathématique utilisée sur les sulfures d'argent formés à différentes températures : ambiante, 150°C et 300°C.

La variation du paramètre β est essentiellement attribuée à des différences de réglage de l'analyseur à temps de vol du spectromètre.

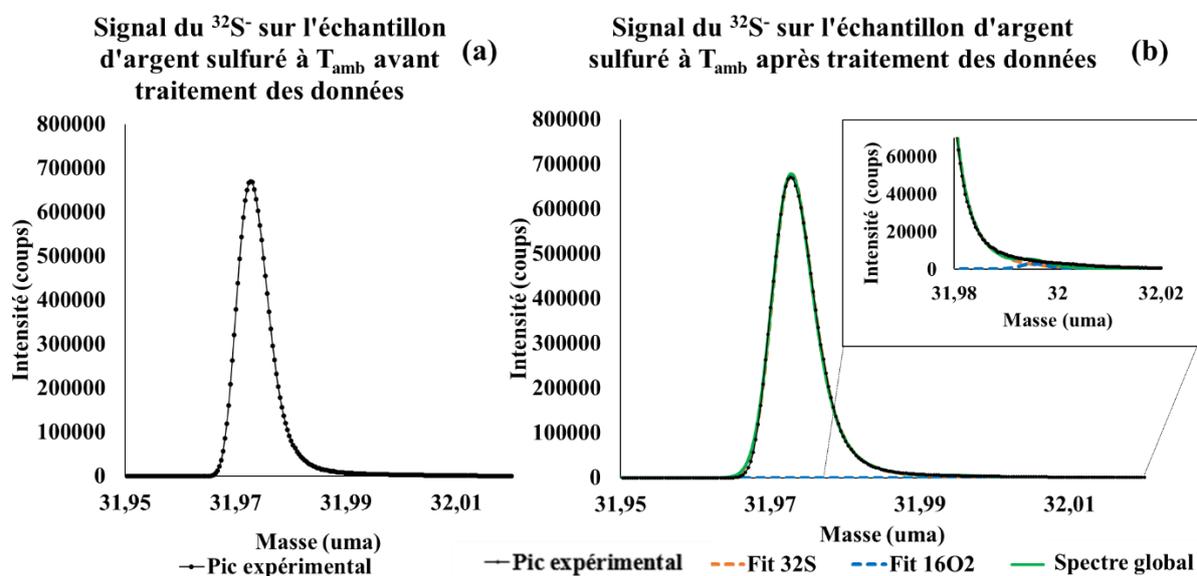


Figure III-51: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à température ambiante pendant 43h (a) avant et (b) après décomposition des données

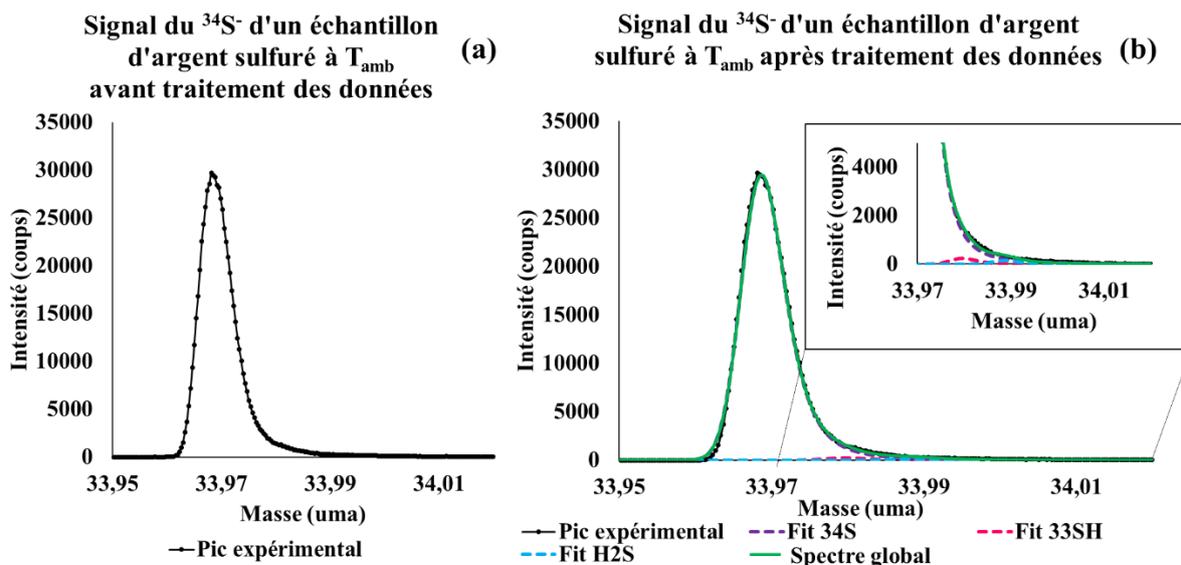


Figure III-52: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à température ambiante pendant 43h (a) avant et (b) après décomposition des données.

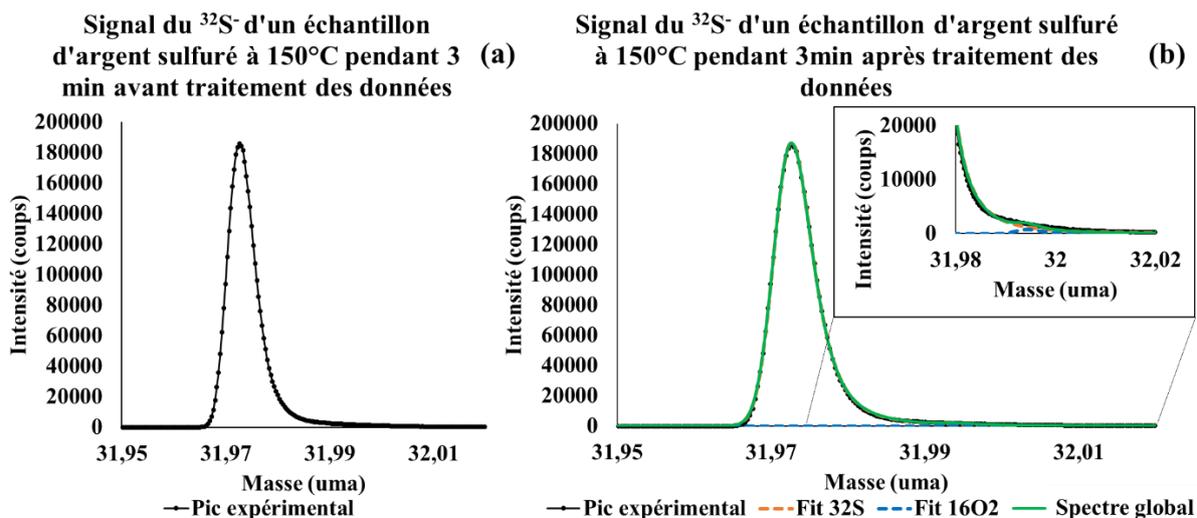


Figure III-53: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données

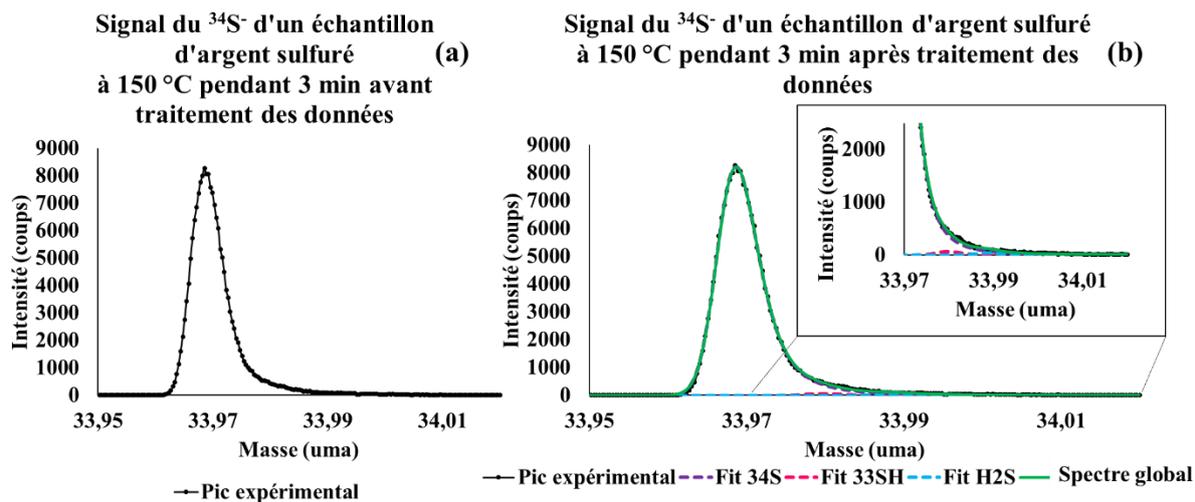


Figure III-54: Région spectrale du ^{34}S - d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données

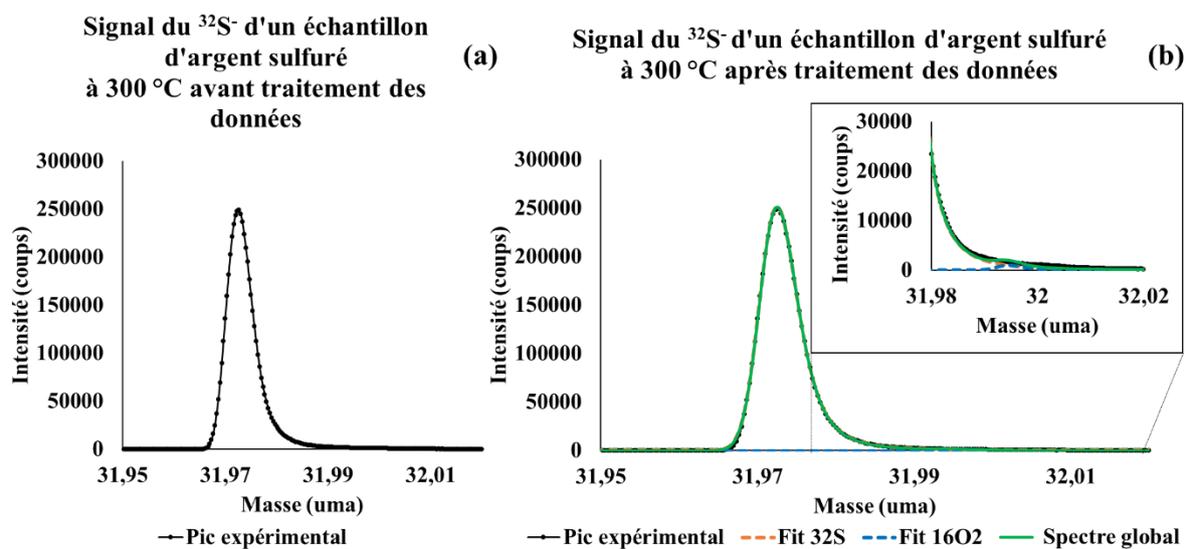


Figure III-55: Région spectrale du ^{32}S - d'un échantillon d'argent sulfuré à 300°C pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données

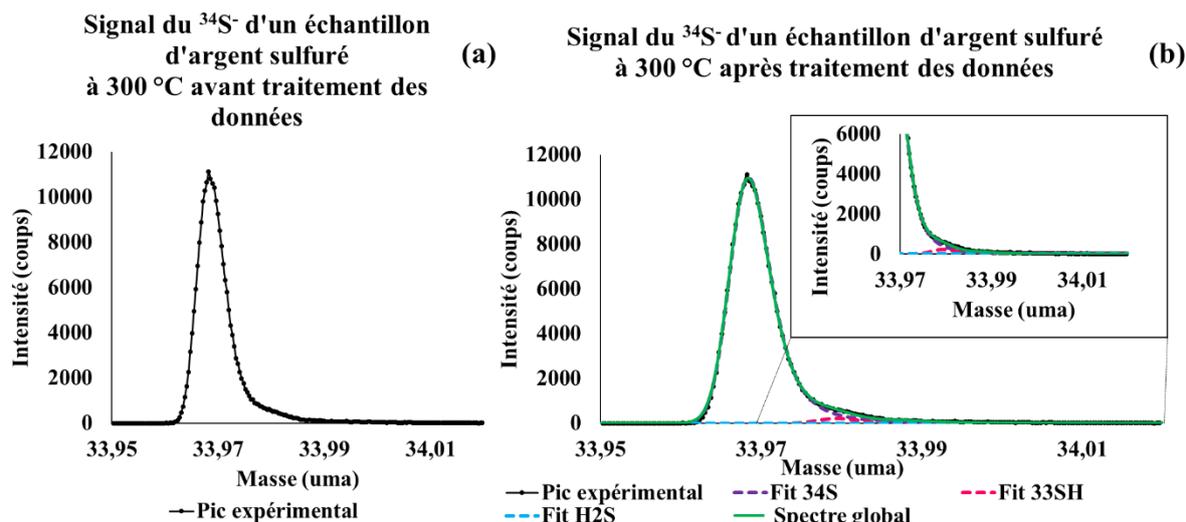


Figure III-56: Région spectrale du ^{34}S d'un échantillon d'argent sulfuré à 300°C pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données

Après traitement des données, il nous est possible de calculer précisément le fractionnement isotopique obtenu sur la surface de chaque échantillon. Les valeurs sont présentées dans le tableau suivant :

Type d'échantillon formé par voie gazeuse	Fractionnement isotopique \pm écart-type (%)
Sulfure d'argent formé à température ambiante	$19,70 \pm 6,10$
Sulfure d'argent formé à 150°C	$23,05 \pm 4,45$
Sulfure d'argent formé à 300°C	$-2,59 \pm 8,13$

Tableau III-20: Fractionnement isotopique mesuré sur les sulfures d'argent formés à différentes températures : ambiante, 150°C et 300°C .

La Figure III-57 présente les valeurs de fractionnement isotopique obtenues à chaque température. Après 43h de sulfuration à température ambiante et après 3 min de sulfuration à 150°C , les valeurs de fractionnement isotopique calculées en extrême surface sont proches de la valeur de fractionnement isotopique naturel du soufre. Après 3 min de sulfuration à 300°C , la valeur de fractionnement isotopique est nettement plus faible et traduit un enrichissement en ^{32}S .

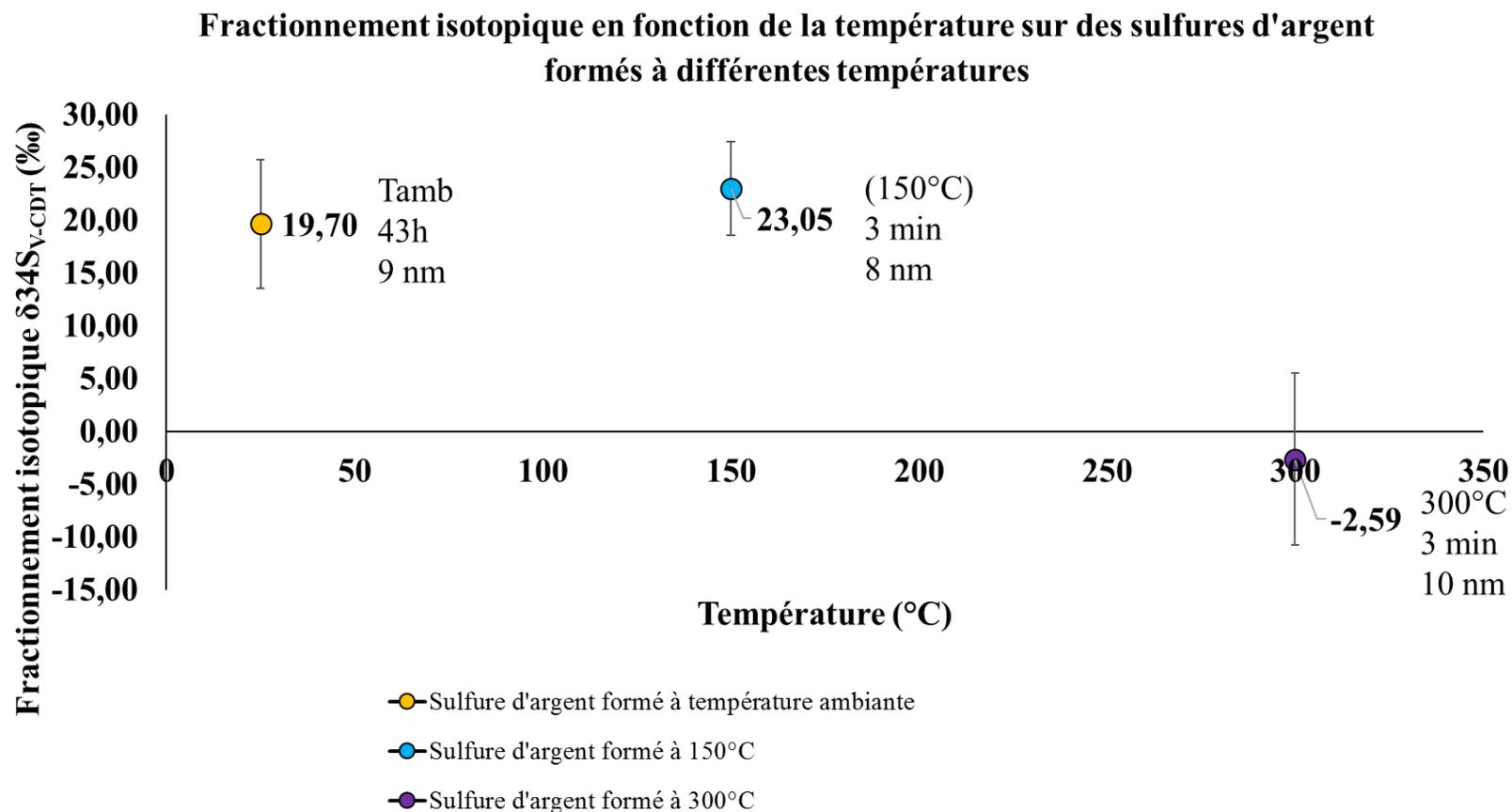


Figure III-57: Fractionnement isotopique obtenu sur les échantillons d'argent sulfurés sous 150 mbar d' H_2S en fonction de la température de sulfuration. La valeur de fractionnement isotopique obtenue à (150°C) est associée à la phase de purge formée à température ambiante et n'est donc pas représentative d'un fractionnement isotopique à 150°C.

La figure suivante (Figure III-58) schématise la zone analysée par ToF-SIMS en extrême surface (zone **rose**), l'épaisseur de la couche de sulfure et la valeur de fractionnement isotopique obtenue sur chaque zone analysée.

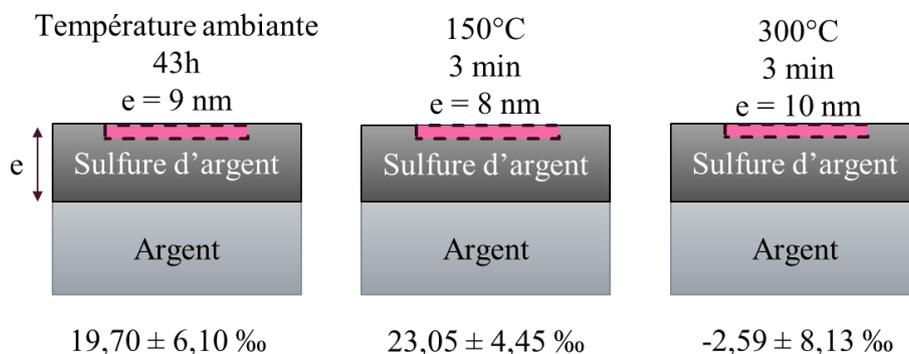


Figure III-58: Schéma des zones analysées par ToF-SIMS situées en extrême surface avec les valeurs de fractionnement isotopique obtenues sur chaque sulfure d'argent formé à différentes températures

A température ambiante, le fractionnement isotopique ne semble pas être impacté par la température et reste proche de l'abondance naturelle du soufre.

A 150°C pendant 3 min, comme vu précédemment, la phase de purge faite à température ambiante avec 1000 mbar de H₂S suffirait à engendrer la formation d'un sulfure d'argent d'épaisseur 8 nm. Durant la seconde phase de sulfuration à 150°C pendant 3 min, la surface métallique n'atteindrait pas la température de 150°C, et on n'observe ainsi pas de croissance de la couche de sulfure et donc pas de variation du fractionnement isotopique.

Par contre à 300°C, la surface de l'échantillon atteint plus rapidement des températures supérieures à 150°C. On a donc un redémarrage de la croissance de la couche de sulfure, à plus haute température. La valeur de fractionnement isotopique montre un enrichissement important en ³²S, confirmant donc ici l'impact de la température sur le fractionnement isotopique.

❖ Sulfure d'argent formé par voie aqueuse à différentes températures

Pour valider l'effet de la température, nous avons également analysé la surface de deux sulfures d'argent formés par voie aqueuse à température ambiante et à 70°C. L'analyse a été faite sur deux zones. Nous avons pu calculer le fractionnement isotopique sur les deux échantillons.

Les figures suivantes (Figure III-59, Figure III-60, Figure III-61 et Figure III-62) présentent la décomposition des spectres de masse bruts et le spectre global obtenu.

De 31,95 à 32,02 uma, les seuls éléments considérés sont les espèces $^{32}\text{S}^-$ et le $^{16}\text{O}_2^-$. Ils sont caractérisés par deux composantes : **orange** et **bleu**, et la somme de ces deux composantes forme le spectre global (**vert**). Le spectre global obtenu sur chaque échantillon suit parfaitement le spectre expérimental. Cela valide donc les paramètres de décomposition utilisés.

Dans la région spectrale du $^{34}\text{S}^-$, les éléments considérés sont les espèces $^{34}\text{S}^-$ (**violet**), $^{33}\text{SH}^-$ (**rose**) et H_2S^- (**turquoise**). La présence de $^{33}\text{SH}^-$ est validée par celle de $^{32}\text{SH}^-$ (dans la région 33 uma). Ces trois espèces sont associées à trois composantes et la courbe présentée (**vert**) est la somme de ces trois composantes. A nouveau, le spectre global obtenu reproduit exactement le spectre expérimental.

Les formes mathématiques utilisées pour décomposer les spectres de masse associés aux images 2D de la surface sont les suivantes :

Type d'échantillon formé par voie aqueuse	Forme mathématique utilisée
Sulfure d'argent formé à température ambiante	LA(9,1.6,80)
Sulfure d'argent formé à 70°C	LA(9,1.7,80)

Tableau III-21: Formes mathématiques utilisées pour la décomposition des spectres de masse provenant des sulfures d'argent formés par voie aqueuse à température ambiante et à 70°C

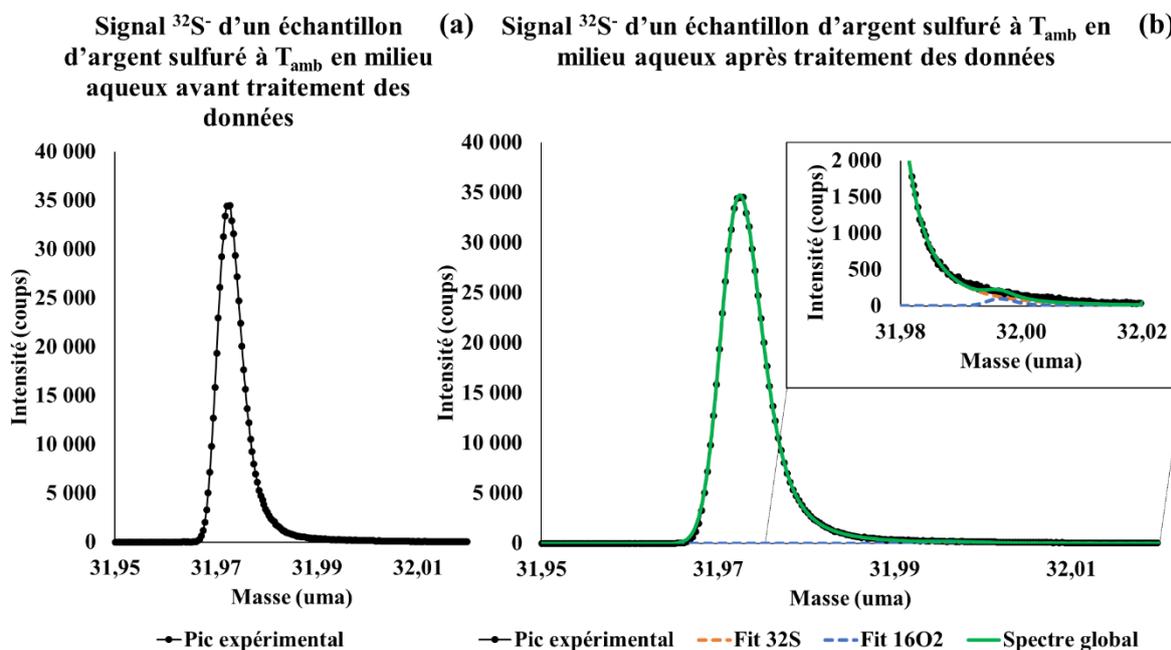


Figure III-59: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré par voie aqueuse à température ambiante pendant 10 min (a) avant et (b) après décomposition des données

