

PROPOSITION DE STAGE DE MASTER

Sujet : Etude par microscopie électrochimique des mécanismes de dégradation de matériaux pyriteux : vers une meilleure conservation des collections de musées

RESUME :

La pyrite est un disulfure de fer (FeS_2) dont l'oxydation en présence d'oxygène et d'eau conduit à la formation de sulfates (SO_4^{2-}) et à la libération d'ions Fe^{2+} . Ces phénomènes d'oxydation peuvent avoir lieu en condition ambiante de température et d'humidité et soulèvent de ce fait des difficultés récurrentes en matière de conservation de collections minéralogiques et paléontologiques. Bon nombre de spécimens pyriteux, tels que ceux représentés figure 1, perdent leur cohérence en donnant lieu à des efflorescences cristallines de sulfates de fer [1]. Conserver ces matériaux est un enjeu capital pour les musées d'Histoire naturelle et nécessite de bien comprendre les mécanismes réactionnels responsable de la dégradation.



Figure 1 : exemples de spécimens pyriteux endommagés par des efflorescences de sulfates de fer. Vue de gauche : pyrite provenant des collections minéralogiques ; vue de droite : bois lignitisé fossile provenant de la Plaine Chevrrière (Paléocène, Oise)

L'oxydation de la pyrite a suscité de nombreuses études [2] mais reste encore peu comprise dans son détail. On la présente généralement comme un phénomène de nature électrochimique, avec des sites anodiques où les terminaisons disulfures sont graduellement oxydées jusqu'à produire des sulfates ou thiosulfates dans lesquels l'oxygène est apporté par l'eau. Cette oxydation produit des électrons qui sont plus ou moins bien conduits par le matériau et consommés par les sites cathodiques à travers deux réactions principales : la réduction de l'oxygène et du fer. Dans ce mécanisme, l'étape limitante est située au niveau de la cathode et le fer joue un rôle de catalyseur car il est oxydé par l'oxygène, et réduit sur les sites cathodiques.

En dépit des recherches menées, la dégradation des spécimens demeure, de manière générale assez peu prévisible. Ceci est, entre autres, dû à la grande variabilité que présente ce minéral dans sa forme (cubique, octaédrique, pyritohédrique), dans sa composition (nombreuses impuretés possibles, telles que As, Pb, Zn, Cu...), plomb, zinc, cuivre, etc.), dans ses propriétés électriques de semi-conducteur (conductivité comprise entre 2 et 50 000 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$). L'oxydation peut de plus être exacerbée par des agents exogènes ou endogènes, tels que les ions ferriques, les carbonates, etc.

Dans ce contexte nous proposons d'utiliser la microscopie électrochimique à balayage (SECM) afin d'étudier localement la dégradation de la pyrite en générant à la microélectrode des oxydants tels que Fe^{3+} ou oxygène. Les cristaux de pyrite utilisés comme modèle dans cette étude seront caractérisés par diffraction des rayons X et analyse élémentaire. La régularité des plans cristallins sera évaluée avant

altération par microscopie à force atomique. L'altération de la pyrite provoquée au niveau de la microélectrode sera ensuite observée par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique. Cette approche nous conduira à étudier l'impact relatif des ions ferriques et de l'oxygène. Dans un second temps nous tenterons d'évaluer si l'oxydation est sensible à des agents exogènes directement ajoutés à l'électrolyte. A ce titre, nous envisageons de tester l'impact des carbonates, très présents dans les matériaux composites fossiles tels que les bois lignifiés pyriteux, et l'impact de différents chélateurs du fer susceptibles d'avoir une action inhibitrice (ex. Phytate).

Références :

[1] Rouchon et al, 2012. Journal of Raman Spectroscopy 43, 1265-1274.

[2] Vaughan, Ed, 2006. Sulfide Mineralogy and Geochemistry, Mineral society of America, 714 p.

INFORMATIONS PRATIQUES

Responsable du stage :

Véronique Rouchon, Centre de Recherche sur la Conservation, Muséum National d'Histoire Naturelle.

Rouchon@mnhn.fr

01 40 79 53 03

Co-encadrant :

Jean Marc Noël, Laboratoire ITODYS, Université Paris VII

jean-marc.noel@paris7.jussieu.fr

Rémunération : 550 euros/mois

Période : février/mars à juin/juillet

Le stagiaire sera accueilli dans les deux laboratoires partenaires du projet pour effectuer ses expérimentations:

CRC, Muséum National d'Histoire Naturelle, 36 rue Saint Hilaire, 75005 Paris

ITODYS, 15 rue Jean Antoine de Baïf, 75013 Paris