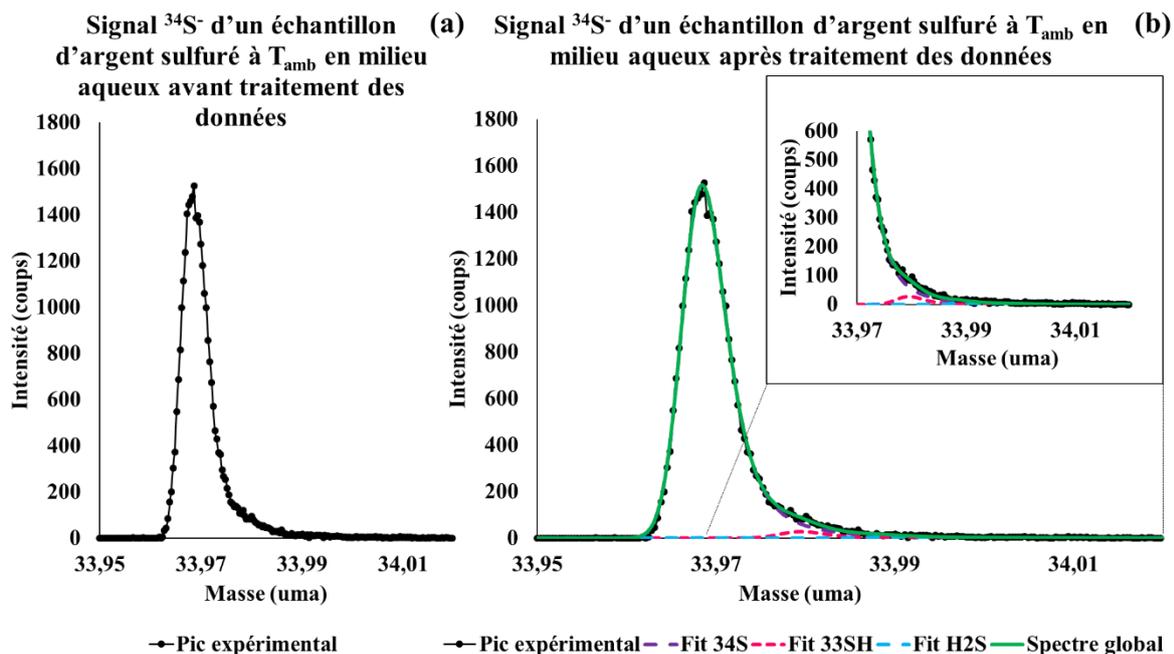


Figure III-60 : Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré par voie aqueuse à température ambiante pendant 10 min (a) avant et (b) après décomposition des données

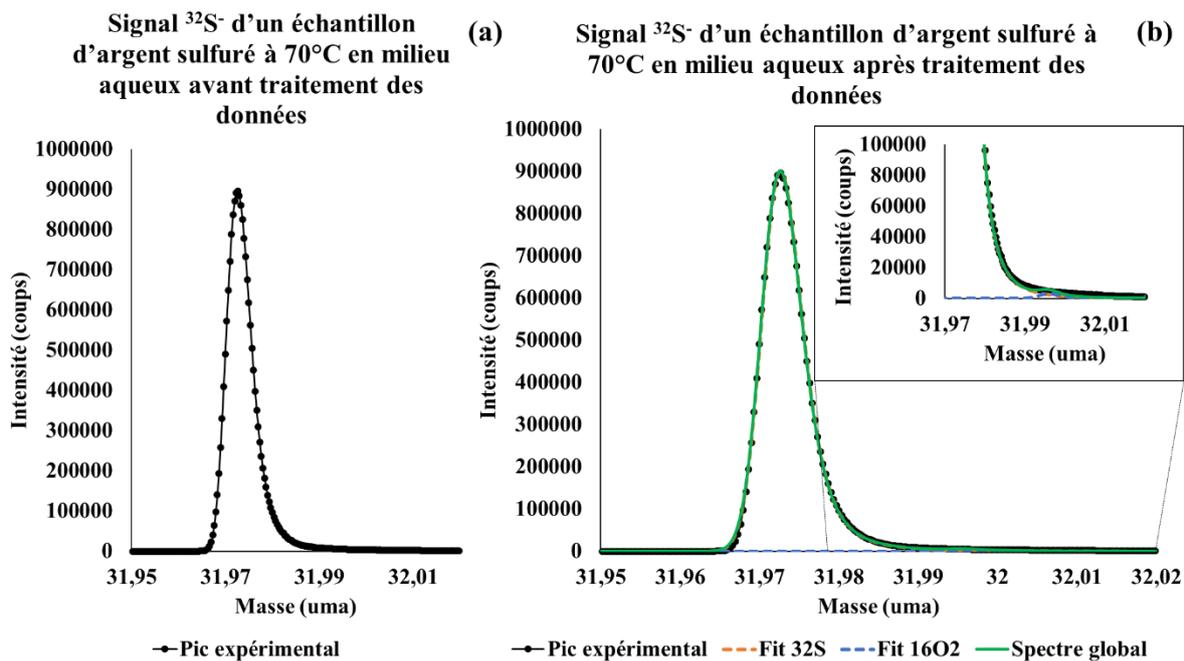


Figure III-61 : Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré par voie aqueuse à 70°C pendant 10 min (a) avant et (b) après décomposition des données

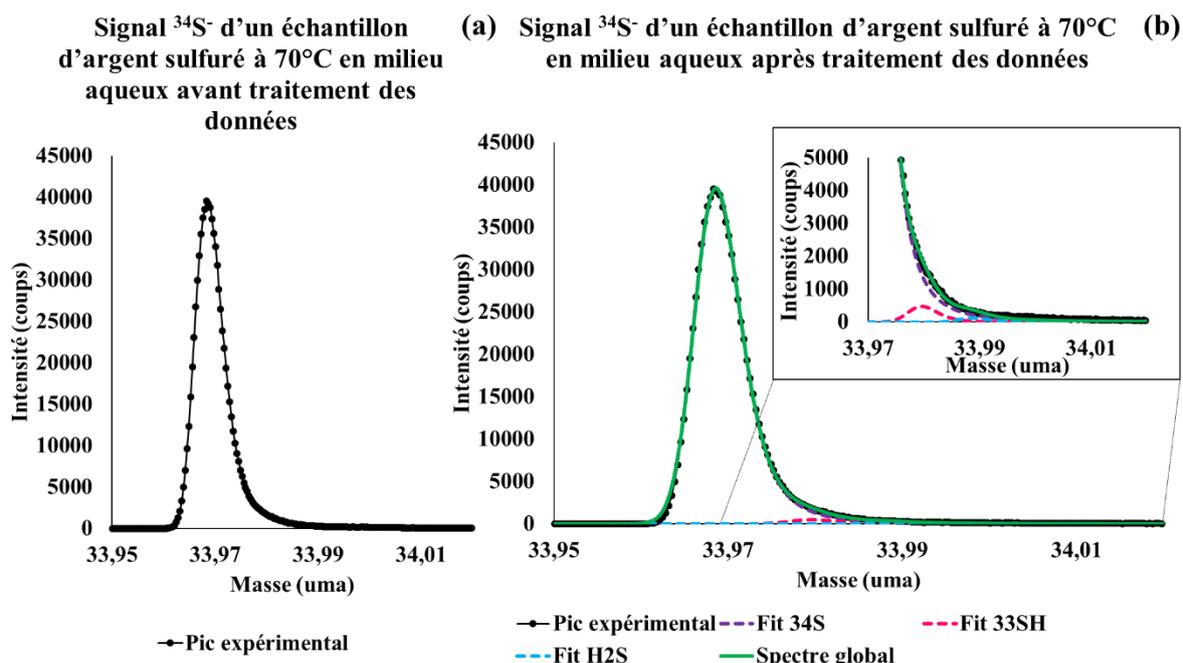


Figure III-62: Région spectrale du ^{34}S - d'un échantillon d'argent sulfuré par voie aqueuse à 70°C pendant 10 min (a) avant et (b) après décomposition des données

Les valeurs de fractionnement isotopique calculées sont présentées dans le tableau suivant :

Type d'échantillon formé par voie aqueuse	Fractionnement isotopique \pm écart-type (%)
Sulfure d'argent formé à température ambiante	$23,73 \pm 8,23$
Sulfure d'argent formé à 70°C	$10,97 \pm 7,77$

Tableau III-22: Fractionnement isotopique mesuré sur les sulfures d'argent formés par voie aqueuse à température ambiante et à 70°C

A nouveau, à température ambiante, la valeur de fractionnement isotopique observée est proche du fractionnement isotopique naturel.

Lorsque la solution atteint 70°C (contrôle par un thermomètre placé dans la cellule électrochimique), le substrat métallique en contact avec la solution a lui aussi une température proche de 70°C. Comme précédemment, par voie gazeuse, on favoriserait ainsi l'adsorption de l'isotope le plus léger ^{32}S sur la surface, avec, par conséquent, une diminution significative du fractionnement isotopique en extrême surface. A nouveau, on confirme ici l'impact de la température.

La figure suivante (Figure III-63) présente les valeurs de fractionnement isotopique obtenues sur chaque sulfure d'argent formé par voie aqueuse et par voie gazeuse.

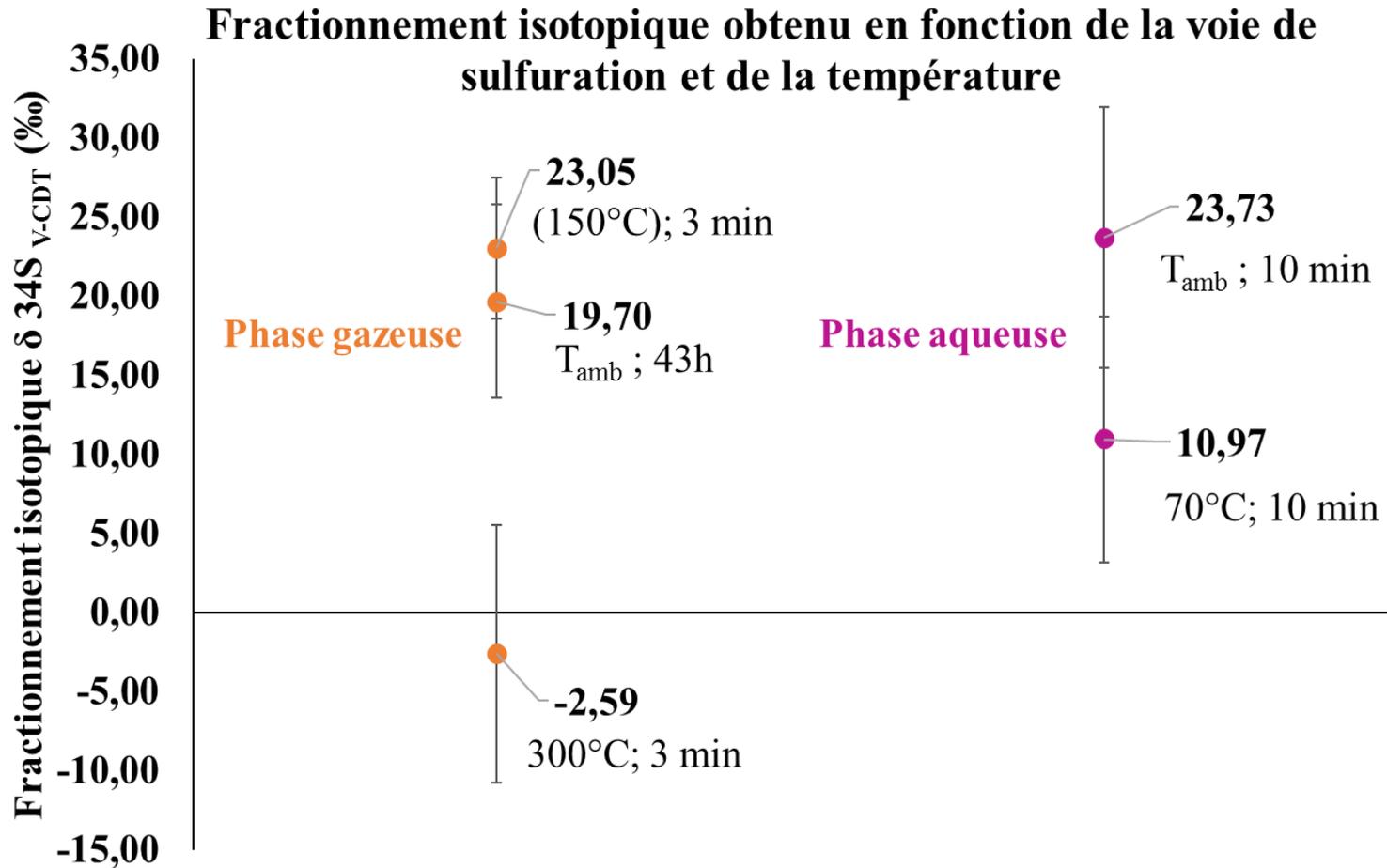


Figure III-63: Fractionnement isotopique obtenu en extrême surface en fonction de la voie de sulfuration (aqueuse ou gazeuse) et en fonction de la température. La valeur de fractionnement isotopique obtenue à (150°C) est attribuée à la phase de « purge » faite à température ambiante.

La différence entre les phases de sulfuration aqueuse et gazeuse est qu'il n'y a pas de phase de purge en milieu aqueux donc la croissance du sulfure d'argent n'est pas ralentie et l'absence de cette étape permettrait d'observer dès 70°C un enrichissement en ^{32}S .

Discussions et conclusions sur les analyses XPS et ToF-SIMS

Les analyses XPS montrent que, pour toutes les conditions expérimentales étudiées et sur tous les échantillons, le sulfure d'argent formé est Ag_2S . Ce sulfure recouvre la surface mais de façon non homogène en épaisseur, ce qui indique une croissance par îlots. Les profils d'abrasion obtenus par profilométrie ToF-SIMS mettent également en évidence une importante rugosité de surface. La présence de contamination organique a systématiquement été mise en évidence en extrême surface des échantillons. Avant chaque analyse par spectrométrie ToF-SIMS, la surface est nettoyée grâce à un léger décapage ionique à l'aide du canon d'abrasion Cs^+ afin d'éliminer la couche de contamination.

Le modèle suivant peut-être proposé :

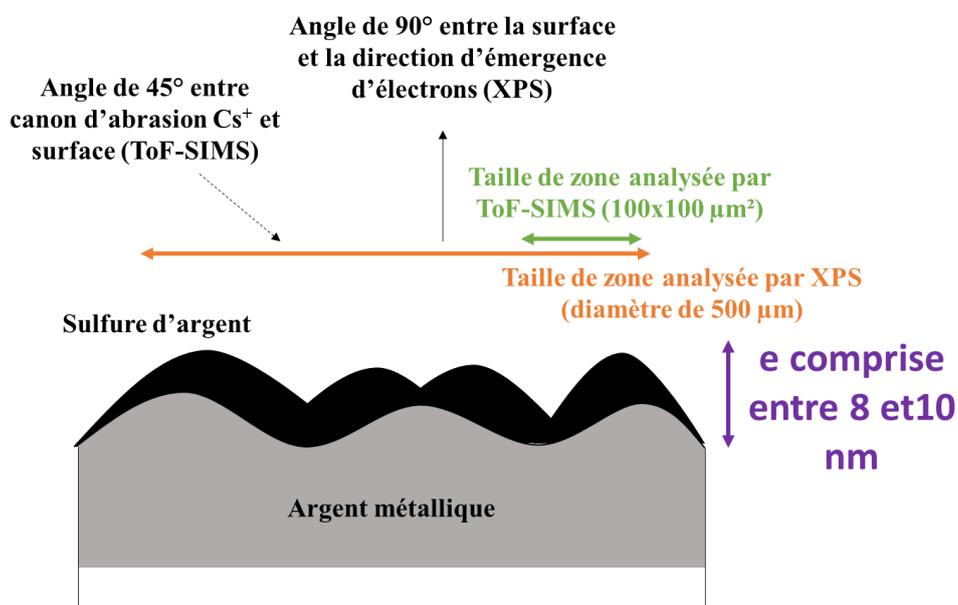


Figure III-64: Modèle en îlots d'une couche de sulfure d'argent sur un substrat d'argent métallique formée à température ambiante, 150°C et 300°C.

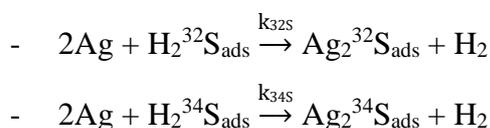
Sur chaque échantillon formé par voie gazeuse, la phase de purge sous 1000 mbar H_2S à température ambiante, précédant la phase de sulfuration contrôlée, a sulfuré le substrat d'argent métallique et une couche de sulfure d'argent est formée.

Le nombre d'atomes ou de molécules adsorbés sur une surface, en conditions gazeuses, est fonction de la masse de l'atome. La relation est rappelée ci-dessous :

$$n_s = s \frac{P}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \int_0^t dt \quad \text{Équation III-6}$$

Par conséquent, il y a bien un impact de la température sur la probabilité de collision. Néanmoins, l'impact est identique quel que soit l'isotope et ce n'est donc pas la raison de l'enrichissement en ^{32}S observé.

Les réactions d'adsorption qui se produisent peuvent s'écrire suivant :



D'après les travaux de Kwart (Kwart, 1982), il est possible d'écrire :

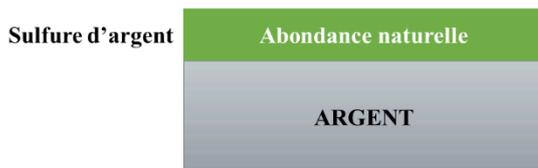
$$\frac{k_{32\text{S}}}{k_{34\text{S}}} = \frac{A_{32\text{S}}}{A_{34\text{S}}} e^{\left(\frac{-[\Delta E]_{34\text{S}}^{32\text{S}}}{RT}\right)}$$

Ainsi, par effet de température, les vitesses de réaction d'adsorption pourraient être différentes selon les deux isotopes, et donc plus la température augmente, plus la vitesse de réaction d'adsorption serait élevée pour l'isotope ^{32}S .

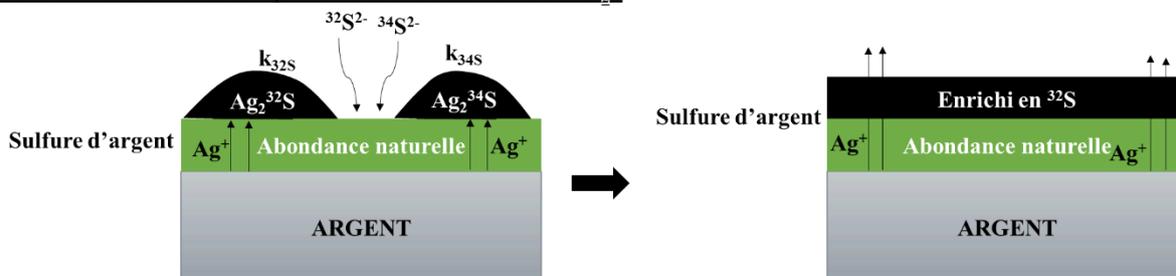
Par ailleurs, il n'y a pas de phase de purge en milieu aqueux, donc la cinétique de croissance de la couche n'est pas ralentie et cela permettrait de mettre en évidence l'effet de la température sur le fractionnement isotopique dès 70°C.

Pour résumer, nous pourrions schématiser le mécanisme en phase gazeuse de la manière suivante (la représentation d'une couche homogène pour le sulfure d'argent est pour simplifier la compréhension du mécanisme, en réalité, celle-ci est sous la forme d'ilots de sulfures d'argent) :

1. Phase de purge (1000 mbar H₂S à température ambiante)



2. Croissance de la couche à partir de 150°C sous 150 mbar H₂S

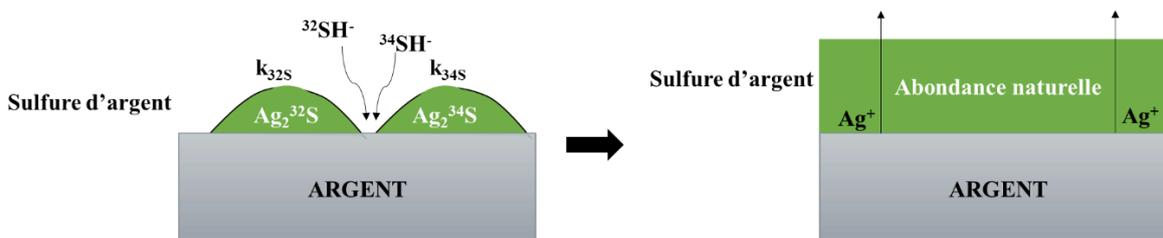


3. Echange isotopique

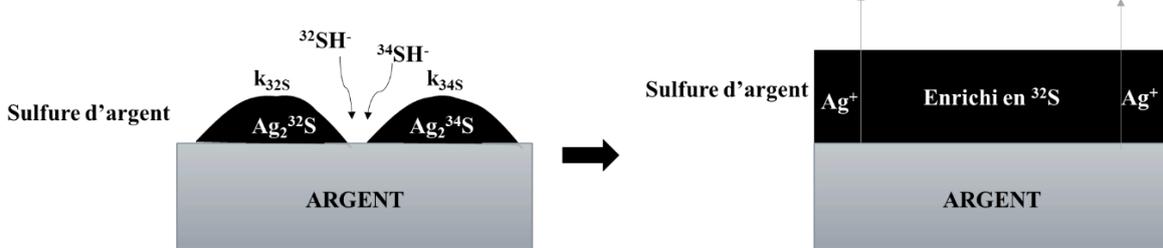


En milieu aqueux, le mécanisme proposé pourrait être le suivant :

Croissance de la couche à température ambiante



Croissance de la couche à 70°C



Conclusions

L'objectif de la première partie était d'étudier l'effet du temps de sulfuration sur le fractionnement isotopique des sulfures d'argent formés à 150°C sous 150 mbar H₂S, ainsi que l'évolution du fractionnement isotopique en profondeur au sein d'une couche de sulfure d'argent.

Des substrats d'argent pur métalliques polis miroir ont été sulfurés pendant des temps de sulfuration allant de 3 à 300 min à 150°C sous 150 mbar H₂S. Les sulfures ainsi formés recouvrent la totalité de la surface avec des épaisseurs inhomogènes traduisant une croissance par îlots. Les épaisseurs sont comprises entre 8 et 20 nm.

Les images 2D faites par ToF-SIMS en extrême surface et en profondeur nous ont permis de calculer le fractionnement isotopique en extrême surface en fonction du temps d'exposition au H₂S et pour différentes profondeurs sur un sulfure d'argent formé après 300 min de sulfuration à 150°C sous 150 mbar H₂S.

Les résultats indiquent que la phase de purge faite avec H₂S à température ambiante lors de la préparation des échantillons a engendré une couche de sulfure d'argent ayant le fractionnement isotopique naturel du soufre (i.e. 23,26 ‰). Lors de la sulfuration contrôlée ultérieure (150 mbar H₂S, 150°C), la couche formée lors de la phase de purge bloque la sulfuration de la seconde phase pendant plusieurs minutes. Ainsi, la valeur de fractionnement isotopique observée après 3 min reste proche de celle résultant de la sulfuration à température ambiante (23,05 ± 4,45 ‰). A partir de 15 min de sulfuration, la température de l'échantillon ayant atteint la température de consigne (soit 150°C), les conditions de sulfuration permettent à nouveau la croissance de la couche de sulfure. La valeur du fractionnement isotopique diminue alors significativement (10,26 ± 7,32 ‰, 11,81 ± 10,08 ‰, 11,23 ± 9,45 ‰ et 9,76 ± 9,58 ‰ après 15, 30, 60 et 300 min de sulfuration respectivement) marquant l'impact de la température.

L'analyse en profondeur a permis de mettre en évidence l'inhomogénéité du fractionnement isotopique au sein de la couche. En effet, la première couche formée durant la phase de purge, détient le fractionnement isotopique naturel du soufre, ensuite, la croissance de la couche de sulfure à faible pression (150 mbar) et à 150°C entraîne une diminution du fractionnement isotopique (9,76 ± 9,58 ‰) du fait d'un enrichissement en ³²S de la couche externe du sulfure. Lorsque le fractionnement isotopique est mesuré à l'intérieur de la couche (24,43 ± 9,68 ‰ et

$27,35 \pm 9,23$ ‰ à 5 et 7 nm respectivement), on retrouve des valeurs proches du fractionnement isotopique naturel, c'est-à-dire proches de celles mesurées en extrême surface de la couche de sulfure formée durant la phase de purge du bâti de sulfuration. L'homogénéisation du fractionnement isotopique dans la couche est le résultat d'un échange isotopique entre la couche initialement formée (où $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ est égal au fractionnement isotopique naturel) et les couches externes enrichies en ^{32}S .

Dans la seconde partie, l'objectif était d'étudier l'impact de la température sur le fractionnement isotopique.

En phase gazeuse à température ambiante et à 150°C , le fractionnement isotopique est de l'ordre de l'abondance naturelle du soufre. L'absence de différences isotopiques entre ces deux températures ($19,70 \pm 6,10$ ‰ et $23,05 \pm 4,45$ ‰ à température ambiante et à 150°C respectivement) est due à la présence d'une couche de sulfure formée lors de la phase de purge ralentissant la croissance du sulfure à 150°C . A 300°C , le fractionnement isotopique mesuré indique un enrichissement en ^{32}S ($-2,59 \pm 8,13$ ‰). Cela serait dû à des variations différentes des constantes de vitesse des réactions d'adsorption pour les deux isotopes ^{32}S et ^{34}S . Plus la température augmente, plus l'adsorption de l'isotope léger serait favorisée.

En phase aqueuse, une différence de la valeur du fractionnement isotopique en extrême surface entre les sulfures formés à température ambiante ($23,73 \pm 8,23$ ‰) et à 70°C ($10,97 \pm 7,77$ ‰) a également pu être mise en évidence. L'absence de sulfuration préalable (comme l'étape de purge en voie gazeuse) permet d'observer directement un effet isotopique dès 70°C .

Par la suite, une dernière partie sera présentée en reprenant les résultats principaux des deux chapitres précédents (**Chapitre 2** et **Chapitre 3**) et en apportant une discussion générale à ce travail.

Discussion et conclusion générale

Cette partie reprend synthétiquement les principaux résultats obtenus dans ce travail afin de déterminer l'origine, abiotique ou biotique, des sulfures de fer (**Chapitre 2**). Les mécanismes mis en jeu et les facteurs influençant le fractionnement isotopique seront discutés en se basant sur le travail fondamental réalisé sur des échantillons d'argent sulfurés (**Chapitre 3**).

La Figure IV-1 présente tous les fractionnements isotopiques obtenus sur tous les sulfures étudiés : sulfures de fer, abiotiques et biotiques, et sulfures d'argent abiotiques. Le fractionnement isotopique est présenté sur une échelle fictive V-CDT. La valeur du fractionnement isotopique naturel du soufre est de 23,26 ‰ (Hoefs, 2009; Rosman and Taylor, 1998).

Les fractionnements isotopiques en **rose** sont ceux obtenus sur du fer métallique après une sulfuration d'origine abiotique. Les fractionnements isotopiques en **bleu** sont obtenus après une sulfuration d'origine biotique sur du fer métallique.

Les fractionnements isotopiques en **gris** sont ceux obtenus sur les sulfures d'argent. On distingue trois parties. La première portant sur l'effet du temps de sulfuration en phase gazeuse sur le fractionnement isotopique, la seconde sur l'effet de la température de sulfuration en phases aqueuses et gazeuses, et la troisième sur l'effet de la position dans une couche de sulfure d'argent sur le fractionnement isotopique.

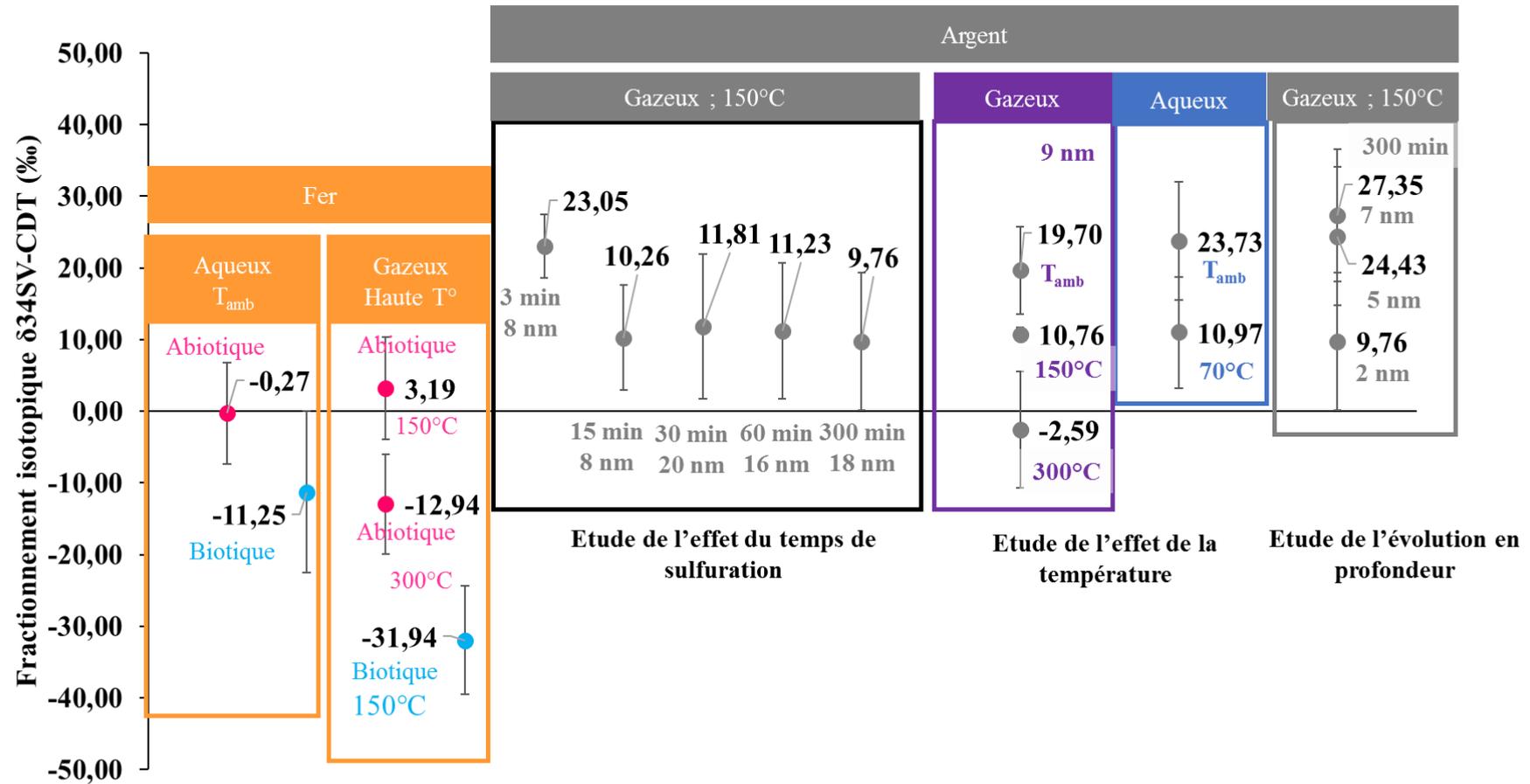


Figure IV-1: Fractionnement isotopique obtenu sur les sulfures de fer et d'argent, abiotiques ou biotiques, formés en milieux gazeux ou aqueux. La valeur de fractionnement isotopique en parenthèse est associée à la phase de purge. La valeur de fractionnement isotopique considérée pour la température de 150°C est donc $10,76 \pm 0,92$ ‰ (en s'affranchissant de la phase de purge). Cette valeur est obtenue en faisant la moyenne des valeurs de fractionnement isotopique obtenues en extrême surface pour des temps supérieurs de 15 min jusqu'à 300 min de sulfuration.

Distinction d'un sulfure de fer d'origine abiotique d'un sulfure de fer d'origine biotique

L'objectif de ce travail était de développer une méthodologie originale et fiable permettant de discriminer l'origine, abiotique ou biotique, de composés contenant du soufre, en particulier les sulfures métalliques. Dans la littérature (Chambers and Trudinger, 1979; Harrison and Thode, 1958; Kaplan and Rittenberg, 1964; Thode, 1991), il a été montré que la composition isotopique du soufre variait en fonction de l'origine, abiotique ou biotique, du sulfure formé. Le rapport isotopique $R^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, caractérisant la composition isotopique du soufre, serait inférieur au rapport isotopique naturel $R^{34}\text{S}_{\text{naturel}}$ lorsque la couche de sulfure est d'origine biotique, c'est-à-dire lorsque les ions sulfures du milieu sont issus de la réduction d'ions sulfates par les bactéries BSR (ce processus de réduction étant nécessaire au métabolisme de ces bactéries).

Des échantillons de référence de fer pur (pureté 99,99%), ont donc été préparés (polissage miroir) et sulfurés de manière contrôlée en suivant des processus 100% abiotiques et 100% biotiques.

Pour les échantillons formés par voie abiotique, deux types de sulfurations ont été réalisés : la première, par voie électrochimique, consiste en l'immersion, à potentiel imposé et à température ambiante, du substrat de fer pur dans une solution de Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$ (pH 11) ; la seconde, par voie gazeuse, consiste en l'exposition, à températures contrôlées (150°C et 300°C), d'un échantillon de fer pur à de faibles pressions de gaz H_2S (150 mbar).

Pour les échantillons formés par voie biotique, deux types de sulfuration ont également été réalisés : la première consistait en l'immersion, à température ambiante pendant 24h, d'un échantillon de fer pur dans une solution aqueuse contenant des ions HS^- issus de l'activité de la souche bactérienne *Desulfovibrio alaskensis* ; la seconde consistait en l'exposition, à 150°C, au gaz H_2S issu de l'activité des bactéries BSR (souche *Desulfovibrio alaskensis*). Les bactéries BSR étant des bactéries anaérobies, toutes les étapes de préparation de surface (polissage, sulfuration) ont été réalisées en chambre anaérobie (collaboration avec l'Université d'Oklahoma, USA).

Les échantillons ainsi préparés ont ensuite été analysés au moyen des techniques d'analyse de surface XPS et ToF-SIMS, toutes deux disponibles au laboratoire. La spectroscopie XPS, technique quantitative, a principalement été utilisée pour confirmer la présence de sulfures sur les surfaces de fer et d'argent et déterminer leur nature. Sur tous les échantillons de fer, nous avons pu mettre en évidence la présence majoritaire de sulfure de fer ainsi que des produits

minoritaires issus de la dégradation du sulfure (disulfure, polysulfure et sulfate) et de la contamination carbonée, résultat du transfert et du stockage en boîte à gants des échantillons (quelques ppm d'H₂O et O₂). Les fractionnements isotopiques ont été calculés à partir des spectres de masse ToF-SIMS. Cette technique, paramétrée en mode spectroscopique (avec la meilleure résolution en masse possible), permet de distinguer les différents isotopes du soufre et donc de calculer le fractionnement isotopique. Néanmoins, du fait d'interférences entre les ions d'intérêt (i.e. ³²S⁻ et ³⁴S⁻) avec d'autres éléments ou fragments (par exemple ¹⁶O₂⁻ ou H³³S⁻), une méthodologie de décomposition des spectres utilisant le logiciel CasaXPS a été mise en place afin de déterminer très précisément la composition isotopique des différents échantillons de référence. Les résultats de ces travaux sont présentés sur la Figure IV-1.

Nous avons pu démontrer qu'il est possible de distinguer l'origine, abiotique ou biotique, des sulfures formés sur un échantillon de fer, que ce soit pour des sulfurations réalisées par voie aqueuse ou pour celles réalisées par voie gazeuse. Dans chacun des cas, la sulfuration biotique entraîne un fractionnement isotopique en surface de l'échantillon largement inférieur à celui mesuré pour un sulfure de fer abiotique (-11,25 ‰ vs -0,27 ‰ en phase aqueuse ; -31,94 ‰ vs. 3,19 ‰ en phase gazeuse à 150°C). L'enrichissement du sulfure de fer en isotope ³²S en condition biotique est attribué au métabolisme des bactéries BSR qui favoriserait l'utilisation de l'isotope le plus léger lors de la réduction des ions sulfates en sulfures (Harrison and Thode, 1958; Pfennig et al., 1981; Rees, 1973). Les valeurs de fractionnement calculées pour les sulfures biotiques sont entièrement en adéquation avec les valeurs reportées dans la littérature pour des sulfures métalliques issus d'un processus de corrosion biotique (Canfield, 2001).

De plus, quel que soit le type de sulfuration (aqueuse ou gazeuse), on observe que le fractionnement isotopique calculé sur les sulfures de fer abiotiques (-0,27 ‰ et 3,19 ‰ pour les sulfurations aqueuse et gazeuse, respectivement) est inférieur au fractionnement isotopique naturel (i.e. 23,26 ‰). Cet enrichissement en isotope ³²S à la surface des sulfures formés suivant des processus de corrosion abiotiques pourrait être le résultat de réactions intermédiaires impliquant un fractionnement isotopique lors de la formation de sulfures à la surface de l'échantillon de fer, comme cela a déjà été observé par Price et Shieh lors de la synthèse de la pyrite en conditions aqueuses et à température ambiante (Price and Shieh, 1979).

Enfin, les fractionnements isotopiques calculés sur les sulfures de fer biotiques en milieu aqueux (-11,25 ‰) et en milieu gazeux (-31,94 ‰) sont différents. Dans le cas de la sulfuration gazeuse, lors du changement de phase entre le milieu aqueux (HS⁻) et le milieu gazeux (H₂S),

une étape de fractionnement isotopique a pu se produire conduisant à un enrichissement en ^{32}S d'autant plus important dans le gaz H_2S , comme déjà observé dans la littérature (van Dijk et al., 2018; Wright, 2000). Par ailleurs, l'adsorption préférentielle à haute température de l'isotope léger a également pu se produire. Cela permettrait d'expliquer la différence des valeurs obtenues entre la sulfuration en milieu aqueux et celle en milieu gazeux.

On peut donc constater que la nature du milieu (phase aqueuse ou gazeuse), et/ou la température de sulfuration (la sulfuration gazeuse ayant été réalisée à 150°C alors que la sulfuration aqueuse a été réalisée à température ambiante) peuvent impacter significativement la valeur du fractionnement isotopique. Pour tester ces deux facteurs, nous avons travaillé sur des échantillons modèles d'argent. L'argent a été choisi comme modèle car il ne s'oxyde pas mais se sulfure aisément et permet donc une étude systématique de l'effet de la nature du milieu (gazeux ou aqueux) et de la température sur le fractionnement isotopique.

Facteurs impactant le fractionnement isotopique $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ (étude du cas modèle des sulfures d'argent)

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'effet du milieu de sulfuration, aqueux ou gazeux, sur le fractionnement isotopique. Pour ce faire, des échantillons d'argent pur ont été sulfurés par voies aqueuses et gazeuses à température ambiante. L'argent étant un métal très réactif au soufre et peu réactif vis-à-vis de l'oxygène, nous pouvons réaliser des sulfurations par voie gazeuse à température ambiante, ce qui n'était pas possible sur les échantillons de fer qui sont recouverts par une couche d'oxyde natif. Les sulfures d'argent ont été tout d'abord formés par voie aqueuse par immersion au potentiel de circuit ouvert (OCP), de substrats d'argent métalliques polis miroir dans une solution de 1 mM Na_2S à $\text{pH}=13$. Les analyses ToF-SIMS couplées à la méthodologie de décomposition du spectre de masse au moyen du logiciel CasaXPS nous ont permis de déterminer les fractionnements isotopiques en surface des sulfures d'argent formés à température ambiante. Les fractionnements isotopiques mesurés sont de 19,7 ‰ et 23,73 ‰ pour les sulfures formés en phases gazeuses et aqueuses, respectivement. Ces valeurs de fractionnement isotopique obtenues en milieux aqueux et gazeux sont comparables. De plus, le fractionnement isotopique est proche du fractionnement isotopique naturel (23,26 ‰). **Par conséquent, il ne semble pas que la phase de sulfuration (aqueuse ou gazeuse) soit**

à l'origine de variations dans les valeurs du fractionnement isotopique mesurées en surface des sulfures d'argent formés à température ambiante en conditions abiotiques.

Pour étudier l'effet de la température sur le fractionnement isotopique, des sulfures d'argent ont été préparés par voie gazeuse sous 150 mbar de H₂S à température ambiante, à 150°C et 300°C. Le fractionnement isotopique du gaz utilisé pour réaliser les sulfurations est supposé conforme au fractionnement isotopique naturel, soit 23,26 ‰. Les temps de sulfuration varient en fonction des températures imposées. Ils sont de 43h à température ambiante et de 3 min à 150°C et 300°C. Un temps plus long de sulfuration est imposé à température ambiante du fait d'une cinétique de croissance lente. Les épaisseurs de sulfures d'argent, déterminées par profilométrie ToF-SIMS sont de respectivement de 9 nm, 8 nm et 10 nm. Les fractionnements isotopiques déterminés à partir des mesures ToF-SIMS sont de 19,70 ‰, 23,05 ‰ et -2,59 ‰ à température ambiante, 150°C et 300°C, respectivement.

Les valeurs de fractionnement isotopique sont en accord avec le fractionnement isotopique naturel à température ambiante et à 150°C. Au contraire, à 300°C, on observe une diminution très nette du fractionnement isotopique qui est égal à -2,59 ‰. Cette diminution très nette du fractionnement isotopique semble indiquer un effet significatif de la température. A haute température (300°C), l'enrichissement du sulfure d'argent en isotope ³²S serait le résultat d'une réactivité plus grande de l'isotope le plus léger avec la surface d'argent.

Le fractionnement isotopique mesuré à 150°C, proche du fractionnement isotopique naturel et de celui mesuré à température ambiante, apparaît donc contradictoire avec un effet marqué de la température sur le fractionnement isotopique. Cependant, nous avons vu que la sulfuration des échantillons est réalisée dans un bâti de sulfuration suivant une procédure dans laquelle une phase de « purge » du tube de sulfuration est effectuée à température ambiante sous une pression de gaz H₂S de 1000 mbar pendant une courte période (moins d'une minute). Durant cette purge, le substrat d'argent, très réactif vis-à-vis du gaz H₂S, est sulfuré et couvert par une couche de sulfure d'argent (dont l'épaisseur n'a pas été mesurée). Durant la deuxième phase de sulfuration, à basse pression de H₂S (150 mbar) et à température supérieure à la température ambiante, la couche de sulfure d'argent va croître si les conditions de température et de pression sont suffisantes pour relancer la cinétique de croissance. Compte tenu des fractionnements isotopiques mesurés, il paraît probable que les conditions de sulfuration à 150°C ne permettent pas le redémarrage de la croissance du sulfure d'argent. Cette hypothèse est confirmée par les mesures par profilométrie ToF-SIMS réalisées sur les échantillons sulfurés à température

ambiante et à 150°C où aucune modification de l'épaisseur de la couche de sulfure n'est observée après quelques minutes de sulfuration. Le sulfure d'argent analysé par ToF-SIMS correspond donc, comme dans le cas de la croissance à température ambiante, au sulfure initialement formé, à température ambiante, durant la phase de « purge » du bâti de sulfuration. **Un effet marqué de la température sur les valeurs du fractionnement isotopique a donc été observé à 300°C, non contredit par les mesures à 150°C.**

L'influence du temps de sulfuration sur la valeur du fractionnement isotopique a également été étudiée. A nouveau, ces essais ont été réalisés sur des échantillons d'argent car ce matériau apparaissait idéal du fait d'une sulfuration aisée et de l'absence d'oxyde dans nos conditions de travail.

Des sulfures d'argent ont donc été préparés par voie gazeuse, à 150°C sous 150 mbar H₂S, pour des temps compris entre 3 et 300 min. A nouveau, la composition isotopique du gaz est supposée suivre le fractionnement isotopique naturel, soit 23,26 ‰.

Les échantillons ainsi préparés ont été analysés par profilométrie ToF-SIMS afin de déterminer l'épaisseur de la couche de sulfure formée. Les épaisseurs déterminées sont de 8 nm après 3 minutes et 15 minutes de sulfuration et de 20 nm, 16 nm et 18 nm après 30, 60 et 300 minutes de sulfuration. On observe bien une reprise de la croissance de la couche de sulfure entre 15 et 30 minutes de sulfuration. De plus, on observe, qu'à 150°C, la cinétique semble atteindre un palier dès 30 minutes de sulfuration. Comme on l'a vu précédemment, la phase initiale de « purge » lors de la sulfuration des échantillons entraîne une croissance d'un sulfure d'argent à la surface de l'échantillon. La reprise de la croissance de ce sulfure à 150°C nécessiterait donc des temps suffisamment long d'environ 15 minutes. Le mécanisme de croissance du sulfure d'argent étant très majoritairement par diffusion cationique (Allen and Moore, 1959), le sulfure croît à l'interface externe, c'est-à-dire, à l'interface sulfure/gaz. Dans ces conditions, avant 15 minutes de sulfuration, le fractionnement isotopique est celui du sulfure formé à température ambiante durant la phase de « purge ». Au contraire, après 15 minutes, le « nouveau » sulfure est enrichi en isotope ³²S comme l'indique la diminution de la valeur du fractionnement isotopique mesurée en surface de l'échantillon (environ 10 ‰). **On confirme donc ici l'effet de la température sur la valeur du fractionnement isotopique. Par contre, il semble qu'il n'y ait pas d'impact significatif du temps de sulfuration sur la valeur du fractionnement isotopique mesuré en surface des échantillons.**

Finalement, nous avons cherché à mesurer le fractionnement isotopique en fonction de la profondeur dans la couche de sulfure métallique. A nouveau, nous avons utilisé des échantillons d'argent pour réaliser ce travail. Compte tenu des conclusions précédentes, nous avons décidé de travailler sur un échantillon d'argent sulfuré par voie gazeuse à 150°C durant 300 minutes. L'épaisseur du sulfure d'argent, déterminée par profilométrie ToF-SIMS est de 18 nm. Comme on l'a mentionné précédemment, le fractionnement isotopique mesuré en extrême surface est de 9,76 ‰, indiquant un enrichissement en l'isotope le plus léger, soit ^{32}S . Cet enrichissement est le résultat de l'impact de la température sur la réactivité isotopique. Sur le même échantillon, des cratères de profondeur bien définie ont été préparés à l'aide du canon d'abrasion ionique du spectromètre ToF-SIMS. Les résultats des analyses réalisées pour des profondeurs de 5 nm et 7 nm sont intégrés dans la Figure IV-1. Les fractionnements isotopiques déterminés sont de respectivement 24,43 ‰ et 27,35 ‰, soit des valeurs voisines du fractionnement isotopique naturel du soufre. Or, on a vu précédemment qu'un sulfure de composition isotopique naturelle est formé durant la phase de « purge » à température ambiante. Ce sulfure, compte tenu des mécanismes de croissance, via diffusion de l'argent, est localisé en interne, à l'interface métal/sulfure et à une épaisseur de 8 nm environ. Dans ces conditions, ce sulfure d'argent sert de réservoir en soufre isotopique ^{34}S . Par échange isotopique, cet isotope migre vers l'interface externe et vient donc ré-enrichir le sulfure formé à 150°C en isotope ^{34}S . Dans ces conditions, on observe une augmentation du fractionnement isotopique dans le sulfure. L'échange isotopique joue donc un rôle important afin de comprendre les valeurs de fractionnement isotopique mesuré dans la couche de sulfure. L'impact de l'échange isotopique sera d'autant plus marqué que la couche de sulfure aura atteint un état stationnaire, ce qui est le cas de l'échantillon étudié ici. **On montre donc ici que la couche formée durant la phase de « purge » va impacter, du fait de l'échange isotopique, les valeurs de fractionnement isotopique mesurées au sein de la couche de sulfure d'argent.**

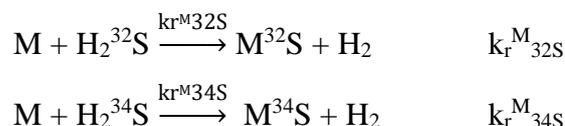
Application au cas des sulfures de fer

Dans la littérature, il a été montré que les sulfures de fer croissent par diffusion du fer dans le sulfure de fer, la diffusion du soufre étant beaucoup plus lente (Condit et al., 1974). La croissance est donc localisée au niveau de l'interface externe, sulfure/milieu extérieur. Les travaux réalisés sur les échantillons de fer sulfurés par voie gazeuse à 150°C et 300°C permettent également de montrer l'influence de la température de sulfuration sur le

fractionnement isotopique. En effet, alors qu'un fractionnement isotopique de 3,19‰ est déterminé à 150°C, il est de -12,94 ‰ lorsque la sulfuration est réalisée à 300°C. On montre donc bien ici qu'à plus haute température, on favorise la réactivité de l'isotope le plus léger, soit ^{32}S . On remarque également, dès 150°C, une diminution du fractionnement isotopique contrairement à ce qu'on observait sur les échantillons d'argent. On peut expliquer cela par l'absence de phase de « purge » lorsque la sulfuration est réalisée sur les échantillons de fer. Le sulfure formé en surface correspond donc bien à un sulfure formé à la température de consigne, avec le fractionnement isotopique correspondant.

Si on compare les valeurs de fractionnement isotopique obtenues en extrême surface sur le fer et l'argent lors de la sulfuration aqueuse à température ambiante (-0,27 ‰ vs 23,73 ‰) ou gazeuse à 150°C (3,19‰ vs 11,81‰ (en prenant le point après 30 minutes de sulfuration pour négliger la phase de « purge »), on note que la valeur du fractionnement est systématiquement plus faible sur le fer, ce qui indique un enrichissement plus important en l'isotope ^{32}S le plus léger du sulfure de fer par rapport au sulfure d'argent.

Cette différence de fractionnement isotopique pourrait venir des constantes de vitesse des différentes réactions mises en jeu. Les réactions sont les suivantes :



Où M est le métal considéré.

Les constantes de vitesse $k_r^{M_{32S}}$ et $k_r^{M_{34S}}$ sont fonction de la température. Plus la température est haute, plus la réaction de formation du sulfure à partir de l'isotope le plus léger serait favorisée. Une variation des constantes de vitesse pour une même réaction impliquant deux isotopes d'un même élément a déjà été observée par Kwart (Kwart, 1982) lors de l'étude de l'impact de l'effet isotopique cinétique lors de réactions de substitution impliquant l'hydrogène et le deutérium.

Dans notre étude, nous pouvons constater que la variation des constantes de vitesse diffère selon le métal (fer ou argent). Elle serait plus importante lorsque le fer est impliqué, conduisant à un enrichissement plus important en ^{32}S que sur l'argent.

Limites à l'identification de l'origine, abiotique ou biotique, du sulfure métallique

Lors de cette étude, nous avons pu confirmer un enrichissement en isotope léger ^{32}S lors de la formation de sulfures métalliques par voie biotique par rapport à la voie abiotique. Les fractionnements isotopiques observés lors de la formation d'un sulfure biotique sur le fer sont nettement inférieurs à la valeur mesurée sur le sulfure d'origine abiotique. Néanmoins, la valeur négative du fractionnement mesurée ne peut pas, à elle seule prouver que le sulfure a été formé par voie biotique en présence de bactéries sulfato-réductrices (BSR). En effet, nos travaux montrent que des valeurs négatives du fractionnement isotopique sont également obtenues lors de la sulfuration abiotique par voie gazeuse à haute température. L'influence de la température de sulfuration sur le fractionnement isotopique doit être prise en compte. Sans information sur les conditions thermiques dans lesquelles s'est trouvé l'échantillon analysé, il sera difficile de trancher quant à l'origine du sulfure formé.

Conclusion générale

Le coût de la corrosion représente environ 3 à 4 % du PIB des pays industrialisés. La formation de sulfures métalliques est à l'origine de nombreux problèmes de corrosion, touchant un grand nombre de secteurs industriels. L'origine de la formation de sulfures métalliques peut être multiple. Deux types de sulfures peuvent être distingués : les sulfures **abiotiques**, formés sans participation des bactéries lors du processus de corrosion, et les sulfures **biotiques**, dans lesquels des bactéries (BSR) produisent l'espèce corrosive. Dans le cas de l'industrie pétrolière, la présence de gaz corrosif H₂S et de micro-organismes dans les bruts, conduit à la formation de produits de corrosion noirs, des sulfures de fer, sur les infrastructures en acier au carbone (Iofa et al., 1964; Shoesmith, 1980), dont l'origine, abiotique ou biotique, doit être déterminée. Les infrastructures immergées en eau de mer souffrent également de problématiques de corrosion avec la formation de sulfures de fer à la surface des matériaux (principalement des aciers) (Al-Darbi et al., 2008; Zhao, 2008). La présence de nombreux micro-organismes dans l'eau, en particulier bactéries sulfato-réductrices, laisse supposer une origine biotique de la corrosion bien que cela reste encore à éclaircir.

Dans ces exemples, l'origine de la corrosion par les sulfures de fer, bien qu'essentielle à la compréhension des mécanismes et à la recherche de solutions techniques, reste encore souvent méconnue.

L'objectif de ce travail de thèse était le développement d'une méthode d'analyse par spectrométrie de masse ToF-SIMS en vue d'identifier l'origine de produits de corrosion, plus particulièrement les sulfures métalliques.

La première partie de ce travail a consisté en la **préparation d'échantillons de sulfures de fer de référence formés dans des conditions de sulfuration contrôlée d'origine abiotique et biotique.**

A partir de substrats métalliques de fer pur (pureté 99,99%), des sulfurations, abiotiques et biotiques, ont pu être faites de manière contrôlée.

Les sulfurations abiotiques ont été réalisées suivant deux protocoles : (i) le premier par voie électrochimique, à température ambiante dans une solution contenant les ions sulfures, (ii) le

second par voie gazeuse en exposant une surface de fer métallique à une faible pression de gaz H₂S à température contrôlée.

Les sulfurations biotiques ont également été réalisées suivant deux protocoles : (i) le premier consistait en l'immersion d'un échantillon de fer à température ambiante, dans une solution contenant des ions HS⁻ produits par l'activité de la souche bactérienne *Desulfovibrio alaskensis*, (ii) le second consistait à exposer le substrat métallique de fer pur à un gaz H₂S produit par la même souche de BSR à 150°C.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes attachés à mettre **en place une méthodologie analytique, reposant sur la spectrométrie ToF-SIMS, permettant la mesure précise des valeurs de fractionnement isotopique du soufre à la surface des échantillons de référence.**

Le spectromètre de masse ToF-SIMS a été utilisé en mode spectroscopique, c'est-à-dire avec la meilleure résolution en masse possible, afin de pouvoir séparer les éléments d'intérêt, à savoir ³²S⁻ et ³⁴S⁻, de possibles interférents. Afin de ne pas saturer les signaux, des densités de courant faibles en ions primaires ont également été utilisées. Il a aussi été nécessaire de développer une méthode de décomposition des spectres de masse, afin d'extraire uniquement les proportions des isotopes ³²S et ³⁴S des spectres enregistrés. Ce travail a été réalisé au moyen du logiciel CasaXPS appliqué sur les données issues des analyses ToF-SIMS. Ce logiciel permet de déterminer mathématiquement la forme des pics du spectre de masse étudié et donc séparer la contribution des interférents. Pour permettre une reproductibilité de la méthode de décomposition, un pic de référence, l'ion ³⁷Cl⁻, a été utilisé sur chaque spectre de masse. Grâce à la décomposition des spectres de masse, il a ainsi été possible de connaître la proportion des isotopes, ³²S et ³⁴S en éliminant la contribution des interférents dans leurs signaux.

Dans la troisième partie, **nous avons étudié l'effet de la nature du milieu de sulfuration (gazeux ou aqueux), du temps d'exposition et de la température sur le fractionnement isotopique**

Pour étudier l'impact de différents facteurs sur le fractionnement isotopique, des échantillons d'argent pur ont été préparés et sulfurés. L'argent a été choisi car il peut être considéré comme un substrat modèle du fait d'une sulfuration aisée et de l'absence d'oxyde natif. Des substrats

d'argent métalliques ont été sulfurés par voies aqueuse et gazeuse à différentes températures et pour différents temps d'exposition aux espèces corrosives. Grâce à cette étude, nous avons pu mettre en évidence que la phase de sulfuration, aqueuse ou gazeuse, n'a pas d'influence sur le fractionnement isotopique. De même, le temps d'exposition au milieu corrosif n'a pas d'influence sur la valeur de fractionnement isotopique mesurée en extrême surface.

Au contraire un effet marqué de la température a été observé. Cela est attribué à l'augmentation de la réactivité de l'isotope le plus léger, ici ^{32}S , lorsque la température augmente. Enfin, l'analyse en profondeur d'une couche de sulfure d'argent a permis de mettre en évidence l'évolution du fractionnement isotopique avec la profondeur analysée. Cette variation est attribuée à des phénomènes d'échange isotopique qui tendent à homogénéiser la concentration entre les différents isotopes durant la croissance de la couche de sulfure. Les effets observés sur les échantillons modèle d'argent sont transposables au cas de la sulfuration du fer.

L'objectif de mise au point d'une méthode analytique permettant de déterminer l'origine, abiotique ou biotique, de produits de corrosion sulfurés a été atteint.

Ce travail pourrait être poursuivi en analysant des échantillons provenant de conditions réelles de corrosion (industrie pétrolière, géothermie, stockage de déchets nucléaires).

En parallèle à cette application, la procédure de sulfuration de nos échantillons de référence pourrait être améliorée. Ainsi, la phase de « purge » avant sulfuration gazeuse abiotique qui engendre la croissance initiale d'une couche de sulfure qui gêne la mesure du fractionnement isotopique pourrait être supprimée.



Bibliographie

- Abel, M.L., Shimizu, K., Holliman, M., Watts, J.F., 2009. Peak-fitting of high resolution ToF-SIMS spectra: a preliminary study. *Surface and Interface Analysis* 41, 265–268.
- Aharon, P., Fu, B., 2000. Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 233–246.
- Al-Darbi, M.M., Agha, K., Islam, M.R., 2008. Comprehensive Modelling of the Pitting Biocorrosion of Steel. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 83, 872–881.
- Allen, R.L., Moore, W.J., 1959. Diffusion of Silver in Silver Sulfide. *The Journal of Physical Chemistry* 63, 223–226.
- Angell, P., Urbanic, K., 2000. Sulphate-reducing bacterial activity as a parameter to predict localized corrosion of stainless alloys. *Corrosion Science* 42, 897–912.
- Antler, G., Turchyn, A.V., Rennie, V., Herut, B., Sivan, O., 2013. Coupled sulfur and oxygen isotope insight into bacterial sulfate reduction in the natural environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 118, 98–117.
- Balch, W.E., Fox, G.E., Magrum, L.J., Woese, C.R., Wolfe, R.S., 1979. Methanogens: Reevaluation of a Unique Biological Group. *Microbiol.Rev* 43, 37.
- Banaś, J., Mazurkiewicz, B., SolarSKI, W., Palumbo, G., Lelek-Borkowska, U., 2016. Corrosion monitoring of the internal surfaces of tubing in shale gas wells. *OCHRONA PRZED KOROZJĄ* 1, 14–19.
- Baroni, M., 2006. Etude des anomalies isotopiques du soufre et de l'oxygène dans le sulfate d'origine volcanique enregistré dans les archives glaciaires. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- Beamson, G., 1992. High resolution XPS of organic polymers. The Scienta ESCA 300 Database.
- Beaudoin, G., Taylor, B.E., Rumble, D., Thiemens, M., 1994. Variations in the sulfur isotope composition of troilite from the Cañon Diablo iron meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4253–4255.
- Beech, I., Bergel, A., Mollica, A., Flemming, H.-C., Scotto, V., Sand, W., 2000. Simple Methods for the Investigation of the Role of Biofilms in Corrosion. Brite Euram

- Thematic Network on MIC of Industrial Materials, Task Group1, Biofilm Fundamentals, Brite Euram Thematic Network No. ERB BRRT-CT98-5084.
- Beech, I.B., 2004. Corrosion of technical materials in the presence of biofilms-current understanding and state-of-the art methods of study. *International Biodeterioration & Biodegradation* 53, 177–183.
- Beech, I.B., 2003. Biocorrosion: Role of Sulfate Reducing Bacteria, in: Bitton, G. (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Microbiology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- Beech, I.B., 1996. The potential use of atomic force microscopy for studying corrosion of metals in the presence of bacterial biofilms — an overview. *International Biodeterioration & Biodegradation* 37, 141–149.
- Beech, I.B., Cheung, C.W.S., 1995. Interactions of exopolymers produced by sulphate-reducing bacteria with metal ions. *International Biodeterioration & Biodegradation* 35, 59–72.
- Beech, I.B., Gaylarde, C.C., 1999. Recent advances in the study of biocorrosion: an overview. *Revista de Microbiologia* 30, 117–190.
- Beech, I.B., Sunner, J., 2004. Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals. *Current Opinion in Biotechnology* 15, 181–186.
- Bennett, H.E., Peck, R.L., Burge, D.K., Bennett, J.M., 1969. Formation and Growth of Tarnish on Evaporated Silver Films. *Journal of Applied Physics* 40, 3351–3360.
- Benning, L.G., Wilkin, R.T., Barnes, H., 2000. Reaction pathways in the Fe–S system below 100°C. *Chemical Geology* 167, 25–51.
- Berner, R.A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science* 268, 1–23.
- Berner, R.A., 1962. Tetragonal Iron Sulfide. *Science* 137, 669–669.
- Bindeman, I.N., Lundstrom, C.C., Bopp, C., Huang, F., 2013. Stable isotope fractionation by thermal diffusion through partially molten wet and dry silicate rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 365, 51–62.
- Birss, V.I., Wright, G.A., 1981. The kinetics of the anodic formation and reduction of phase silver sulfide films on silver in aqueous sulfide solutions. *Electrochimica Acta* 26, 1809–1817.
- Bourat, G., 1992. Fermentations Propriétés des micro-organismes. *Techniques de l'ingénieur. Bioprocédés*.

- Bourdoiseau, J.-A., 2011. Rôle des espèces sulfures sur le comportement d'un acier non allié en milieu de stockage des déchets radioactifs de type C: interactions sulfures / produits de corrosion. Université de la Rochelle.
- Bourdoiseau, J.-A., Jeannin, M., Sabot, R., Rémazeilles, C., Refait, P., 2008. Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation. *Corrosion Science* 50, 3247–3255.
- Boursiquot, S., Mullet, M., Abdelmoula, M., Génin, J.-M., Ehrhardt, J.-J., 2001. The dry oxidation of tetragonal FeS 1- x mackinawite. *Physics and Chemistry of Minerals* 28, 600–611.
- Bouttemy, M., Grousset, S., Mercier-Bion, F., Neff, D., Etcheberry, A., Dillmann, P., 2018. Multitechnique investigation of sulfur phases in the corrosion product layers of iron corroded in long-term anoxic conditions: From micrometer to nanometer scale. *Surface and Interface Analysis*.
- Brunner, B., Bernasconi, S.M., 2005. A revised isotope fractionation model for dissimilatory sulfate reduction in sulfate reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4759–4771.
- Buchwald, V.F., 1975. Handbook of iron meteorites. Their History, Distribution.
- Buckley, A.N., Woods, R., 1987. The surface oxidation of pyrite. *Applied Surface Science* 27, 437–452.
- Buckley, A.N., Wouterlood, H.J., Woods, R., 1989. The interaction of pyrite with solutions containing silver ions. *Journal of Applied Electrochemistry* 19, 744–751.
- Buhn, B., Santos, R.V., Dardenne, M.A., de Oliveira, C.G., 2012. Mass-dependent and mass-independent sulfur isotope fractionation (^{34}S and ^{33}S) from Brazilian Archean and Proterozoic sulfide deposits by laser ablation multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* 312–313, 163–176.
- Campaignolle, X., 1996. Étude des facteurs de risque de la corrosion bactérienne des aciers au carbone induite par les bactéries anaérobies sulfurogènes. Toulouse, INPT.
- Campbell, W.E., Thomas, U.B., 1939. Tarnish studies the electrolytic reduction method for the analysis of films on metal surfaces. *Transactions of the Electrochemical Society* 76, 303–328.
- Canfield, D.E., 2001. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1117–1124.

- Canfield, D.E., Olesen, C.A., Cox, R.P., 2006. Temperature and its control of isotope fractionation by a sulfate-reducing bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 548–561.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Bottrell, S.H., 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science* 292, 659–683.
- Cao, W., Elsayed-Ali, H.E., 2009. Stability of Ag nanoparticles fabricated by electron beam lithography. *Materials Letters* 63, 2263–2266.
- Carothers, W.W., Adami, L.H., Rosenbauer, R.J., 1988. Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO₂-siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2445–2450.
- Castaneda, H., Benetton, X.D., 2008. SRB-biofilm influence in active corrosion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions. *Corrosion Science* 50, 1169–1183.
- Chambers, L.A., Trudinger, P.A., 1979. Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: A review and critique. *Geomicrobiology Journal* 1, 249–293.
- Chautard, C., 2013. Interactions fer/argile en conditions de stockage géologique profond : Impact d'activités bactériennes et d'hétérogénéités. Ecole nationale supérieure des mines de Paris.
- Chivot, J., 2004. Fonctions thermodynamiques, diagramme de solubilité, diagramme E-pH des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température. Andra, Sciences et techniques, Matériaux.
- Chu, C.-T., Fuqua, P.D., Barrie, J.D., 2006. Corrosion characterization of durable silver coatings by electrochemical impedance spectroscopy and accelerated environmental testing. *Applied Optics* 45, 1583.
- Chudnovsky, B.H., 2002. Degradation of power contacts in industrial atmosphere: silver corrosion and whiskers, in: *Electrical Contacts, 2002. Proceedings of the Forty-Eighth IEEE Holm Conference On. IEEE*, pp. 140–150.
- Collongues, R., Bénard, J., Pascal, P., 1957. *Nouveau traité de chimie minérale*.
- Condit, R.H., Hobbins, R.R., Birchenall, C.E., 1974. Self-diffusion of iron and sulfur in ferrous sulfide. *Oxidation of Metals* 8, 409–455.
- Coplen, T.B., 2011. Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results: Guidelines and recommended terms for expressing stable isotope results. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 25, 2538–2560.

- Corbella, C., Bertran, E., Polo, M.C., Pascual, E., Andújar, J.L., 2007. Structural effects of nanocomposite films of amorphous carbon and metal deposited by pulsed-DC reactive magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials* 16, 1828–1834.
- Costello, J.A., 1974. Cathodic depolarization by sulfate-reducing bacteria. *South African Journal of Science* 70, 202–204.
- Costerton, J.W., Lewandowski, Z., Caldwell, D.E., Korber, D.R., Lappin-Scott, H.M., 1995. Annual review of microbiology. *Microbial Biofilms* 49, 711–745.
- Cote, C., Rosas, O., Szttyler, M., Doma, J., Beech, I., Basseguy, R., 2014. Corrosion of low carbon steel by microorganisms from the ‘pigging’ operation debris in water injection pipelines. *Bioelectrochemistry* 97, 97–109.
- Couchoud, I., 2008. Les isotopes stables de l’oxygène et du carbone dans les spéléothèmes : des archives paléoenvironnementales. *Quaternaire* 275–291.
- Crank, J., 1975. *The mathematics of diffusion*, 2d ed. ed. Clarendon Press, Oxford, [Eng].
- Criss, R.E., 1999. *Principles of stable isotope distribution*. Oxford University Press on Demand.
- Crolet, J.L., 1992. From biology and corrosion to biocorrosion. *Oceanologica Acta* 15, 87–94.
- Czanderna, A.W., 1964. The adsorption of oxygen on silver. *The Journal of Physical Chemistry* 68, 2765–2771.
- Dagbert, C., 2009. *Biocorrosion. Techniques de l’ingénieur. Corrosion vieillissement*.
- de Romero, M., 2005. The mechanism of SRB action in MIC, based on sulfide corrosion and iron sulfide corrosion products, in: *CORROSION 2005*. NACE International.
- Demoisson, F., Mullet, M., Humbert, B., 2007. Investigation of pyrite oxidation by hexavalent chromium: Solution species and surface chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 531–540.
- Depelteau, J.S., Brenzinger, S., Briegel, A., 2019. *Bacterial and Archaeal Cell Structure*, in: *Reference Module in Life Sciences*. Elsevier.
- Detmers, J., Bruchert, V., Habicht, K.S., Kuever, J., 2001. Diversity of Sulfur Isotope Fractionations by Sulfate-Reducing Prokaryotes. *Applied and Environmental Microbiology* 67, 888–894.
- Ding, T., Bai, R., Li, Y., Wan, D., Zou, X., Zhang, Q., 1999. Determination of the absolute $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ ratio of IAEA-S-1 reference material and V-CDT sulfur isotope standard. *Science in China Series D: Earth Sciences* 42, 45–51.
- Ding, T., Valkiers, S., Kipphardt, H., De Bièvre, P., Taylor, P.D.P., Gonfiantini, R., Krouse, R., 2001. Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope

- reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2433–2437.
- Ding, T., Valkiers, S., Kipphardt, H., Quétel, C., De Bièvre, P., Taylor, P.D.P., Gonfiantini, R., 2000. Preparation of two synthetic isotope mixtures for the calibration of isotope amount ratio measurements of sulfur. *International Journal of Mass Spectrometry* 197, 131–137.
- Dinh, H.T., Kuever, J., Mußmann, M., Hassel, A.W., Stratmann, M., Widdel, F., 2004. Iron corrosion by novel anaerobic microorganisms. *Nature* 427, 829.
- Donlan, R.M., Costerton, J.W., 2002. Biofilms: survival mechanisms of clinically relevant microorganisms. *Clinical microbiology reviews* 15, 167–193.
- Druhan, J.L., Conrad, M.E., Williams, K.H., N’Guessan, L., Long, P.E., Hubbard, S.S., 2008. Sulfur isotopes as indicators of amended bacterial sulfate reduction processes influencing field scale uranium bioremediation. *Environmental science & technology* 42, 7842–7849.
- Dupont-Moral, I., 2005. De la microbiologie dans la compréhension des phénomènes de corrosion microbienne. Université des Sciences et Technologies de Lille.
- EL HAJJ, H., 2010. Influence des microorganismes sur la corrosion d’un acier non allié dans le contexte du stockage géologique profond des déchets radioactifs. UNIVERSITÉ DE NANTES.
- El Kamel, M., Galtayries, A., Vermaut, P., Albinet, B., Foulonneau, G., Roumeau, X., Roncin, B., Marcus, P., 2010. Sulfidation kinetics of industrial steels in a refinery crude oil at 300 °C: reactivity at the nanometer scale. *Surface and Interface Analysis* 42, 605–609.
- El Mendili, Y., Abdelouas, A., Bardeau, J.-F., 2014. The Corrosion Behavior of Carbon Steel in Sulfide Aqueous Media at 30°C. *Journal of Materials Engineering and Performance* 23, 1350–1357.
- Enning, D., Garrelfs, J., 2014. Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem. *Applied and Environmental Microbiology* 80, 1226–1236.
- Feio, M.J., 2004. *Desulfovibrio alaskensis* sp. nov., a sulphate-reducing bacterium from a soured oil reservoir. *INTERNATIONAL JOURNAL OF SYSTEMATIC AND EVOLUTIONARY MICROBIOLOGY* 54, 1747–1752.
- Field, C.W., Zhang, L., Dilles, J.H., Rye, R.O., Reed, M.H., 2005. Sulfur and oxygen isotopic record in sulfate and sulfide minerals of early, deep, pre-Main Stage porphyry Cu–Mo

- and late Main Stage base-metal mineral deposits, Butte district, Montana. *Chemical Geology* 215, 61–93.
- Fischmeister, H., Drott, J., 1959. Reaction rate and growth forms of reaction product in the system Ag-H₂S. *Acta Metallurgica* 7, 777–781.
- Flemming, H.-C., Wingender, J., 2010. The biofilm matrix. *Nature reviews microbiology* 8, 623.
- Flemming, H.-C., Wingender, J., Szewzyk, U., Steinberg, P., Rice, S.A., Kjelleberg, S., 2016. Biofilms: an emergent form of bacterial life. *Nature Reviews Microbiology* 14, 563.
- Franey, J.P., Kammlott, G.W., Graedel, T.E., 1985. The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases. *Corrosion Science* 25, 133–143.
- Furry, W.H., Jones, R.C., Onsager, L., 1939. On the Theory of Isotope Separation by Thermal Diffusion. *Physical Review* 55, 1083–1095.
- Galtayries, A., Cousi, C., Zanna, S., Marcus, P., 2004. SO₂ adsorption at room temperature on Ni(111) surface studied by XPS. *Surface and Interface Analysis* 36, 997–1000.
- Gao, X.-Y., Wang, S.-Y., Li, J., Zheng, Y.-X., Zhang, R.-J., Zhou, P., Yang, Y.-M., Chen, L.-Y., 2004. Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods. *Thin Solid Films* 455–456, 438–442.
- Graedel, T.E., 1992. Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere. *Journal of The Electrochemical Society* 139, 1963.
- Gram, C., 1884. Ueber die isolirte Färbung der Schizomyceten in Schnitt- und Trockenpräparaten. *Fortschritte der Medicin* 2, 185–189.
- Greco, E.C., Wright, W.B., 1962. Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System. *Corrosion* 18, 119t-124t.
- Grousset, S., 2017. Détermination de la composition isotopique du soufre pour l'étude de l'origine, biotique ou abiotique, des sulfures de fer en corrosion anoxique. *Pierre et Marie Curie*, Paris.
- Grousset, S., Bayle, M., Dauzères, A., Crusset, D., Deydier, V., Linard, Y., Dillmann, P., Mercier-Bion, F., Neff, D., 2016a. Study of iron sulphides in long-term iron corrosion processes: Characterisations of archaeological artefacts. *Corrosion Science* 112, 264–275.
- Grousset, S., Mostefaoui, S., Chautard, C., Dauzères, A., Crusset, D., Deydier, V., Linard, Y., Dillmann, P., Mercier-Bion, F., Neff, D., 2016b. Détermination de la bio-origine des

- sulfures de fer présents dans les systèmes de corrosion anoxiques par analyse de la composition isotopique du soufre en nanoSIMS. *Matériaux & Techniques* 104, 509.
- Hallett, K., Thickett, D., McPhail, D.S., Chater, R.J., 2003. Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum. *Applied surface science* 203, 789–792.
- Hamilton, W.A., 2003. Microbially influenced corrosion as a model system for the study of metal microbe interactions: a unifying electron transfer hypothesis. *Biofouling* 19, 65–76.
- Hamilton, W.A., 1985. Sulphate-Reducing Bacteria and Anaerobic Corrosion. *Annual Review of Microbiology* 39, 195–217.
- Harding, P., 2016. Uranium enrichment, in: *Uranium for Nuclear Power*. Elsevier, pp. 321–351.
- Harmandas, N.G., Koutsoukos, P.G., 1996. The formation of iron(II) sulfides in aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth* 167, 719–724.
- Harrison, A.G., Thode, H.G., 1958. Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Transactions of the Faraday Society* 54, 84.
- Harrison, A.G., Thode, H.G., 1957. The kinetic isotope effect in the chemical reduction of sulphate. *Transactions of the Faraday Society* 53, 1648.
- Hatchett, D.W., Gao, X., Catron, S.W., White, H.S., 1996. Electrochemistry of sulfur adlayers on Ag (111). Evidence for a concentration-and potential-dependent surface-phase transition. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 331–338.
- Hebb, M.H., 1952. Electrical Conductivity of Silver Sulfide. *The Journal of Chemical Physics* 20, 185–190.
- Heitz, E., Flemming, H.-C., Sand, W., 1996. *Microbially influenced corrosion of materials: scientific and engineering aspects*. Springer-Verlag.
- Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., Bird, R.B., Mayer, M.G., 1954. *Molecular theory of gases and liquids*. Wiley New York.
- Hoefs, J., 2009. *Stable isotope geochemistry*, Sixth edition. ed. Springer, Berlin.
- Huang, F., Lundstrom, C.C., Glessner, J., Ianno, A., Boudreau, A., Li, J., Ferré, E.C., Marshak, S., DeFrates, J., 2009. Chemical and isotopic fractionation of wet andesite in a temperature gradient: Experiments and models suggesting a new mechanism of magma differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 729–749.
- Hunger, S., Benning, L.G., 2007. Greigite: a true intermediate on the polysulfide pathway to pyrite. *Geochemical Transactions* 8, 1.

- International Atomic Energy Agency, 1993. Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements 159.
- Iofa, Z.A., Batrakov, V.V., Cho-Ngok-Ba, 1964. Influence of anion adsorption on the action of inhibitors on the acid corrosion of iron and cobalt. *Electrochimica Acta* 9, 1645–1653.
- Iverson, W.P., Olson, G.J., 1983. Anaerobic corrosion by sulfate-reducing bacteria due to a highly-reactive volatile phosphorus compound. Final report. National Bureau of Standards, Washington, DC (USA).
- Javaherdashti, R., 2000. How corrosion affects industry and life. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 47, 30–34.
- Jensen, M.L., Nakai, N., 1962. Sulfur isotope meteorite standards, results and recommendations. *Biogeochemistry of Sulfur Isotopes* 35.
- Jones, L.J., Carballido-López, R., Errington, J., 2001. Control of cell shape in bacteria: helical, actin-like filaments in *Bacillus subtilis*. *Cell* 104, 913–922.
- Jones, R.C., Furry, W.H., 1946. The Separation of Isotopes by Thermal Diffusion. *Reviews of Modern Physics* 18, 151–224.
- Kakooei, S., Ismail, M.C., Ariwahjoedi, B., 2012. Mechanisms of microbiologically influenced corrosion: a review. *World Appl. Sci. J* 17, 524.
- Kaplan, I.R., Rittenberg, S.C., 1964. Microbiological Fractionation of Sulphur Isotopes. *Journal of General Microbiology* 34, 195–212.
- Kasukabe, S., 1983. Growth mechanism and growth form of β -Ag₂S whiskers. *Journal of Crystal Growth* 65, 384–390.
- Kaushik, V.K., 1991. XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 56, 273–277.
- Kendall, C., Caldwell, E.A., 1998. Fundamentals of isotope geochemistry, in: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, pp. 51–86.
- Kendall, J., 1942. SEPARATION OF ISOTOPES AND THERMAL DIFFUSION*. *Nature* 150, 136–140.
- Kim, H., n.d. Corrosion process of silver in environments containing 0.1 ppm H₂S and 1.2 ppm NO₂. *Materials and Corrosion* 54, 243–250.
- King, R.A., Miller, J.D.A., Wakerley, D.S., 1973. Corrosion of mild steel in cultures of sulphate-reducing bacteria: Effect of changing the soluble iron concentration during growth. *British Corrosion Journal* 8, 89–93.

- Kita, N.T., Huberty, J.M., Kozdon, R., Beard, B.L., Valley, J.W., 2011. High-precision SIMS oxygen, sulfur and iron stable isotope analyses of geological materials: accuracy, surface topography and crystal orientation. *Surface and Interface Analysis* 43, 427–431.
- Kita, N.T., Ushikubo, T., Fu, B., Valley, J.W., 2009. High precision SIMS oxygen isotope analysis and the effect of sample topography. *Chemical Geology* 264, 43–57.
- Kittel, J., Ropital, F., Grosjean, F., Sutter, E.M.M., Tribollet, B., 2013. Corrosion mechanisms in aqueous solutions containing dissolved H₂S. Part 1: Characterisation of H₂S reduction on a 316L rotating disc electrode. *Corrosion Science* 66, 324–329.
- Kleber, C., Hilfrich, U., Schreiner, M., 2007. In situ investigations of the interaction of small inorganic acidifying molecules in humidified air with polycrystalline metal surfaces by means of TM-AFM, IRRAS, and QCM. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* 39, 702–710.
- Kleber, C., Wiesinger, R., Schnöller, J., Hilfrich, U., Hutter, H., Schreiner, M., 2008. Initial oxidation of silver surfaces by S₂⁻ and S₄⁺ species. *Corrosion Science* 50, 1112–1121.
- Kracek, F.C., 1946. Phase relations in the system sulfur—Silver and the transitions in silver sulfide. *Transactions, American Geophysical Union* 27, 364.
- Kuehr, V.W., Vlugt, V., 1934. The graphitization of cast iron as an electrochemical process in anaerobic soils. *Water* 18, 147–165.
- Kulakov, L.A., McAlister, M.B., Ogden, K.L., Larkin, M.J., O’hanlon, J.F., 2002. Analysis of bacteria contaminating ultrapure water in industrial systems. *Applied and environmental microbiology* 68, 1548–1555.
- Kvarekval, J., Nyborg, R., Choi, H., 2003. Formation of multilayer iron sulfide films during high temperature CO₂/H₂S corrosion of carbon steel, in: *CORROSION 2003*. NACE International.
- Kwart, H., 1982. Temperature dependence of the primary kinetic hydrogen isotope effect as a mechanistic criterion. *Accounts of Chemical Research* 15, 401–408.
- Landolt, D., 1993. *Corrosion et chimie de surface des metaux*, Alden. Oxford.
- Lappin-Scott, H., Burton, S., Stoodley, P., 2014. Revealing a world of biofilms—the pioneering research of Bill Costerton. *Nature Reviews Microbiology* 12, 781.
- Lee, J.I., Howard, S.M., Kellar, J.J., Han, K.N., Cross, W., 2001. Electrochemical interaction between silver and sulfur in sodium sulfide solutions. *Metallurgical and materials transactions B* 32, 895–901.

- Lennie, A.R., Vaughan, D.J., 1996. Spectroscopic studies of iron sulfide formation and phase relations at low temperatures. *Mineral Spectroscopy: A Tribute to Roger G. Buras*.
- Lewandowski, Z., Dickinson, W., Leey, W., 1997. Electrochemical interactions of biofilms with metal surfaces. *Water science and Technology* 36, 295–302.
- Li, N., 2012. Mécanismes de corrosion des couches minces d'argent en milieu sulfuré. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- Li, N., Maurice, V., Klein, L.H., Marcus, P., 2012. Structure and Morphology Modifications of Silver Surface in the Early Stages of Sulfide Growth in Alkaline Solution. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 7062–7072.
- Li, S.Y., Kim, Y.G., Jeon, K.S., Kho, Y.T., 2000. Microbiologically influenced corrosion of underground pipelines under the disbonded coatings. *Metals and Materials* 6, 281–286.
- Limam, E., 2016. Etude des mécanismes de dégradation de couches minces d'argent protégées par un revêtement d'oxyde. Université Pierre et Marie Curie.
- Limam, E., Maurice, V., Seyeux, A., Zanna, S., Klein, L.H., Chauveau, G., Grèzes-Besset, C., Savin De Larclause, I., Marcus, P., 2018a. Role of SiC substrate surface on local tarnishing of deposited silver mirror stacks. *Applied Surface Science* 436, 1147–1156.
- Limam, E., Maurice, V., Seyeux, A., Zanna, S., Klein, L.H., Chauveau, G., Grèzes-Besset, C., Savin De Larclause, I., Marcus, P., 2018b. Local Degradation Mechanisms by Tarnishing of Protected Silver Mirror Layers Studied by Combined Surface Analysis. *The Journal of Physical Chemistry B* 122, 578–586.
- Limam, E., Maurice, V., Seyeux, A., Zanna, S., Klein, L.H., Chauveau, G., Grèzes-Besset, C., Savin De Larclause, I., Marcus, P., 2018c. Role of SiC substrate surface on local tarnishing of deposited silver mirror stacks. *Applied Surface Science* 436, 1147–1156.
- Little, B., Wagner, P., 1997. Myths related to microbiologically influenced corrosion. *Materials performance* 36.
- Little, B., Wagner, P., 1996. An overview of microbiologically influenced corrosion of metals and alloys used in the storage of nuclear wastes. *Canadian Journal of Microbiology* 42, 367–374.
- Little, B.J., Gerke, T.L., Ray, R.I., Lee, J.S., 2015. The Mineralogy of Microbiologically Influenced Corrosion, in: *Mineral Scales and Deposits*. Elsevier, pp. 107–122.
- Little, B.J., Lee, J.S., 2007. *Microbiologically influenced corrosion*, Wiley series in corrosion. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J.

- Lors, C., Feugeas, F., Tribollet, B., 2017. Interactions Matériaux-Microorganismes : Bétons et métaux plus résistants à la biodétérioration. EDP Sciences.
- Macnamara, J., Thode, H.G., 1950. Comparison of the Isotopic Constitution of Terrestrial and Meteoritic Sulfur. *Physical Review* 78, 307–308.
- Marchal, R., 1999. Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer. *Oil & Gas Science and Technology* 54, 649–659.
- Marietou, A., Røy, H., Jørgensen, B.B., Kjeldsen, K.U., 2018. Sulfate Transporters in Dissimilatory Sulfate Reducing Microorganisms: A Comparative Genomics Analysis. *Frontiers in Microbiology* 9.
- Martin, R.L., Annand, R.R., 1981. Accelerated corrosion of steel by suspended iron sulfides in brine. *Corrosion* 37, 297–301.
- Mehanna, M., 2009. Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*. Université de Toulouse.
- Millet, M., 2013. Mécanismes de corrosion haute température d'aciers par des acides naphténiques. Pierre et Marie Curie, Paris.
- Minzari, D., Jellesen, M.S., Møller, P., Ambat, R., 2011. Morphological study of silver corrosion in highly aggressive sulfur environments. *Engineering failure analysis* 18, 2126–2136.
- Monroe, D., 2007. Looking for chinks in the armor of bacterial biofilms. *PLoS biology* 5, e307.
- Morris, M.A., Bowker, M., King, D.A., 1984. Chapter 1 Kinetics of Adsorption, Desorption and Diffusion at Metal Surfaces, in: *Comprehensive Chemical Kinetics*. Elsevier, pp. 1–179.
- Morse, J., Millero, F., Cornwell, J., Rickard, D., 1987. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth-Science Reviews* 24, 1–42.
- Moulder, J.F., Chastain, J. (Eds.), 1992. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, Update*. ed. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn.
- Nix, R.M., 2003. *An introduction to surface chemistry*.
- Peschanski, D., 1950. Détermination de coefficients d'autodiffusion par la méthode des échanges isotopiques-II. —Autodiffusion des ions S²⁻ et Ag⁺ dans le sulfure d'argent β. *Journal de Chimie Physique* 47, 933–941.

- Petrova, O.E., Sauer, K., 2016. Escaping the biofilm in more than one way: desorption, detachment or dispersion. *Current opinion in microbiology* 30, 67–78.
- Pfennig, N., Widdel, F., Trüper, H.G., 1981. The Dissimilatory Sulfate-Reducing Bacteria, in: Starr, M.P., Stolp, H., Trüper, H.G., Balows, A., Schlegel, H.G. (Eds.), *The Prokaryotes*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 926–940.
- Phillips, V.A., 1962. Role of Defects in Evaporated Silver Films on the Nucleation of Sulfide ‘‘Patches’’. *Journal of Applied Physics* 33, 712–717.
- Pope, D., Gibbens, H.R., Moss, R.L., 1968. The tarnishing of Ag at naturally-occurring H₂S and SO₂ levels. *Corrosion Science* 8, 883–887.
- Pope, D., Moss, R.L., 1965. The effect of iron inclusions on the sulphiding of silver foil. *Corrosion Science* 5, 773–777.
- Postgate, J.R., 1979. *The sulphate-reducing bacteria*. CUP Archive.
- Pratt, A., Muir, I., Nesbitt, H., 1994. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 827–841.
- Price, F.T., Shieh, Y.N., 1979. Fractionation of sulfur isotopes during laboratory synthesis of pyrite at low temperatures. *Chemical Geology* 27, 245–253.
- Rabus, R., Hansen, T.A., Widdel, F., 2013. Dissimilatory Sulfate- and Sulfur-Reducing Prokaryotes, in: Rosenberg, E., DeLong, E.F., Lory, S., Stackebrandt, E., Thompson, F. (Eds.), *The Prokaryotes*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 309–404.
- Rees, C.E., 1973. A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 1141–1162.
- Rémazeilles, C., Neff, D., Kergourlay, F., Foy, E., Conforto, E., Guilminot, E., Reguer, S., Refait, P., Dillmann, P., 2009. Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater. *Corrosion Science* 51, 2932–2941.
- Rémazeilles, C., Saheb, M., Neff, D., Guilminot, E., Tran, K., Bourdoiseau, J.-A., Sabot, R., Jeannin, M., Matthiesen, H., Dillmann, P., Refait, P., 2010. Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 41, 1425–1433.
- Rice, D.W., Cappell, R.J., Kinsolving, W., Laskowski, J., 1980. Indoor corrosion of metals. *Journal of the Electrochemical Society* 127, 891–901.

- Rice, D.W., Peterson, P., Rigby, E.B., Phipps, P.B.P., Cappell, R.J., Tremoureaux, R., 1981. Atmospheric corrosion of copper and silver. *Journal of the Electrochemical Society* 128, 275–284.
- Richter, F.M., Watson, E.B., Mendybaev, R.A., Teng, F.-Z., Janney, P.E., 2008. Magnesium isotope fractionation in silicate melts by chemical and thermal diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 206–220.
- Rickard, D., Luther, G.W., 2007. Chemistry of Iron Sulfides. *Chemical Reviews* 107, 514–562.
- Rickard, D., Luther, G.W., 1997. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 135–147.
- Robineau, M., Romaine, A., Sabot, R., Jeannin, M., Deydier, V., Necib, S., Refait, P., 2017. Galvanic corrosion of carbon steel in anoxic conditions at 80° C associated with a heterogeneous magnetite (Fe₃O₄)/mackinawite (FeS) layer. *Electrochimica Acta* 255, 274–285.
- Romaine, A., 2015. 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.
- Ropital, F., Chauvin, Y., 2010. Corrosion and degradation of metallic materials: understanding of the phenomena and applications in petroleum and process industries. Editions technip.
- Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 1998. Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 70, 217–235.
- Rutherford, W.M., 1975. Separation of Isotopes in the Thermal Diffusion Column. *Separation and Purification Methods* 4, 305–350.
- Saheb, M., Descostes, M., Neff, D., Matthiesen, H., Michelin, A., Dillmann, P., 2010. Iron corrosion in an anoxic soil: Comparison between thermodynamic modelling and ferrous archaeological artefacts characterised along with the local in situ geochemical conditions. *Applied geochemistry* 25, 1937–1948.
- San, N.O., Nazır, H., Dönmez, G., 2014. Microbially influenced corrosion and inhibition of nickel–zinc and nickel–copper coatings by *Pseudomonas aeruginosa*. *Corrosion Science* 79, 177–183.

- Sauer, K., Camper, A.K., Ehrlich, G.D., Costerton, J.W., Davies, D.G., 2002. *Pseudomonas aeruginosa* displays multiple phenotypes during development as a biofilm. *Journal of bacteriology* 184, 1140–1154.
- Scaini, M.J., Bancroft, G.M., Lorimer, J.W., Maddox, L.M., 1995. The interaction of aqueous silver species with sulphur-containing minerals as studied by XPS, AES, SEM, and electrochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2733–2747.
- Schaschl, E., 1980. Elemental sulfur as a corrodent in deaerated neutral aqueous solutions. *Brea. Materials Performance* 19, 4.
- Schauble, E.A., 2004. Applying Stable Isotope Fractionation Theory to New Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 65–111.
- Schoonen, M.A.A., Barnes, H.L., 1991. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS₂ below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1495–1504.
- Scofield, J.H., 1976. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8, 129–137.
- Sease, C., Selwyn, L.S., Zubiate, S., Bowers, D.F., Atkins, D.R., 1997. Problems with coated silver: whisker formation and possible filiform corrosion. *Studies in Conservation* 42, 1–10.
- Seyoux, A., Marcus, P., 2016. Analysis of the chemical or bacterial origin of iron sulfides on steel by time of flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). *Corrosion Science* 112, 728–733.
- Shimizu, K., Aoki, K., Osteryoung, R.A., 1981. Electrochemical behavior of sulfide at the silver rotating disc electrode: Part I. Polarization behavior of silver sulfide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 129, 159–169.
- Shoosmith, D.W., 1980. The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C. *Journal of The Electrochemical Society* 127, 1007.
- Sim, M.S., Ono, S., Donovan, K., Templer, S.P., Bosak, T., 2011. Effect of electron donors on the fractionation of sulfur isotopes by a marine *Desulfovibrio* sp. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 4244–4259.
- Smith, S.N., Joosten, M.W., 2006. Corrosion of carbon steel by H₂S in CO₂ containing oilfield environments, in: *CORROSION 2006*. NACE International.
- Stephan, T., 2001. TOF-SIMS in cosmochemistry. *Planetary and Space Science* 49, 859–906.

- Stipanicev, M., Turcu, F., Esnault, L., Schweitzer, E.W., Kilian, R., Basseguy, R., 2013. Corrosion behavior of carbon steel in presence of sulfate-reducing bacteria in seawater environment. *Electrochimica Acta* 113, 390–406.
- Sweeney, R.E., Kaplan, I.R., 1973. Pyrite Framboid Formation; Laboratory Synthesis and Marine Sediments. *Economic Geology* 68, 618–634.
- Taylor, J.B., Langmuir, I., 1933. The Evaporation of Atoms, Ions and Electrons from Caesium Films on Tungsten. *Physical Review* 44, 423–458.
- Thierry, D., Sand, W., 2011. Microbially influenced corrosion, in: *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition*. Edited by Philippe Marcus, pp. 737–776.
- Thode, H., 1991. Sulphur Isotopes in Nature and the Environment: An Overview, in: *Stable Isotopes in the Assessment of Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*. H.R. Krouse and V.A. Grinenko.
- Thode, H., Monster, J., Dunford, H., 1961. Sulphur isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 25, 159–174.
- Thode, H.G., Cragg, C.B., Hulston, J.R., Rees, C.E., 1971. Sulphur isotope exchange between sulphur dioxide and hydrogen sulphide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 35–45.
- Thode, H.G., Macnamara, J., Collins, C.B., 1949. Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. *Canadian Journal of Research* 27b, 361–373.
- Torres Bautista, B.E., Carvalho, M.L., Seyeux, A., Zanna, S., Cristiani, P., Tribollet, B., Marcus, P., Frateur, I., 2014. Effect of protein adsorption on the corrosion behavior of 70Cu–30Ni alloy in artificial seawater. *Bioelectrochemistry* 97, 34–42.
- Torres Bautista, B.E., Wikieł, A.J., Datsenko, I., Vera, M., Sand, W., Seyeux, A., Zanna, S., Frateur, I., Marcus, P., 2015. Influence of extracellular polymeric substances (EPS) from *Pseudomonas* NCIMB 2021 on the corrosion behaviour of 70Cu–30Ni alloy in seawater. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 737, 184–197.
- van Dijk, J., Fernandez, A., Müller, I.A., Lever, M., Bernasconi, S.M., 2018. Oxygen isotope fractionation in the siderite-water system between 8.5 and 62 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 220, 535–551.
- Vickerman, J.C., Gilmore, I.S., 2011. *Surface analysis: the principal techniques*. John Wiley & Sons.
- Videla, H.A., 2000. An overview of mechanisms by which sulphate-reducing bacteria influence corrosion of steel in marine environments. *Biofouling* 15, 37–47.

- Videla, H.A., Herrera, L.K., 2009. Understanding microbial inhibition of corrosion. A comprehensive overview. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 896–900.
- Wagner, C., 1953. Investigations on Silver Sulfide. *The Journal of Chemical Physics* 21, 1819–1827.
- Wanklyn, J.N., Spruit, C.J.P., 1952. Influence of sulphate-reducing bacteria on the corrosion potential of iron. *Nature* 169, 928.
- Warde, C.J., Corish, J., O'Briain, C.D., 1975. Electrochemical Studies at Silver/Alpha-Silver Sulfide Interfaces I. The Sulfidation of Silver. *Journal of the Electrochemical Society* 122, 1421–1426.
- Warren, G.W., Drouven, B., Price, D.W., 1984. Relationships between the pourbaix diagram for Ag-SH 2 O and electrochemical oxidation and reduction of Ag 2 S. *Metallurgical Transactions B* 15, 235–242.
- Weaver, J.F., Hoflund, G.B., 1994. Surface Characterization Study of the Thermal Decomposition of AgO. *The Journal of Physical Chemistry* 98, 8519–8524.
- Wikieł, A.J., Datsenko, I., Vera, M., Sand, W., 2014. Impact of *Desulfovibrio alaskensis* biofilms on corrosion behaviour of carbon steel in marine environment. *Bioelectrochemistry* 97, 52–60.
- Wikjord, A.G., Rummery, T.E., Doern, F.E., Owen, D.G., 1980. Corrosion and deposition during the exposure of carbon steel to hydrogen sulphide-water solutions. *Corrosion Science* 20, 651–671.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L., 1996. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4167–4179.
- Woese, C.R., 1996. Whither microbiology Phylogenetic trees. *Current biology: CB* 6, 1060–1063.
- Wright, J.D., 2000. Global climate change in marine stable isotope records, in: Noller, J.S., Sowers, J.M., Lettis, W.R. (Eds.), *AGU Reference Shelf*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 427–433.
- Yamaguchi, S., Katsurai, T., 1960. Zur Bildung des ferromagnetischen Fe₃S₄. *Colloid & Polymer Science* 170, 147–148.
- Yamaguchi, S., Wada, H., 1972. Aging of colloidal iron sulfide. *Journal of Colloid and Interface Science* 40, 477–478.

- Yang, C.J., Liang, C.H., Liu, X., 2007. Tarnishing of silver in environments with sulphur contamination. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 54, 21–26.
- Yang, S., Wu, J., Christou, A., 2006. Initial stage of silver electrochemical migration degradation. *Microelectronics Reliability* 46, 1915–1921.
- Zhao, K., 2008. Investigation of microbiologically influenced corrosion (MIC) and biocide treatment in anaerobic salt water and development of a mechanistic MIC model. Ohio University.
- Zinkevich, V., Beech, I.B., 2000a. Isolation of intact high molecular weight chromosomal DNA from *Desulfovibrio* spp. *Mol. Biol. Today* 1, 29–33.
- Zinkevich, V., Beech, I.B., 2000b. Screening of sulfate-reducing bacteria in colonoscopy samples from healthy and colitic human gut mucosa. *FEMS Microbiol. Ecol.* 34, 147–155.

A. Annexes – Techniques expérimentales

La microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique, AFM, est une technique de microscopie à champ proche reposant sur la mesure de forces d'interactions entre une pointe fine et la surface d'un échantillon. La pointe est maintenue sur un microlevier (cantilever). Les différentes interactions (attractives et/ou répulsives) entre la pointe et la surface engendrent une déviation du microlevier. Cette déviation est mesurée et permet d'obtenir une image de la topographie.

Ces variations sont mesurées grâce à un faisceau laser qui est réfléchi sur le microlevier et qui est capté par une photo-diode. Les déplacements verticaux et horizontaux du laser se produisent par la courbure du microlevier, modifiée elle-même par la topographie de la surface.

Dans cette étude, les mesures de rugosité ont été faites en mode contact, de sorte que la pointe soit au contact en permanence avec la surface et les forces sont répulsives.

Les mesures de rugosité ont été faites avec un appareil Nano-Observer AFM de la compagnie CSI, utilisé à l'air. Des microleviers en silicium fournis par Applied NanoStructures sont utilisés avec une force constante de 25-75 N.m^{-1} . Le rayon de l'extrémité de la pointe est inférieur à 10 nm. Le logiciel utilisé permettant le contrôle du microscope et d'enregistrer les données est le logiciel NanoSolution fourni par CSI. Les images ont été retraitées avec le logiciel Gwyddion.

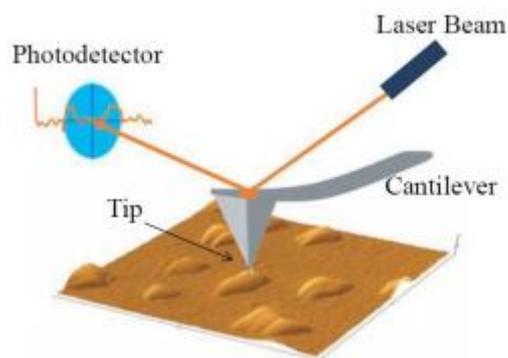


Figure A-2: Principe de l'AFM (Vickerman and Gilmore, 2011)

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X : XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

La spectroscopie de photoélectrons induite par rayons X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse élémentaire et quantitative de couches minces et/ou ultra-minces (d'épaisseur inférieure ou égale à 10 nm). Elle permet la mesure de la composition élémentaire, composition chimique et l'état chimique d'éléments présents à la surface d'un matériau.

a) Principe

Cette technique repose sur l'interaction rayonnement-matière (Figure A-3) et permet une analyse chimique sur une profondeur inférieure ou égale à 10 nm. C'est une technique non destructive.

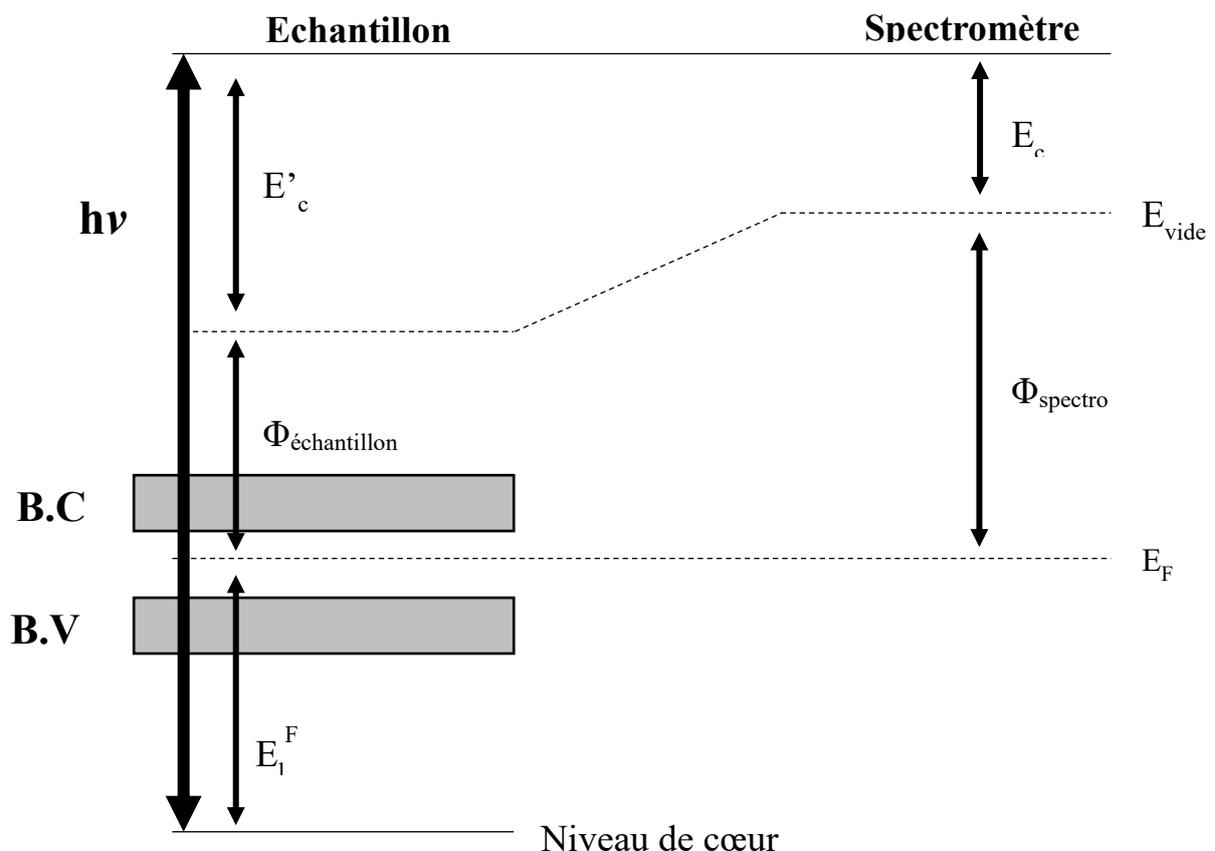


Figure A-3: Schéma du principe de l'XPS

Au sein de la chambre d'analyse sous ultra-haut vide de l'XPS, la surface de l'échantillon à caractériser est irradiée par un faisceau de rayons X émis par une source d'énergie $h\nu$ (h constante de Planck et ν la fréquence de la radiation). Ce photon est absorbé par l'atome en surface et entraîne l'émission d'un photoélectron. La loi de conservation permet d'écrire le bilan énergétique suivant :

$$h\nu = E_c + E_l^F + \Phi_{spectro} \quad \text{Équation A-1}$$

Où $h\nu$ est l'énergie du faisceau de rayons X incidents, E_c l'énergie cinétique du photoélectron éjecté du matériau dans le vide, E_l^F énergie de liaison de l'électron éjecté par rapport au niveau de Fermi, caractéristique de l'élément et de son environnement chimique, et $\Phi_{spectro}$ le travail de sortie du spectromètre.

L'émission du photoélectron entraîne la formation d'une lacune dans l'orbitale électronique. Cette lacune peut être comblée par un électron provenant d'un niveau plus élevé. Ce phénomène s'accompagne d'un excès d'énergie dissipé par une désexcitation, soit par l'émission de photons (fluorescence X) soit par l'émission d'un électron situé sur un niveau électronique plus élevé (électron Auger).

b) Aspects qualitatifs des spectres XPS

La simple observation d'un spectre général XPS, balayant une large gamme en énergie entre 0 et 1200 eV (Figure A-4), nous renseigne sur les principaux éléments présents en surface de l'échantillon. Des spectres à plus haute résolution permettent l'accès à des informations chimiques (degrés d'oxydation et environnement chimique).

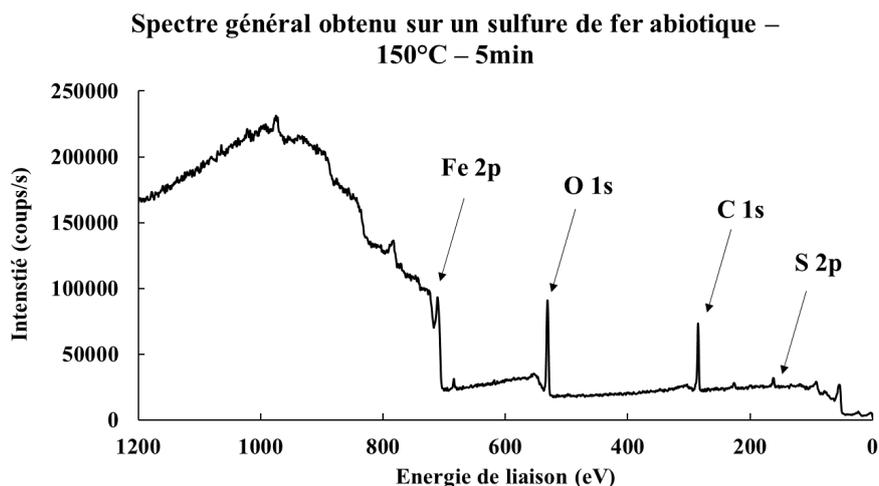


Figure A-4: Spectre général obtenu sur un échantillon de sulfure de fer abiotique formé par voie gazeuse à 150°C pendant 5 min (H_2S)

Sur un spectre général, il est possible d'observer différents aspects sur le spectre général :

- Le bruit de fond : Lorsqu'un élément se trouve en profondeur de la surface, des électrons vont être émis et vont subir de nombreux chocs inélastiques. Lors des chocs, les électrons perdent donc de l'énergie cinétique, ce qui crée le phénomène de bruit de fond.
- Les déplacements chimiques : Ces déplacements chimiques permettent de renseigner sur l'environnement chimique d'où provient l'électron émis.
- Les structures secondaires :
 - La désexcitation par émission d'électrons Auger : L'atome photoionisé possède une lacune électronique dans un niveau de cœur au moment de la photoémission. Cette lacune peut être comblée soit par un électron d'une énergie supérieure. Dans ce cas, soit l'énergie libérée est émise sous la forme de photons (fluorescence) soit elle peut servir à éjecter un autre électron de cœur : l'électron Auger.
 - Les pertes d'énergie discrètes par excitation de plasmon : lorsque la surface présente un caractère métallique, une partie de l'énergie cinétique du photoélectron sert à l'excitation des électrons de conduction. Cette excitation d'électrons de conduction engendre des pics satellites, appelés plasmons.

Pour la décomposition des spectres, il faut prendre en compte le couplage spin-orbite. Les orbitales atomiques s'écrivent avec la nomenclature suivante nlj où n est le nombre quantique principal, l le nombre quantique secondaire et j le moment angulaire du spin. Lorsque l est ≥ 1 , les photoélectrons issus de ces orbitales peuvent donner des doublets dont les énergies de liaisons diffèrent et dont l'écart est propre à l'élément et indépendant de la matrice dans lequel il se trouve. Le rapport des aires du doublet est fixe et dépend de la dégénérescence de chaque état de spin. Par exemple pour le niveau de cœur $2p$, le ratio des aires correspondant aux 2 spins sera 1 : 2. Ces ratios ont été pris en compte lors des décompositions des orbitales p et d comme indiqués dans le Tableau A-1.

Orbitales atomiques	Valeurs de j	Rapport des aires
s	1/2	-
p	1/2 et 3/2	1 : 2
d	3/2 et 5/2	2 : 3
f	5/2 et 7/2	3 : 4

Tableau A-1: Rapport des aires en fonction de l'orbitale atomique et en fonction de leur moment angulaire

c) Aspects quantitatifs des spectres XPS

L'aire du pic obtenue par XPS est utilisée pour quantifier l'élément dans une couche pouvant aller jusqu'à 10 nm. L'aire (I_{ij}) du pic du photoélectron j obtenu à partir de la surface d'un élément i de l'échantillon M dans une matrice N jusqu'à la profondeur d'émission z se traduit selon l'équation suivante :

$$I_N^M = kA(\beta)FT(E_c)\sigma \int D_N^M(z) \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \sin \beta}\right) dz \quad \begin{array}{l} \text{Équation} \\ \text{A-2} \end{array}$$

Où

- k constante caractéristique du spectromètre indépendante de l'élément, incluant le flux de photons, l'aire de l'échantillon analysé et le rendement du détecteur,
- β angle entre la surface de l'échantillon et la direction d'émission des photoélectrons, généralement 90° ,
- $A(\beta)$ aire de l'échantillon analysé,
- F flux de photons

- $T(E_c)$ facteur de transmission de l'analyseur (valeur dépendante de l'énergie cinétique de l'élément analysé)
- σ section efficace de photoionisation pour un élément N et un niveau de cœur donné, c'est-à-dire la probabilité d'émission de photoélectrons après irradiation par un photon d'énergie $h\nu$,
- z variable caractéristique de la profondeur analysée du matériau
- λ_N^M libre parcours moyen inélastique des photoélectrons N dans la matrice M
- $D_N^M(z)$ densité de l'élément N dans la matrice M à la profondeur z

A partir d'un modèle représentant la surface étudiée, il est possible d'intégrer l'équation Équation A-2.

Le modèle peut être une couche homogène et infinie, un empilement de couches, des îlots, ou encore une couche mixte. Selon le type de modèle, les bornes d'intégration seront différentes. Par exemple, dans le cas d'une couche homogène et infinie, l'intensité d'un élément A présent dans la phase AB peut s'écrire de la manière suivante, en intégrant de 0 à ∞ :

$$I_{AB}^A = kT(E_c)\sigma_A D_{AB}^A \lambda_{AB}^A \quad \text{Équation A-3}$$

d) Instrumentation et paramètres expérimentaux

Au sein du laboratoire, les analyses par spectroscopie XPS sont faites sur un spectromètre ESCALAB[®] 250 de la société Thermo Electron (Figure A-5).

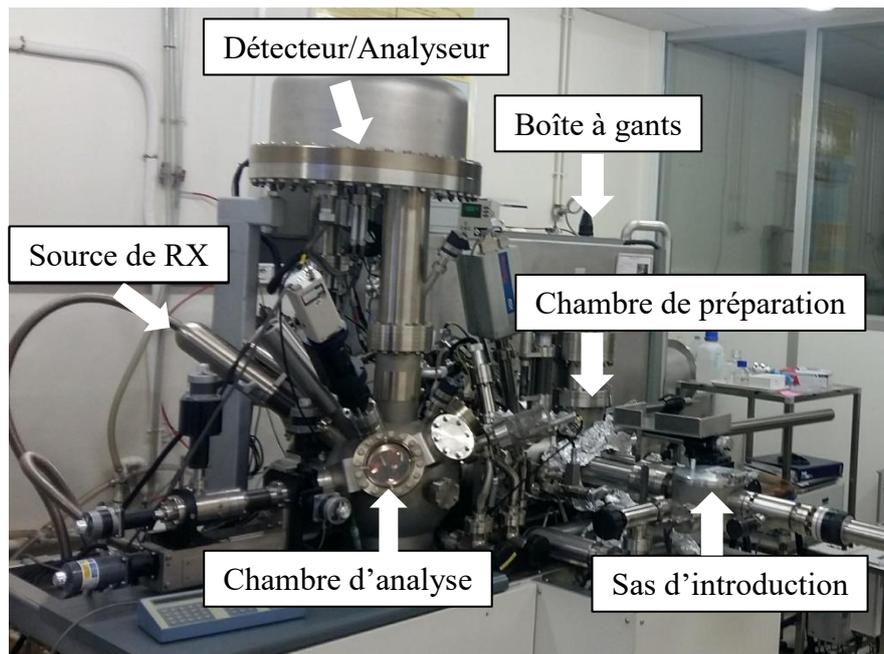


Figure A-5: Spectromètre ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation

L'appareil d'XPS est équipé de 3 parties principales :

- Un sas d'introduction qui permet le passage de la pression atmosphérique à une pression de l'ordre de 10^{-8} mbar.
- Une chambre de préparation
- Une chambre d'analyse au sein de laquelle l'échantillon est analysé, sous une pression de l'ordre de 10^{-10} mbar.

La source utilisée est une source monochromatique d'Al $K\alpha$ (1486,6 eV) émise par une anode en aluminium. Les tailles des zones analysées sont d'un diamètre de 500 μm . Les échantillons ont été analysés avec un angle d'émergence $\Theta = 90^\circ$ (angle entre l'analyseur et la surface).

Les spectres généraux ont été enregistrés avec une énergie de passage de 100 eV et un pas de 1 eV, les niveaux de cœur avec une énergie de passage à 20 eV et un pas de 0,1 eV.

Le traitement des données a été effectué grâce au logiciel Advantage de Thermo Electron et CasaXPS, en appliquant le bruit de fond de type Shirley, les pics sont formés avec un ratio Lorentzien/Gaussien de 30/70.

La spectrométrie d'ions secondaires à temps de vol : ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometer)

La spectrométrie ToF-SIMS est une technique d'analyse d'extrême surface. Elle permet la caractérisation chimique de la surface. Cette technique est extrêmement sensible et peut détecter tous les éléments y compris l'hydrogène H et jusqu'à moins de quelques ppm.

a) Principe

La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau d'ions primaires pulsé ou d'amas polyatomiques chargés (clusters) avec une énergie de quelques keV (25 keV).

La source d'ions primaires peut être constituée de gaz nobles comme l'argon Ar, mais aussi des métaux ionisés comme le galium Ga, le bismuth Bi. Dans le cas de métaux, le métal utilisé est chauffé jusqu'à vaporisation puis il est ionisé et ensuite on choisit un état de charge, par exemple pour le bismuth, plusieurs états peuvent être utilisés comme Bi^+ ou Bi^{3+} .

A la suite du bombardement du faisceau d'ions primaires sur la surface, cela crée l'émission d'une variété de particules secondaires, comme des électrons, des espèces neutres, des atomes et des molécules provenant de la surface de l'échantillon, approximativement seulement 1% de ces particules est chargée positivement ou négativement.

Quand les ions du faisceau primaire bombardent la surface de l'échantillon, leur énergie est transmise aux atomes suivant deux types de processus (Figure A-6).

Dans le cas d'utilisation d'un ion monoatomique ou biatomique pour faisceau d'ion primaire (comme le Bi^+ , Ar^+ , Cs^+ , Ga^+ , ou O_2^-), la pulvérisation de la surface entraîne le phénomène de cascades de collisions d'après Sigmund. Une partie de l'énergie envoyée à la surface du matériau conduit à l'émission des atomes ou d'ions dans le vide. L'autre partie de l'énergie est dissipée dans le matériau et conduit à la création de défauts. Finalement, les particules primaires s'implantent en partie à la surface du matériau. La profondeur d'implantation dépend de l'énergie du faisceau d'ions primaires.

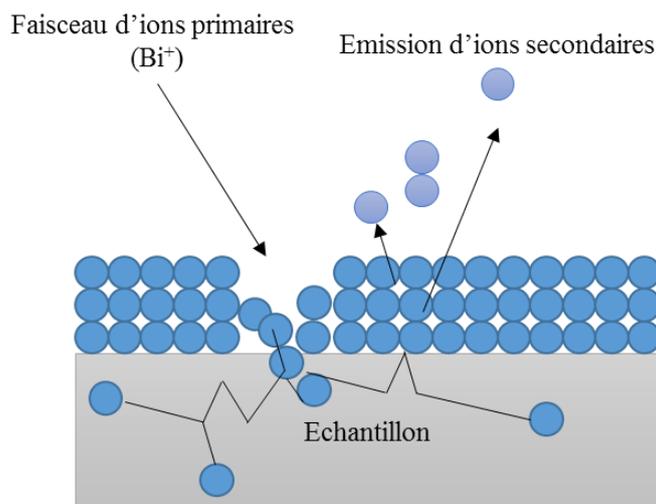


Figure A-6: Schéma sur le principe de la spectrométrie ToF-SIMS: le bombardement d'ions primaires engendre l'éjection d'ions secondaires provenant de la surface analysée

L'analyseur utilisé dans le cadre de la spectrométrie ToF-SIMS est un analyseur à temps de vol. Les ions secondaires sont éjectés de la surface, suite au bombardement d'ions primaires, ils sont accélérés grâce à un champ électrostatique (V) et possèdent donc une énergie cinétique (E_c) :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = zV_{acc}$$

Où m , z , v et V_{acc} sont la masse, la charge, la vitesse de la particule et V_{acc} la tension d'accélération, respectivement.

La vitesse v de ces ions secondaires peut se définir par leur temps de vol t et la distance parcourue L pour atteindre le détecteur. Cela peut se définir par la relation suivante :

$$t = \frac{L}{v}$$

Ce qui donne :

$$t = L \left(\frac{m}{2zV_{acc}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Ainsi, la mesure du temps de vol permet la détermination d'un rapport masse/charge des ions secondaires.

b) Les différents modes d'analyse

Trois modes d'analyse ToF-SIMS peuvent être utilisés afin d'avoir accès à différentes informations : mode spectroscopie, mode profil et mode imagerie chimique.

En mode spectroscopie, des spectres de masse sont obtenus avec une excellente résolution en masse ($m/\Delta m \approx 10\,000$). Ce mode permet l'analyse d'éléments présents en surface.

En mode profil, il y a une alternance entre deux faisceaux d'ions (dual beam mode) : un faisceau d'ions primaires (Bi^+) est utilisé pour l'analyse et un faisceau d'ions pour l'érosion (Cs^+). L'alternance de cycles d'analyse et d'érosion au centre du cratère d'érosion permet d'obtenir des spectres de masse à différents temps de décapage et de construire un profil de composition en profondeur. Ce profil de composition représente l'intensité de chaque ion en fonction du temps de décapage.

En mode imagerie, une image chimique 2D d'ions secondaires de la surface est obtenue. Dans ce mode, la résolution latérale est de l'ordre de 150 nm. Cependant, dans ces conditions, la résolution en masse est dégradée mais peut être améliorée en utilisation un faisceau d'ions primaires (Bi^+) séparé en multiplets de petits pulses.

Des images chimiques 3D peuvent également être obtenues en couplant le faisceau d'ions primaires (Bi^+) à un faisceau d'ions de décapage (Cs^+).

c) Instrumentation

Au cours de ce travail, les analyses ont été faites sur un spectromètre de masse résolu temps de vol ToF-SIMS V provenant de chez ION-TOF (Figure A-7). La pression de travail est de l'ordre de 10^{-9} mbar. Une boîte à gants sous atmosphère contrôlée est connectée au bâti ToF-SIMS. Cela permet le transfert et le stockage d'échantillons sans qu'ils soient affectés par l'atmosphère. Les données ont été traitées avec le logiciel Surface Lab 6.7 d'IonTOF. Les conditions analytiques choisies sont détaillées (**Chapitre 1**).

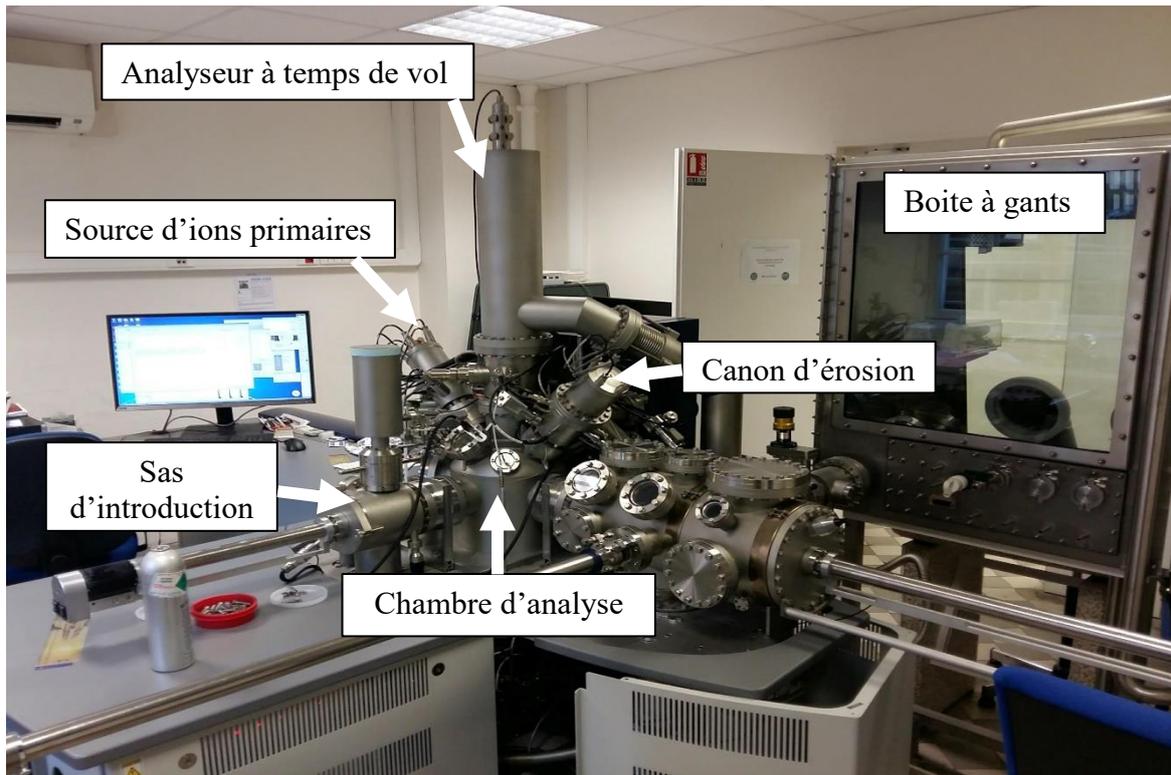


Figure A-7: Spectromètre de masse résolu en temps de vol ToF-SIMS V de ION TOF

B. Annexes – Paramètres de décomposition –XPS

Paramètres de décomposition – Sulfures de fer formés en phase gazeuse à haute température (Chapitre 2 – Partie 2)

Les paramètres de décomposition appliqués sur les trois échantillons de sulfures de fer (abiotique et biotique) sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau B-2) :

(a) Sulfure de fer abiotique 150 °C ; 5 min ; 150 mbar H ₂ S				
Niveau de cœur	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C 1s	C-C, C-H	284,9	285	1,2
	C-O	286,4	286,5	
	C=O	287,9	288	
	O=C-O	288,9	289	
O 1s	O ²⁻	530,1	530,2	1,4
	OH ⁻	531,5	531,6	
	O lié à la contamination carbonée	531,7	531,8	
	O lié aux sulfates			
S 2p	Sulfure	161,4 ; 162,6 ± 0,1	161,5 ; 162,7 ± 0,1	1,2
	Disulfure	162,8 ; 164 ± 0,1	162,9 ; 164,1 ± 0,1	
	Polysulfure	163,6 ; 164,8 ± 0,1	163,7 ; 164,9 ± 0,1	
	Sulfate	168,2 ; 169,4 ± 0,1	168,3 ; 169,5 ± 0,1	

(b) Sulfure de fer abiotique 300 °C ; 5 min ; 150 mbar H₂S				
Niveau de cœur	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C 1s	C-C, C-H	285,2	285	1,6
	C-O	286,7	286,5	
	C=O	288,3	288,1	
	O=C-O	289,3	289,1	
O 1s	O ²⁻	530	529,8	1,5
	OH ⁻	531,4	531,2	
	O lié à la contamination carbonée			
	H ₂ O _{ads}	533	532,8	
S 2p	Sulfure	161,4 ; 162,6 ± 0,1	161,2 ; 162,4 ± 0,1	0,9
	Disulfure	162,6 ; 163,8 ± 0,1	162,4 ; 163,6 ± 0,1	
	Polysulfure	163,5 ; 164,7 ± 0,1	163,3 ; 164,5 ± 0,1	
	Sulfate			

(c) Sulfure de fer biotique 150 °C ; 4h				
Niveau de cœur	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C 1s	C-C, C-H	284,4	285	1,5
	C-O	285,9	286,5	
	C=O	287,4	288	
	O=C-O	288,4	289	
O 1s	O ²⁻	529,9	530,5	1,5
	OH ⁻	531,9	532,5	

	O lié à la contamination carbonée	531,9	532,5	
	O lié aux sulfates	531,9	532,5	
	H ₂ O _{ads}	533,5	534,1	
S 2p	Sulfure	161,2 ; 162,4 ± 0,1	161,8 ; 163 ± 0,1	1,1
	Disulfure	162,4; 163,5 ± 0,1	163 ; 164,1 ± 0,1	
	Polysulfure	163,5; 164,7 ± 0,1	164,1 ; 165,3 ± 0,1	
	Sulfate	168,9 ; 170,1 ± 0,1	169,5 ; 170,7 ± 0,1	

Tableau B-2 : Paramètres de décomposition appliqués sur les trois échantillons de sulfures de fer : **(a)** sulfure de fer abiotique formé à 150°C pendant 5min sous 150 mbar H₂S, **(b)** sulfure de fer abiotique formé à 300°C pendant 5 min sous 150 mbar H₂S et **(c)** sulfure de fer biotique formé à 150°C pendant 4h.

Paramètres de décomposition – Sulfures d'argent formés pendant différents temps d'exposition au H₂S (Chapitre 3 – Partie 1)

(a) Sulfure d'argent ; 3 min ; 150 mbar H₂S ; 150°C				
Niveau de cœur	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C 1s	C-C, C-H	285,1	285	1,53 ± 0,1
	C-O	286,7 ± 0,2	286,6	
	C=O			
	O=C-O	289,2 ± 0,2	289,1	
O 1s	O lié à la contamination			1,6
	O lié à la contamination	532,4	532,3	
	H ₂ O _{ads}	534	533,9	
S 2p	Sulfures	161,2 ; 162,4	161,1 ; 162,3	0,8
	Sulfates	168,1 ; 169,2	168 ; 169,1	

(b) Sulfure d'argent ; 15 min ; 150 mbar H₂S ; 150°C				
Niveau de cœur	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur
C 1s	C-C, C-H	284,9	285	1,4
	C-O	286,4	286,5	
	C=O	288	288,1	
	O=C-O	288,9	289	
O 1s	O lié à la contamination	530,9	531	1,5
	O lié à la contamination	532,3	532,4	

	H ₂ O _{ads}	533,8	533,9	
S 2p	Sulfures	161,5 ; 162,6	161,6 ; 162,7	0,8
	Sulfates	167,7 ; 168,9	167,8 ; 169	

(c) Sulfure d'argent ; 30 min ; 150 mbar H₂S ; 150°C				
Niveau de cœur	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur
C 1s	C-C, C-H	285	285	1,3
	C-O	286,5	286,5	
	C=O			
	O=C-O	289	289	
O 1s	O lié à la contamination	531,1	531,1	1,4
	O lié à la contamination	532,3	532,3	
	H ₂ O _{ads}	533,8	533,8	
S 2p	Sulfures	161,4 ; 162,6	161,4 ; 162,6	0,8
	Sulfates	167,6 ; 168,8	167,6 ; 168,8	

(d) Sulfure d'argent ; 60 min ; 150 mbar H₂S ; 150°C				
Niveau de cœur	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur
C 1s	C-C, C-H	285,1	285	1,3
	C-O	286,6	286,5	
	C=O			
	O=C-O	289,1	289	
O 1s	O lié à la contamination	530,9	530,8	1,5
	O lié à la contamination	532,2	532,1	

	H ₂ O _{ads}	533,8	533,7	
S 2p	Sulfures	161,3 ; 162,5	161,2 ; 162,4	0,8
	Sulfates	167,9 ; 169,1	167,8 ; 169	

(e) Sulfure d'argent ; 300 min ; 150 mbar H₂S ; 150°C				
Niveau de cœur	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur
C 1s	C-C, C-H	284,9	285	1,36
	C-O	286,4	286,5	
	C=O			
	O=C-O	288,9	289	
O 1s	O lié à la contamination	531,1	531,2	1,5
	O lié à la contamination	532,1	532,2	
	H ₂ O _{ads}	533,6	533,7	
S 2p	Sulfures	161,3 ; 162,5	161,4 ; 162,6	0,8
	Sulfates	167,8 ; 169,9	167,9 ; 170	

Tableau B-3: Paramètres de décomposition appliqués sur les cinq échantillons de sulfures d'argent formés à 150°C sous 150 mbar H₂S pendant : (a) 3 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min et (e) 300 min.

Paramètres de décomposition – Sulfures d'argent formés à différentes températures (Chapitre 3 – Partie 2)

(a) Sulfure d'argent ; température ambiante ; 43h ; 150 mbar H₂S				
Niveau de cœur	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur
C 1s	C-C, C-H	284,9	285	1,5
	C-O	286,8	286,9	

	C=O			
	O=C-O	289,3	289,4	
	O lié à la contamination de surface	532,4	532,5	1,5
	H ₂ O _{ads}	533,8	533,9	
S 2p	Sulfures	161,2 ; 162,4	161,3 ; 162,5	0,8

(b) Sulfure d'argent ; 150°C ; 3 min ; 150 mbar H₂S				
Niveau de cœur	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur
C 1s	C-C, C-H	285,1	285	1,5
	C-O	286,7 ± 0,2	286,6	
	C=O			
	O=C-O	289,2 ± 0,2	289,1	
	O lié à la contamination de surface	532,4	532,3	1,6
	H ₂ O _{ads}	534	533,9	
S 2p	Sulfures	161,2 ; 162,4	161,1 ; 162,3	0,8
	Sulfates	168,1 ; 169,2	168 ; 169,1	

(c) Sulfure d'argent ; 300°C ; 3 min ; 150 mbar H₂S				
Niveau de cœur	Attribution	Energie de liaison (eV)	Energie de liaison corrigée (eV)	Largeur à mi-hauteur
C 1s	C-C, C-H	285	285	1,5
	C-O	286,5	286,5	
	C=O			
	O=C-O	289,2	289,2	

	O lié à la contamination de surface	532,4	532,4	1,5
	H ₂ O _{ads}	534	534	
S 2p	Sulfures	161,3 ; 162,4	161,3 ; 162,4	0,8

Tableau B-4: Paramètres de décomposition appliqués sur les trois échantillons de sulfures d'argent formés sous 150 mbar H₂S : **(a)** à température ambiante pendant 43h, **(b)** à 150°C pendant 3 min, **(c)** à 300°C pendant 3 min.

C. Annexes – Composition du milieu de croissance de la souche *Desulfovibrio Alaskensis*

Composition des vitamines utilisées

Pour 200 m L de solution de vitamines :

Élément	Masse pesée
B2 – riboflavin	0,02 g
Ajuster pH à 7,4 par ajout de NaOH (1M) avec Tris-HCl 50 mM	
B3 – nicotinic acid	0,05 g
B1 – Tiamine	0,06 g
B5 – Pentotenic acid	0,06 g
B6 – Piridoxine	0,06 g
B12 – Cicrocobalamine	0,005 g
C – Ascorbic acid	0,2 g
H – Biotine	0,001 g

Composition des traces éléments/métaux

Pour 1L de mélange :

Élément	Masse pesée
Nitriloacetic acid	1,5 g
Ajuster le pH à 6,5 avec KOH 5 M	
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,06 g or 3,0 g
MnSO ₄ ·H ₂ O	0,5 g
NaCl	1,0 g
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,1 g
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,1 g
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,1 g
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,1 g

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,01 g
$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,01 g
H_3BO_3	0,01 g
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,01 g
$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,001 g
pH 6,5 – 7,0 à la fin ; conserver à 4°C	

D. Annexes – Résultats complémentaires obtenus sur un échantillon d'acier N80 exposé à des conditions de géothermie

Afin de valider la méthodologie analytique sur des échantillons exposés à des conditions réelles de corrosion, le Département de Chimie et de la Corrosion des Métaux de l'Université de Sciences et Technologie de Cracovie (Pologne) nous a fourni un échantillon d'acier N80 dont la composition chimique est la suivante (Banaś et al., 2016):

Elément	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu
% en masse	0,375	0,245	1,560	0,0056	0,0054	0,045	0,053	0,011	0,1670	0,231

Tableau D-5: Composition chimique de l'acier N80 (Banaś et al., 2016)

Cet échantillon, poli mécaniquement, nettoyé sous un flux d'eau, rincé et dégraissé avec de l'alcool éthylique, a été exposé pendant 4 mois à un système de géothermie présentant les compositions chimiques et les conditions suivantes :

Concentration ionique				Composition des gaz de séparation	Propriétés physico-chimiques
Cation	mg/dm ³	Anion	mg/dm ³		
K ⁺	11.28	Cl ⁻	12.8	Gaz: 2.5cm ³ dans 1 dm ³ de l'eau analysée	Température = 41 ⁰ C Pression = 0.2 – 0.3 Mpa pH = 6.8 Potentiel redox : E _h = -311 mV Conductivité : γ ₂₅ = 0.510 mS/cm Minéralisation : M = 486.5 mg/dm ³ Dureté de l'eau : GH = 195.6 mg/dm ³ Dureté carbonatée : KH = 195.6 mg/dm ³ Dureté carbonatée nulle : NKH = 0 mg/dm ³ Composé silicaté (SiO ₂) : 18.4 mg/dm ³
Na ⁺	31.60	HCO ₃ ⁻	327.0		
Mg ²⁺	12.53	Br ⁻	<0.02		
Ca ²⁺	57.73	NO ₃ ⁻	0.4		
Fe ²⁺	1.22	SO ₄ ²⁻	5.30		
Ni ²⁺	0.07	CO ₃ ²⁻	<0.5		
Ba ²⁺	0.15	BO ₃ ³⁻	0.19		
Mn ²⁺	0.06	PO ₄ ³⁻	0.40		
Sr ²⁺	0.97				
Zn ²⁺	0.19				
Li ⁺	0.02			CO ₂ 1.1 % H ₂ S 0.001 % N ₂ : 98.9 %	

Annexes – Résultats complémentaires obtenus sur un échantillon d'acier N80 exposé à des conditions de géothermie

					Type d'eau : Eau HCO ₃ -Ca-Na d'après la classification Altowski-Szwiec
--	--	--	--	--	---

Tableau D-6: Compositions chimiques et propriétés physico-chimiques du milieu dans lequel l'échantillon d'acier N80 a été exposé pendant 4 mois.

Cet échantillon a été analysé par spectrométrie ToF-SIMS afin d'avoir accès à la composition isotopique des produits de corrosion soufrés présents à la surface du matériau.

Les analyses isotopiques ont été effectuées suivant les conditions définies lors du **Chapitre 1**. L'échantillon a été analysé une fois sur une zone en extrême surface. A l'issue de l'analyse effectuée par spectrométrie ToF-SIMS, nous obtenons des images 2D de l'extrême surface sur lesquelles il est possible d'identifier la présence localisée de l'ion ³²S⁻ et de l'ion ¹⁶O⁻.

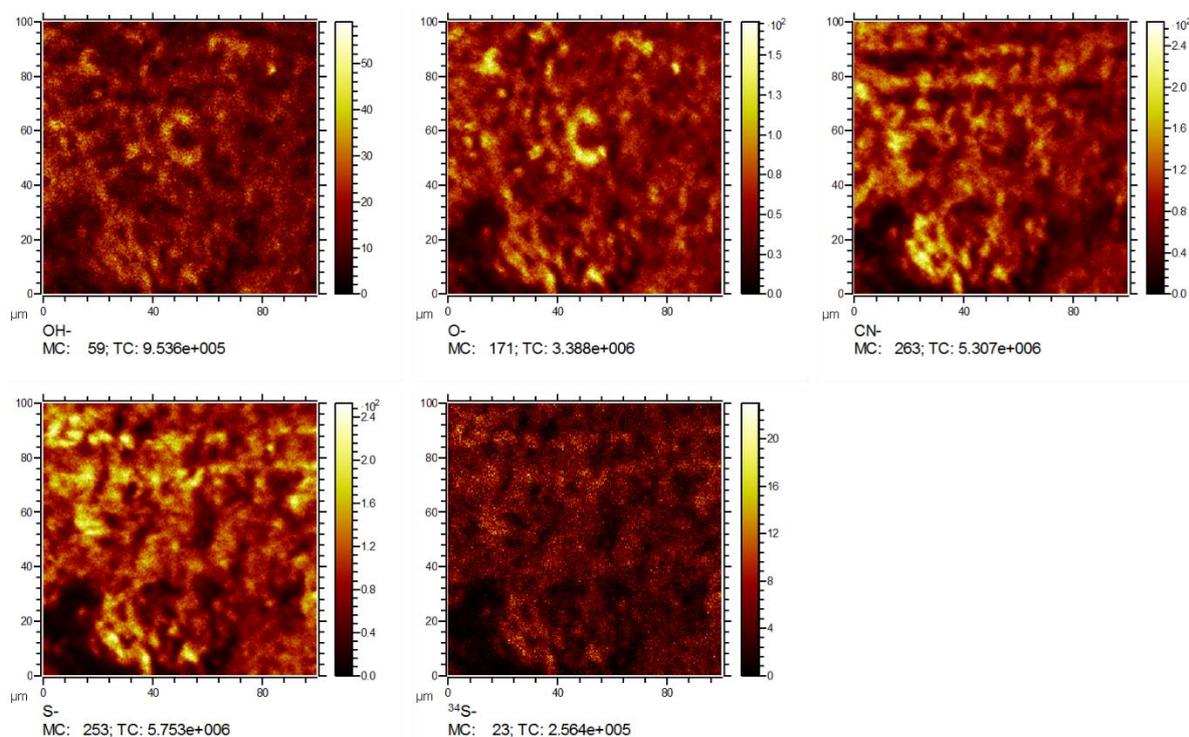


Figure D-8: Cartographies chimiques obtenues en extrême surface sur l'échantillon d'acier N80

Du fait de la localisation de l'ion ¹⁶O⁻, il est possible de sélectionner les zones relatives à cet élément (zones bleues) comme indiqué sur la figure suivante et de les enlever avant de calculer le fractionnement isotopique.

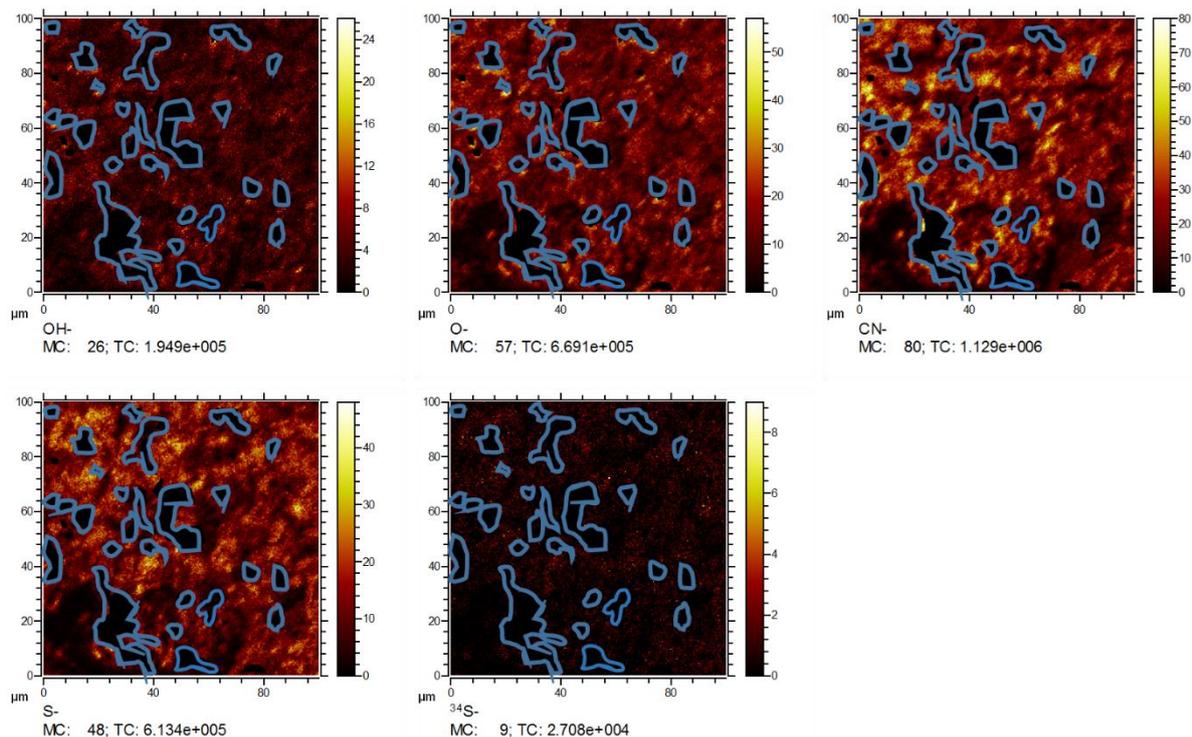


Figure D-9: Cartographies chimiques obtenues en extrême surface sur l'échantillon d'acier N80 avec les zones en bleu, correspondant au signal de l'ion $^{16}\text{O}^-$, éliminées.

A partir de ces images, nous pouvons avoir accès aux spectres de masse de l'extrême surface, sans la contribution de l'ion $^{16}\text{O}^-$. Les spectres de masse ont été décomposés selon la méthodologie détaillée au **Chapitre 1** (Figure D-10 et Figure D-11). La forme mathématique utilisée pour la décomposition est la forme LA(9,1.4,80).

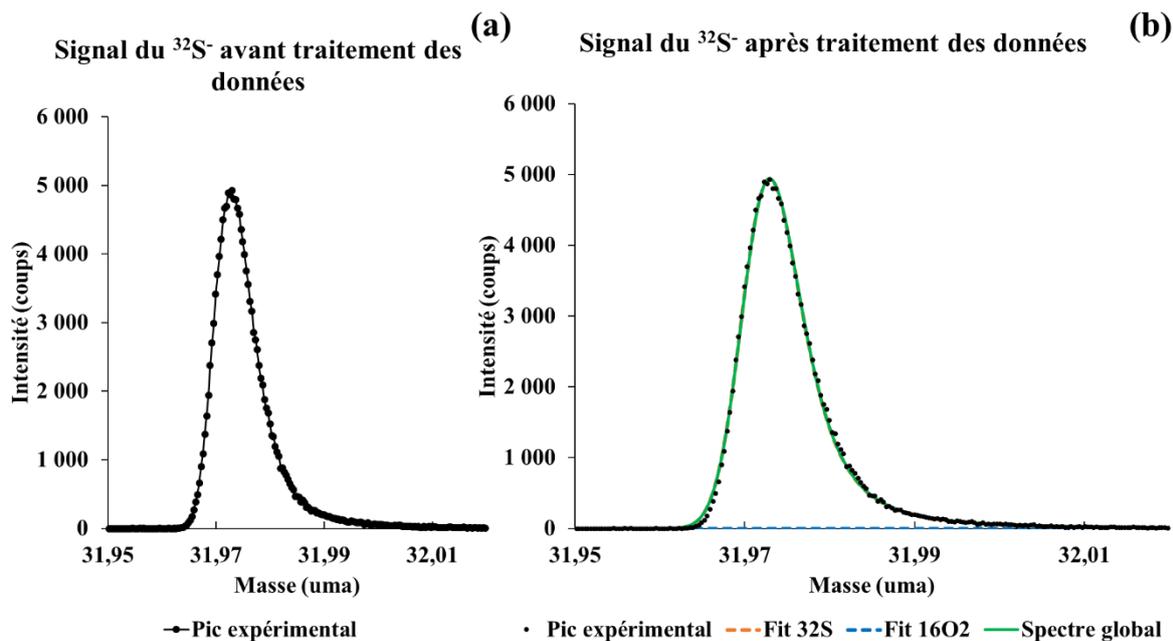


Figure D-10: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ de l’échantillon d’acier N80 après exposition à des conditions de géothermie pendant 4 mois (a) avant et (b) après décomposition des spectres.

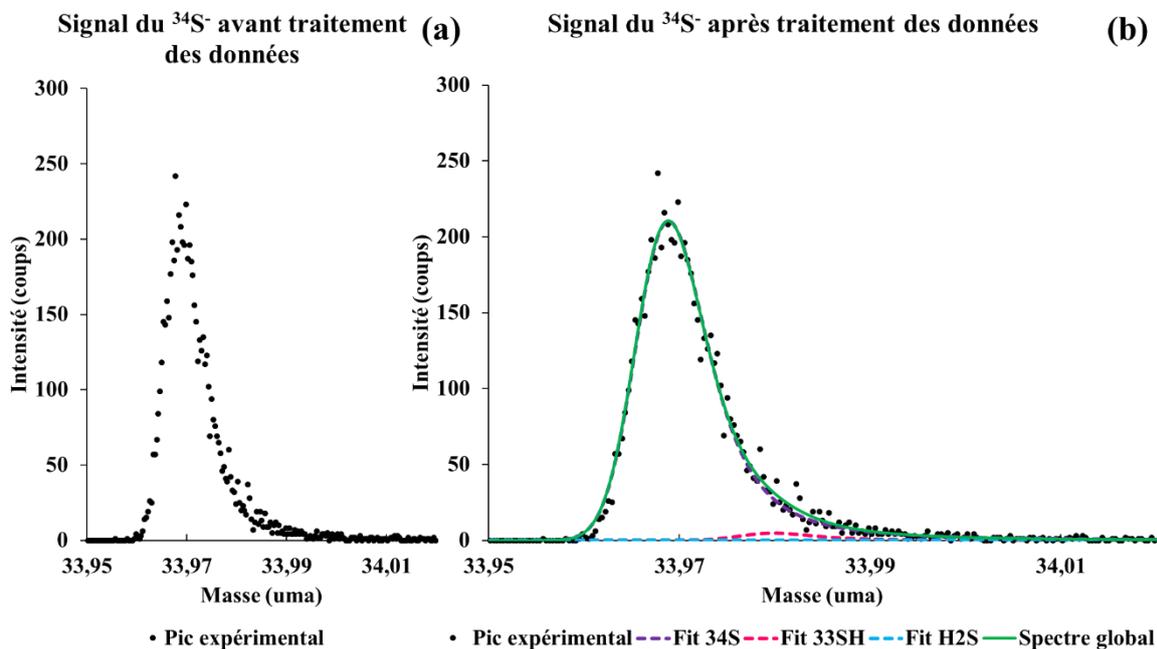


Figure D-11: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ de l’échantillon d’acier N80 après exposition à des conditions de géothermie pendant 4 mois (a) avant et (b) après décomposition des spectres.

Après décomposition, nous obtenons en extrême surface un fractionnement isotopique égal à $-27,40 \pm 7,05 \text{ ‰}$ (Figure D-12).

A partir de cette valeur de fractionnement isotopique et par comparaison aux résultats obtenus antérieurement (Figure D-12), nous pouvons conclure que le sulfure de fer formé est d’origine biotique. Cette conclusion est en accord avec l’observation par analyse microbiologique du milieu (réalisée par le Département de Chimie et de la Corrosion des Métaux de l’Université de Sciences et Technologie de Cracovie). En effet, au sein de ce milieu ont été identifiées un grand nombre de bactéries sulfato-réductrices telles que celles du genre *Desulfotomaculum*, du genre *Desulfobacter* et du genre *Desulfovibrio*.

Cette application confirme l’intérêt de la méthode développée dans ce travail de thèse pour identifier l’origine, abiotique ou biotique, de la corrosion.

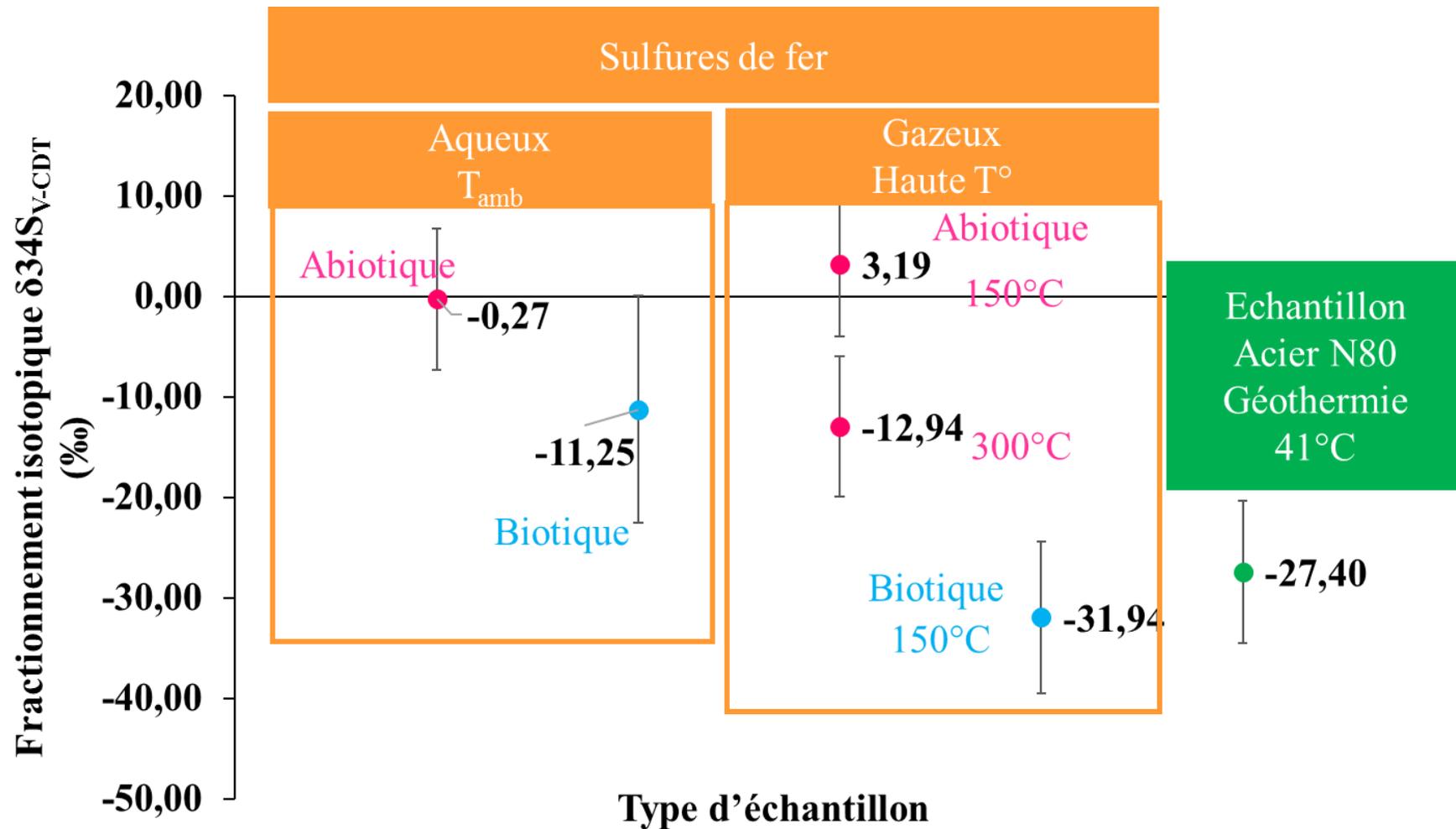


Figure D-12: Fractionnement isotopique obtenu sur les sulfures de fer abiotiques et biotiques et sur l'échantillon d'acier N80 exposé en conditions de géothermie.

Table des figures

Figure 0-1: Structure du manuscrit.....	4
Figure 0-2: Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-H ₂ O à 25°C avec 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ de fer en solution (Chivot, 2004).....	6
Figure 0-3: Les différents types de sulfure de fer et leurs caractéristiques (Rickard and Luther, 2007).....	8
Figure 0-4: Diagramme de Pourbaix du système Fe-S-H ₂ O à 25°C avec 10 ⁻⁶ mol/L de fer et 10 ⁻³ mol/L de soufre (Chivot, 2004)	11
Figure 0-5: Diagramme potentiel-pH du système Ag-S-H ₂ O à 25°C, à 1 atm et à différentes concentrations d'argent (10 ⁻³ et 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹). La concentration totale du soufre dissous est de 1,0 mol.L ⁻¹ (Warren et al., 1984).....	13
Figure 0-6: Schéma des processus impliqués dans la corrosion atmosphérique de l'argent illustré par Graedel (Graedel, 1992).....	13
Figure 0-7: Schéma du mécanisme de formation de whisker par Kasukabe (Kasukabe, 1983)	15
Figure 0-8 : Schéma des trois catégories de micro-organismes pouvant exister : (1) les bactéries, (2) les archées et (3) les eucaryotes (Rabus et al., 2013)	16
Figure 0-9: Schéma d'enveloppes cellulaires de cellules bactériennes de type Gram positif et Gram négatif (Depelteau et al., 2019)	17
Figure 0-10: Les différentes phase de la croissance bactérienne en fonction du temps (Bourat, 1992).....	19
Figure 0-11: Schéma des différentes étapes de formation du biofilm (Lappin-Scott et al., 2014)	20
Figure 0-12: Schéma du principe de la corrosion anoxique du fer conduisant à la formation d'un couplage galvanique (Marchal, 1999).....	22
Figure 0-13: Diffusion thermique permettant la séparation d'isotopes en phase gazeuse du néon d'après Rutherford (Rutherford, 1975)	28
Figure 0-14: Modèle de Rees revisité par Brunner et Bernasconi sur les différentes étapes de métabolisme de la bactérie et les étapes induisant un fractionnement isotopique (Brunner and Bernasconi, 2005; Rees, 1973).....	30

Figure 0-15: En milieu fermé, l'évolution du fractionnement isotopique du soufre des sulfures produits et des sulfates restant dans le milieu (Thode, 1991)	32
Figure I-1: Spectromètre ToF-SIMS V	36
Figure I-2: Principe de l'analyseur à temps de vol	37
Figure I-3: Profils des signaux de $^{32}\text{S}^-$ et de $^{34}\text{S}^-$ afin de mettre en évidence la zone où la loi statistique de Poisson s'applique et mise en évidence de la saturation du détecteur pour le signal de $^{32}\text{S}^-$	39
Figure I-4: Illustration du mode burst 4 pulses sur le signal du $^{32}\text{S}^-$	41
Figure I-5: Spectre de masse général entre 0 et 40 uma.....	43
Figure I-6: Profils d'intensité des éléments issu du spectre de masse de la Figure I-5.....	44
Figure I-7: Profil des éléments scindé en différentes zones et à chaque zone un spectre de masse associé	45
Figure I-8: Cartographie chimique de l'élément $^{16}\text{O}_2^-$	46
Figure I-9: Exemple de définition de région d'intégration sur le logiciel CasaXPS	48
Figure I-10: Signal du $^{37}\text{Cl}^-$ avec la forme mathématique LA(9,1.6,80)	50
Figure I-11: Signal du $^{32}\text{S}^-$ avant et après traitement des données par CasaXPS.....	52
Figure I-12: Signal du $^{34}\text{S}^-$ avant et après traitement des données par CasaXPS.....	52
Figure I-13: Graphique du fractionnement isotopique calculé après traitement des données par CasaXPS en fonction de la dose surfacique d'ions primaires Bi^+	53
Figure I-14: Fractionnement isotopique en fonction de la dose surfacique d'ions primaires Bi^+ avec des préparations de surface différentes (5 min, 10s puis 10s de bombardement au Cs^+) sur la même zone.....	55
Figure I-15: Signal du $^{32}\text{S}^-$ sur un échantillon de sulfure de fer formé par voie électrochimique avant (a) et après (b) traitement des données (avec CasaXPS).....	56
Figure I-16: Signal du $^{34}\text{S}^-$ sur un échantillon de sulfure de fer formé par voie électrochimique avant (a) et après (b) traitement des données (avec CasaXPS).....	57
Figure II-1: Montage de la cellule électrochimique à 3 électrodes	67
Figure II-2: Courbe i-E obtenue sur un substrat de fer pur immergé dans une solution contenant 10 mM Na_2S (pH 11). Vitesse de balayage 10 mV/s.	68
Figure II-3: Tube après centrifugation contenant le milieu bactérien (contenant les ions hydrogénosulfures et les ions sulfates) et les bactéries concentrées (amas noir).	71
Figure II-4: Prélèvement du surnageant contenant les ions hydrogénosulfures HS^- et les ions sulfates.....	71

Figure II-5: Procédé pour l'obtention du milieu contenant seulement les ions HS ⁻ : précipitation des sulfates de sodium avec du chlorure de baryum, puis filtration du précipité blanc (sulfates de baryum), et immersion des échantillons de fer pur pendant 24h dans une chambre anaérobie.	72
Figure II-6: Signal ³² S ⁻ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé par électrochimie (E _{appliqué} = -0,8 V/ECS)	76
Figure II-7: Signal ³⁴ S ⁻ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé par électrochimie (E _{appliqué} = -0,8 V/ECS)	76
Figure II-8: Signal ³² S ⁻ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer biotique formé par immersion dans un milieu contenant les ions hydrogénosulfures produits par des BSR.....	77
Figure II-9: Signal ³⁴ S ⁻ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer biotique formé par immersion dans un milieu contenant les ions hydrogénosulfures produits par des BSR.....	77
Figure II-10: Fractionnements isotopiques obtenus sur des sulfures de fer abiotique (rose) et biotique (bleu) formés dans des conditions aqueuses à température ambiante	79
Figure II-11: Bâti de sulfuration.....	82
Figure II-12: Bouteille contenant la culture de BSR et le gaz H ₂ S présent dans la partie supérieure de cette bouteille	83
Figure II-13: Système de sulfuration par voie bactérienne en utilisant le gaz H ₂ S produit par les BSR	84
Figure II-14: Echantillon de fer pur poli miroir placé dans le tube à essai chauffé jusqu'à 150°C au bain marie avec de l'huile siliconée pendant 4h	84
Figure II-15: Spectre général obtenu sur un sulfure de fer abiotique à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 5 min	88
Figure II-16: Spectres du niveau de cœur C 1s obtenus sur des échantillons de fer sulfurés : (a) par voie abiotique à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 5 min, (b) par voie abiotique à 300°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 5 min et (c) par voie biotique à 150°C pendant 4 h.	90
Figure II-17: Spectres du niveau de cœur O 1s obtenus sur des échantillons de fer sulfurés: (a) par voie abiotique à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 5 min, (b) par voie abiotique à 300°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 5 min et (c) par voie biotique à 150°C pendant 4 h.	92

Figure II-18: Spectres du niveau de cœur S 2p obtenus sur des échantillons de fer sulfurés: (a) par voie abiotique à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 5 min, (b) par voie abiotique à 300°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 5 min et (c) par voie biotique à 150°C pendant 4 h.	95
Figure II-19: Superposition des niveaux de cœur Fe 2p _{3/2} obtenus sur les sulfures de fer abiotiques formés sous 150 mbar H ₂ S à 150°C (bleu) et 300°C (gris) pendant 5 min, et biotique formé à 150°C pendant 4h par voie gazeuse (orange).....	100
Figure II-20: Cartographies de l'ion FeS ⁻ obtenues en extrême surface sur les sulfures de fer (abiotiques à 150°C et 300°C, et biotique à 150°C).....	104
Figure II-21: Images 2D des ions FeS ⁻ et OH ⁻ obtenues sur un sulfure de fer d'origine biotique. Les zones entourées en bleu délimitent l'espèce OH ⁻ sur les deux images chimiques 2D des espèces FeS ⁻ et OH ⁻	105
Figure II-22: Signal ³² S ⁻ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé à 150°C pendant 5 min sous 150 mbar H ₂ S.....	107
Figure II-23 : Signal ³⁴ S ⁻ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé à 150°C pendant 5 min sous 150 mbar H ₂ S.....	108
Figure II-24: Signal ³² S ⁻ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé à 300°C pendant 5 min sous 150 mbar H ₂ S.....	108
Figure II-25: Signal ³⁴ S ⁻ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer abiotique formé à 300°C pendant 5 min sous 150 mbar H ₂ S.....	109
Figure II-26: Signal ³² S ⁻ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer biotique formé à 150°C pendant 4h.....	109
Figure II-27: Signal ³⁴ S ⁻ avant (a) et après (b) traitement des données sur un sulfure de fer biotique formé à 150°C pendant 4h.....	110
Figure II-28 : Fractionnements isotopiques moyens obtenus sur les sulfures de fer formés en milieu par voie abiotique (150 et 300°C) et par voie biotique(150°C)	111
Figure II-29: Fractionnements isotopiques obtenus sur des sulfures de fer abiotique et biotique formés dans des conditions aqueuses à température ambiante, et des sulfures de fer formés dans des conditions gazeuses à haute température	116
Figure III-1: Diagramme potentiel - pH du système Ag-S-H ₂ O à 25°C, à 1 atm et à différentes concentrations d'argent (10 ⁻³ et 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹). La concentration totale du soufre dissout est de 1,0 mol.L ⁻¹ (Warren et al., 1984).....	126
Figure III-2: Schéma des processus impliqués dans la corrosion atmosphérique de l'argent illustré par Graedel (Graedel, 1992).....	127

Figure III-3: Schéma du protocole de sulfuration d'un échantillon d'argent	131
Figure III-4: Bâti de sulfuration thermique sous H ₂ S	132
Figure III-5: Spectre général obtenu sur un échantillon d'argent sulfuré à 150°C pendant 3 min sous 150 mbar H ₂ S	136
Figure III-6: Niveaux de cœur C 1s obtenus sur les échantillons d'argent sulfurés pendant : (a) 3 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min et (e) 300 min	139
Figure III-7 : Niveaux de cœur O 1s obtenus sur les échantillons d'argent sulfurés pendant : (a) 3 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min et (e) 300 min	142
Figure III-8: Niveaux de cœur S 2p obtenus sur les échantillons d'argent sulfurés pendant : (a) 3 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min et (e) 300 min	144
Figure III-9: Spectres des niveaux de cœur Ag 3d obtenus sur les sulfures d'argent formés à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant différents temps d'exposition à H ₂ S.....	146
Figure III-10: Spectres Auger obtenues sur des substrats d'argent métallique et de sulfure d'argent Ag ₂ S: (a) Raies Auger MNN obtenues par Buckley et al. (Buckley et al., 1989) sur (A) une pyrite traitée avec de l'argent, (B) un précipité d'Ag ₂ S et (C) Argent métallique, (b) Raies Auger MNN obtenues dans notre étude sur un substrat d'argent métallique et (c) Raies Auger MNN obtenues sur un sulfure d'argent Ag ₂ S.....	148
Figure III-11: Spectres des raies Auger obtenus sur des sulfures d'argent formés après différents temps de sulfuration	149
Figure III-12: Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C après 3 min de sulfuration avec deux composantes: argent métallique (noir pointillé) et Ag ₂ S (orange)	150
Figure III-13: Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C après 15 min de sulfuration avec deux composantes: argent métallique (noir pointillé) et Ag ₂ S (gris)....	150
Figure III-14 : Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C après 30 min de sulfuration avec deux composantes: argent métallique (noir pointillé) et Ag ₂ S (jaune). 151	
Figure III-15 : Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C après 60 min de sulfuration avec deux composantes: argent métallique (noir pointillé) et Ag ₂ S (bleu)... 151	
Figure III-16 : Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C après 300 min de sulfuration avec deux composantes: argent métallique (noir pointillé) et Ag ₂ S (vert pointillé).....	152
Figure III-17: Profils par abrasion ionique obtenus sur les substrats d'argent sulfurés pendant : (a) 3, (b) 15, (c) 30, (d) 60 et (e) 300 min à 150°C sous 150 mbar H ₂ S et (f) est l'image AFM	

obtenue sur le sulfure d'argent formé après 300 min de sulfuration à 150°C et à partir de laquelle la rugosité de surface a été déterminée à 25,3 nm.....	154
Figure III-18: Images chimiques 2D obtenues en extrême surface sur les échantillons sulfurés pendant: 3, 15, 30, 60 et 300 min à 150°C sous 150 mbar H ₂ S	157
Figure III-19: Région spectrale du ³² S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données.....	159
Figure III-20: Région spectrale du ³⁴ S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données.....	160
Figure III-21: Région spectrale du ³² S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 15 min (a) avant et (b) après décomposition des données.....	160
Figure III-22: Région spectrale du ³⁴ S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 15 min (a) avant et (b) après décomposition des données.....	161
Figure III-23: Région spectrale du ³² S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 30 min (a) avant et (b) après décomposition des données.....	161
Figure III-24: Région spectrale du ³⁴ S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 30 min (a) avant et (b) après décomposition des données.....	162
Figure III-25: Région spectrale du ³² S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 60 min (a) avant et (b) après décomposition des données.....	162
Figure III-26: Région spectrale du ³⁴ S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 60 min (a) avant et (b) après décomposition des données brutes.....	163
Figure III-27: Région spectrale du ³² S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 300 min (a) avant et (b) après décomposition des données.....	163
Figure III-28: Région spectrale du ³⁴ S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant 300 min (a) avant et (b) après décomposition des données.....	164
Figure III-29: Fractionnements isotopiques obtenus en extrême surface sur des échantillons sulfurés pendant des temps différents de sulfuration à 150°C sous 150 mbar H ₂ S	165
Figure III-30: Profils d'abrasion obtenus sur un sulfure d'argent formé après 300 min d'exposition au H ₂ S à 150°C. Les différents temps d'abrasion ensuite effectués pour atteindre différentes profondeurs dans la couche de sulfure d'argent sont indiqués sur le graphe.	168
Figure III-31: Schéma de principe des analyses à différentes profondeurs du sulfure d'argent	168
Figure III-32: Images 2D des espèces AgS ⁻ , ³² S ⁻ et ¹⁶ O ⁻ obtenues à différentes profondeurs	169

Figure III-33: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 300 min décapé 10s à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données.	170
Figure III-34: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 300 min décapé 10s à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données.	171
Figure III-35: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 300 min décapé 25s à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données.	171
Figure III-36 : Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 300 min décapé 25s à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données.	172
Figure III-37: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 300 min décapé 40s à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données.	172
Figure III-38: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C sous 150 mbar H_2S pendant 300 min décapé 40s à l'aide du canon Cs^+ (a) avant et (b) après décomposition des données.	173
Figure III-39: Schéma des analyses réalisées par ToF-SIMS à différentes profondeurs sur un échantillon sulfuré pendant 300 min à 150°C sous 150 mbar H_2S dont la couche de sulfure d'argent est de 18 nm d'épaisseur. La première couche de sulfure d'argent, liée à la phase de purge, détient le fractionnement isotopique naturel du soufre (vert), puis un enrichissement en ^{32}S a lieu par effet de température et un échange isotopique interne (entre l'ancienne et la nouvelle couche de sulfure d'argent) se produit (flèches noires).	175
Figure III-40: Fractionnement isotopique (orange) et épaisseur du sulfure (bleu) en fonction du temps de sulfuration d'un substrat d'argent métallique à 150°C sous 150 mbar H_2S	178
Figure III-41: Spectre général obtenu sur un échantillon d'argent sulfuré à température ambiante pendant 43h sous 150 mbar H_2S	185
Figure III-42: Spectres du niveau de cœur C 1s obtenu sur des sulfures d'argent formés sous 150 mbar H_2S : (a) à température ambiante pendant 43h, (b) à 150°C pendant 3 min, (c) à 300°C pendant 3 min	188

Figure III-43: Spectres du niveau de cœur O 1s obtenu sur les sulfures d'argent formés sous 150 mbar H ₂ S : (a) à température ambiante pendant 43h, (b) à 150°C pendant 3 min, (c) à 300°C pendant 3 min	189
Figure III-44: Niveau de cœur S 2p obtenu sur : (a) un sulfure d'argent formé à température ambiante pendant 43h, (b) à 150°C pendant 3 min, (c) à 300°C pendant 3 min sous 150 mbar H ₂ S	191
Figure III-45: Spectres du niveau de cœur Ag 3d obtenu sur les différents échantillons : argent métallique (tirets noir) et argent sulfuré sous 150 mbar H ₂ S à température ambiante pendant 43h (bleu), à 150°C (orange) et à 300°C (gris) pendant 3 min	192
Figure III-46: Spectres des raies Auger de l'argent sulfuré à différentes températures	193
Figure III-47: Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à température ambiante avec deux composantes: argent métallique (noir pointillé) et Ag ₂ S (bleu)	194
Figure III-48: Décomposition du spectre Auger du sulfure d'argent formé à 150°C avec deux composantes: argent métallique (noir pointillé) et Ag ₂ S (orange).....	195
Figure III-49: Décomposition du spectres Auger du sulfure d'argent formé à 300°C avec deux composantes: argent métallique (noir pointillé) et Ag ₂ S (gris)	195
Figure III-50: Profils d'abrasion obtenus sur les sulfures d'argent formés sous 150 mbar H ₂ S à température ambiante pendant 43h sous 150 mbar H ₂ S, à 150°C et à 300°C pendant 3 min	197
Figure III-51: Région spectrale du ³² S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à température ambiante pendant 43h (a) avant et (b) après décomposition des données.....	200
Figure III-52: Région spectrale du ³⁴ S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à température ambiante pendant 43h (a) avant et (b) après décomposition des données.....	201
Figure III-53: Région spectrale du ³² S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données	201
Figure III-54: Région spectrale du ³⁴ S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 150°C pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données.....	202
Figure III-55: Région spectrale du ³² S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 300°C pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données	202
Figure III-56: Région spectrale du ³⁴ S ⁻ d'un échantillon d'argent sulfuré à 300°C pendant 3 min (a) avant et (b) après décomposition des données	203
Figure III-57: Fractionnement isotopique obtenu sur les échantillons d'argent sulfurés sous 150 mbar d'H ₂ S en fonction de la température de sulfuration. La valeur de fractionnement	

isotopique obtenue à (150°C) est associée à la phase de purge formée à température ambiante et n'est donc pas représentative d'un fractionnement isotopique à 150°C.	204
Figure III-58: Schéma des zones analysées par ToF-SIMS situées en extrême surface avec les valeurs de fractionnement isotopique obtenues sur chaque sulfure d'argent formé à différentes températures	205
Figure III-59: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré par voie aqueuse à température ambiante pendant 10 min (a) avant et (b) après décomposition des données....	206
Figure III-60 : Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré par voie aqueuse à température ambiante pendant 10 min (a) avant et (b) après décomposition des données....	207
Figure III-61 : Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré par voie aqueuse à 70°C pendant 10 min (a) avant et (b) après décomposition des données	207
Figure III-62: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ d'un échantillon d'argent sulfuré par voie aqueuse à 70°C pendant 10 min (a) avant et (b) après décomposition des données.....	208
Figure III-63: Fractionnement isotopique obtenu en extrême surface en fonction de la voie de sulfuration (aqueuse ou gazeuse) et en fonction de la température. La valeur de fractionnement isotopique obtenue à (150°C) est attribuée à la phase de « purge » faite à température ambiante.	210
Figure III-64: Modèle en îlots d'une couche de sulfure d'argent sur un substrat d'argent métallique formée à température ambiante, 150°C et 300°C.....	211
Figure IV-1: Fractionnement isotopique obtenu sur les sulfures de fer et d'argent, abiotiques ou biotiques, formés en milieux gazeux ou aqueux. La valeur de fractionnement isotopique en parenthèse est associée à la phase de purge. La valeur de fractionnement isotopique considérée pour la température de 150°C est donc $10,76 \pm 0,92 \text{ ‰}$ (en s'affranchissant de la phase de purge). Cette valeur est obtenue en faisant la moyenne des valeurs de fractionnement isotopique obtenues en extrême surface pour des temps supérieurs de 15 min jusqu'à 300 min de sulfuration.....	220
Figure A-2: Principe de l'AFM (Vickerman and Gilmore, 2011)	257
Figure A-3: Schéma du principe de l'XPS	258
Figure A-4: Spectre général obtenu sur un échantillon de sulfure de fer abiotique formé par voie gazeuse à 150°C pendant 5 min (H_2S)	260
Figure A-5: Spectromètre ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation	263
Figure A-6: Schéma sur le principe de la spectrométrie ToF-SIMS: le bombardement d'ions primaires engendre l'éjection d'ions secondaires provenant de la surface analysée.....	265

Figure A-7: Spectromètre de masse résolu en temps de vol ToF-SIMS V de ION TOF.....	267
Figure D-8: Cartographies chimiques obtenues en extrême surface sur l'échantillon d'acier N80	280
Figure D-9: Cartographies chimiques obtenues en extrême surface sur l'échantillon d'acier N80 avec les zones en bleue, correspondant au signal de l'ion $^{16}\text{O}^-$, éliminées.	281
Figure D-10: Région spectrale du $^{32}\text{S}^-$ de l'échantillon d'acier N80 après exposition à des conditions de géothermie pendant 4 mois (a) avant et (b) après décomposition des spectres.	282
Figure D-11: Région spectrale du $^{34}\text{S}^-$ de l'échantillon d'acier N80 après exposition à des conditions de géothermie pendant 4 mois (a) avant et (b) après décomposition des spectres.	282
Figure D-12: Fractionnement isotopique obtenu sur les sulfures de fer abiotiques et biotiques et sur l'échantillon d'acier N80 exposé en conditions de géothermie.....	283

Table des tableaux

Tableau 0-1 : Les différents mécanismes induits par les BSR.....	24
Tableau I-1:Récapitulatif des conditions analytiques utilisées	42
Tableau I-2: Dans chaque région d'intégration, les possibles interférents identifiés et leurs masses associées.....	47
Tableau I-3: Valeurs moyennes des fractionnements isotopiques obtenus avant et après traitement des données par CasaXPS sur un échantillon de sulfure de fer abiotique formé par voie électrochimique	58
Tableau II-1: Composition du milieu de Widdel adapté à la croissance de la bactérie <i>D. alaskensis</i>	70
Tableau II-2: Possibles interférents massiques pour chaque gamme de masse	73
Tableau II-3: Récapitulatif des conditions de traitement thermique sous volume de H ₂ S constant sur deux échantillons de fer pur polis miroir.....	82
Tableau II-4: Possibles interférents pour chaque gamme de masse.....	86
Tableau II-5: Energies de liaison du carbone et de l'oxygène associés aux groupes fonctionnels: C-O, O-C-O, C=O et O-C=O.	89
Tableau II-6: Rapports atomiques des pics associés aux espèces sulfure et disulfure + polysulfure et aux espèces sulfate et sulfure provenant du niveau de cœur S 2p obtenus sur les trois échantillons	96
Tableau II-7: Rapports atomiques des pics associés aux niveaux de cœur S 2p (sans les sulfates) et O 1s (sans la contamination organique) sur les trois échantillons.....	97
Tableau II-8: Positions énergétiques des composantes S 2p _{3/2} et S 2p _{1/2} obtenues sur les trois échantillons.....	99
Tableau II-9: Valeurs des termes des équations du calcul de l'épaisseur de la couche d'oxydes et de sulfures de fer	101
Tableau II-10: Caractéristiques de décomposition pour le pic associé au fer métallique	102
Tableau II-11: Epaisseurs de couches de sulfures et d'oxydes de fer obtenues sur les trois échantillons.....	102
Tableau II-12: Valeurs des termes des équations pour le calcul d'épaisseur de la couche de contamination carbonée.....	103

Tableau II-13: Epaisseurs de couche de contamination carbonée obtenues sur les trois échantillons.....	103
Tableau II-14: Interférents possibles dans les gammes de masse contenant les signaux du $^{32}\text{S}^-$ et du $^{34}\text{S}^-$	105
Tableau II-15: Récapitulatif des paramètres utilisés pour la décomposition des signaux bruts sur chaque échantillon de sulfure de fer	106
Tableau II-16: Proposition de modèles de couches sur chaque échantillon avec les épaisseurs des couches d'oxydes et de sulfures de fer et de contamination carbonée, et les rapports atomiques S/O associés	113
Tableau III-1: Coefficients de diffusion de l'argent dans le sulfure d'argent à différentes températures (Allen and Moore, 1959)	128
Tableau III-2: Coefficients de diffusion du soufre dans le sulfure d'argent à différentes températures (Allen and Moore, 1959)	128
Tableau III-3: Récapitulatif des différentes conditions de sulfuration de l'argent métallique sous une pression constante d' H_2S (150 mbar H_2S) et à température constante (150°C).....	131
Tableau III-4: Conditions d'analyse pour les profils d'abrasion.....	133
Tableau III-5: Possibles interférents pour chaque gamme de masse.....	134
Tableau III-6: Energies de liaison du carbone et de l'oxygène associées aux groupes fonctionnels: C-O, O-C-O, C=O et O-C=O.	137
Tableau III-7: Positions énergétiques du niveau de cœur Ag 3d obtenus sur les échantillons d'argent métallique, de sulfure d'argent Ag_2S et sulfurés pendant différents temps d'exposition au H_2S	145
Tableau III-8: Rapports atomiques Ag/S calculés à partir de l'aire des pics des niveaux de cœur Ag 3d et S 2p.....	146
Tableau III-9: Epaisseur de la couche de sulfure d'argent déterminée par profilométrie sur chaque échantillon sulfuré pendant 3, 15, 30, 60 et 300 min à 150°C sous 150 mbar H_2S ...	156
Tableau III-10: Formes mathématiques utilisées pour la décomposition des spectres de masse obtenus sur les échantillons sulfurés pendant 3, 15, 30, 60 et 300 min à 150°C sous 150 mbar H_2S	158
Tableau III-11: Fractionnement isotopique obtenu en extrême surface sur les échantillons sulfurés pendant 3, 15, 30, 60 et 300 min à 150°C sous 150 mbar H_2S	164
Tableau III-12: Forme mathématique utilisée pour la décomposition des spectres de masse obtenus à chaque profondeur analysée.....	170

Tableau III-13: Fractionnement isotopique calculé à chaque profondeur analysée dans la couche de sulfure d'argent obtenue après 300 min de sulfuration à 150°C sous 150 mbar H ₂ S	173
Tableau III-14 : Récapitulatif des différentes conditions de sulfuration de l'argent sous volume de H ₂ S constant	182
Tableau III-15: Possibles interférents massiques pour chaque gamme de masse	184
Tableau III-16: Energies de liaison du carbone et de l'oxygène associées aux groupes fonctionnels: C-O, O-C-O, C=O et O-C=O.	186
Tableau III-17: Rapports atomiques Ag/S obtenus sur les sulfures d'argent formés à différentes températures : ambiante (43h), à 150°C et 300°C (3 min).....	192
Tableau III-18: Epaisseur de la couche de sulfure d'argent déterminée par profilométrie sur les échantillons sulfurés à température ambiante pendant 43h, à 150°C et à 300°C pendant 3 min sous 150 mbar H ₂ S	198
Tableau III-19: Forme mathématique utilisée sur les sulfures d'argent formés à différentes températures : ambiante, 150°C et 300°C.	200
Tableau III-20: Fractionnement isotopique mesuré sur les sulfures d'argent formés à différentes températures : ambiante, 150°C et 300°C.	203
Tableau III-21: Formes mathématiques utilisées pour la décomposition des spectres de masse provenant des sulfures d'argent formés par voie aqueuse à température ambiante et à 70°C	206
Tableau III-22: Fractionnement isotopique mesuré sur les sulfures d'argent formés par voie aqueuse à température ambiante et à 70°C.....	208
Tableau A-1: Rapport des aires en fonction de l'orbitale atomique et en fonction de leur moment angulaire	261
Tableau B-2 : Paramètres de décomposition appliqués sur les trois échantillons de sulfures de fer : (a) sulfure de fer abiotique formé à 150°C pendant 5min sous 150 mbar H ₂ S, (b) sulfure de fer abiotique formé à 300°C pendant 5 min sous 150 mbar H ₂ S et (c) sulfure de fer biotique formé à 150°C pendant 4h.....	271
Tableau B-3: Paramètres de décomposition appliqués sur les cinq échantillons de sulfures d'argent formés à 150°C sous 150 mbar H ₂ S pendant : (a) 3 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 60 min et (e) 300 min.	274
Tableau B-4: Paramètres de décomposition appliqués sur les trois échantillons de sulfures d'argent formés sous 150 mbar H ₂ S : (a) à température ambiante pendant 43h, (b) à 150°C pendant 3 min, (c) à 300°C pendant 3 min.....	276
Tableau D-5: Composition chimique de l'acier N80 (Banaś et al., 2016).....	279

Tableau D-6: Compositions chimiques et propriétés physico-chimiques du milieu dans lequel l'échantillon d'acier N80 a été exposé pendant 4 mois. 280

RÉSUMÉ

La biocorrosion est le processus dans lequel la corrosion est provoquée par la présence de micro-organismes dans l'environnement qui affecte un large secteur d'activités industrielles. Combattre la biocorrosion nécessite une identification et une compréhension des mécanismes de corrosion. L'objectif de ce travail de thèse est le développement d'une méthodologie analytique reposant sur la spectrométrie ToF-SIMS pour identifier l'origine, abiotique ou biotique, des sulfures métalliques. Il est connu que selon l'origine, abiotique ou biotique, les sulfures ont une composition isotopique du soufre différente. Ce travail se décompose en trois parties : (i) la préparation de sulfures métalliques de référence, (ii) le développement de la méthodologie analytique avec des techniques d'analyse de surface, principalement le ToF-SIMS, (iii) l'étude des différents paramètres pouvant impacter la composition isotopique (phase de sulfuration, temps d'exposition et température).

MOTS CLÉS

Biocorrosion, ToF-SIMS, XPS, sulfures métalliques, fractionnement isotopique du soufre

ABSTRACT

Biocorrosion is the result of corrosion induced by micro-organisms and it affects a wide range of industrial sectors. Fighting biocorrosion requires identifying and understanding the corrosion mechanisms. The aim of this work is the development of an analytical method based on ToF-SIMS in order to discriminate the origin, abiotic or biotic, of metallic sulfides. It is known that the sulfur isotopic composition is different following the two origins, abiotic and biotic. This work is focused on three main axes: (i) standard metallic sulfides preparation, (ii) development of the analytical methodology using surface analysis techniques mainly ToF-SIMS, and (iii) assessment of parameters (aqueous and gaseous sulfidation, exposure time and temperature) which could influence the sulfur isotopic composition in metallic sulfides.

KEYWORDS

Biocorrosion, ToF-SIMS, XPS, metallic sulfides, sulfur isotopic fractionation