Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer

R. Marchal

▶ **To cite this version:**

R. Marchal. Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer. Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, 1999, 54 (5), pp.649-659. 10.2516/ogst:1999054 . hal-02075840

HAL Id: hal-02075840
https://ifp.hal.science/hal-02075840

Submitted on 21 Mar 2019

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

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

Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Oil & Gas Science and Technology – *Rev. IFP*, Vol. 54 (1999), No. 5, pp. 649-659
Copyright © 1999, Éditions Technip

Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer

R. Marchal[1]

1 Institut français du pétrole, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex - France
e-mail : remy.marchal@ifp.fr

Résumé — Cet article fait le point sur les connaissances concernant l'implication des bactéries sulfurogènes dans la corrosion des aciers au carbone. Après la description de quelques cas récents tirés de l'industrie pétrolière, la physiologie des bactéries sulfurogènes qui jouent le rôle principal dans le mécanisme de la corrosion anaérobie d'origine bactérienne est examinée. La participation des bactéries productrices d'H_2S à la constitution de biofilms est une condition importante à la manifestation des phénomènes de corrosion. Les différentes hypothèses de mécanismes décrites par la littérature sont passées en revue. Indépendamment du rôle physicochimique joué par les sulfures de fer, non couvrants, bons conducteurs électriques, il en ressort que l'acidification résultant du métabolisme cellulaire est un facteur crucial, non seulement en termes d'électrochimie, mais également en termes de croissance microbienne. L'acidification métabolique explique vraisemblablement la fourniture des ions ferreux pour le micro-organisme dans un environnement chargé d'ions sulfures et finalement la persistance de son activité physiologique dans un microenvironnement riche en H_2S.

Mots-clés : bactéries sulfurogènes, bactéries sulfato-réductrices, bactéries thiosulfato-réductrices, biocorrosion, corrosion bactérienne, biofilms.

Abstract* — *Involvment of Sulfidogenic Bacteria in Iron Corrosion *— The involvement of sulfidogenic bacteria in the corrosion of carbon steel is reviewed. After a brief description of some recent cases drawn from the petroleum industry, the physiology of the sulfidogenic bacteria which plays the most important role in the mechanism of anaerobic bacterial corrosion is examined. The involvement of H_2S-producing bacteria to the biofilm formation is a prerequisite for biocorrosion. The hypothetical mechanisms described in the literature are reviewed. Regardless of the physicochemical role played by iron sulfides, which have been shown to be non-covering and to have good properties of electric conductivity, the acidification arising from cellular metabolism has been found to be an important parameter, not only in terms of electrochemistry but also in terms of microbial growth. Metabolic acidification probably explains the ferrous ion supply to the microorganism in an environment with a high level of sulfide ions and finally the persistence of the microbial H_2S-producing activity.*

Keywords: sulfidogenic bacteria, sulfate-reducting bacteria, thiosulfate-reducing bacteria, biocorrosion, microbially-influenced corrosion, biofilms.

INTRODUCTION

Les problèmes de corrosion ayant pour origine la présence de micro-organismes touchent des secteurs d'activité divers, et les installations industrielles susceptibles de se voir endommagées par la biocorrosion sont nombreuses : systèmes de transport des eaux brutes et de servitude, échangeurs de chaleur, circuits anti-incendie, déminéralisateurs, et condenseurs (Noël, 1995). Dans ce type d'installations pouvant se trouver au contact d'eau stagnante ou quasi stagnante, la corrosion bactérienne se manifeste généralement en même temps que l'apparition d'un biofilm d'aspect gélatineux. Les organismes aérobies, par leur respiration à l'intérieur du biofilm, créent la formation d'un gradient d'oxygène. Aux zones totalement anoxiques du métal, les espèces strictement anaérobies peuvent se développer et participer, au côté des bactéries aérobies, au développement de la biocorrosion.

Dans le processus de biocorrosion, les bactéries anaérobies sulfurogènes jouent un rôle largement reconnu. On s'accorde sur le fait que la capacité de corrosion de ces bactéries dépend étroitement de leur participation active dans des biofilms au contact des surfaces métalliques. En raison de l'importance de l'enjeu dans l'industrie pétrolière, nous nous proposons de présenter l'état des connaissances sur l'implication et le rôle exercé par les bactéries sulfurogènes dans la corrosion de l'acier au carbone.

1 DOMAINE DE LA CORROSION BACTÉRIENNE

La corrosion bactérienne rassemble « tous les phénomènes de corrosion où des bactéries, agissant directement ou par l'intermédiaire des substances provenant de leur métabolisme, jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement » (Chantereau, 1980). C'est un cas particulier de corrosion électrochimique qui concerne un métal en contact avec une phase aqueuse. Schématiquement, il est possible d'assimiler la phase métallique à un réseau cristallin d'atomes dans lequel se déplacent des électrons de conduction. La phase aqueuse autorise aussi la conduction électrique, non par déplacement d'électrons mais par mobilité ionique. Remarquons que la terminologie utilisée dans le domaine de la corrosion est homologue à celle utilisée dans le domaine de l'électrolyse. Anode et cathode sont lieux de demi-réactions homologues en corrosion et en électrolyse. La différence essentielle dans ces deux domaines réside dans la mise en œuvre de la réaction. Alors qu'en corrosion les demi-réactions sont spontanées, en électrolyse, elles nécessitent l'implication d'un courant électrique.

Dans un processus de corrosion de type électrochimique classique (fig. 1), la dissolution d'un métal, tel que le fer, a lieu aux sites anodiques selon la demi-réaction :

$$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2\ e^{-}$$

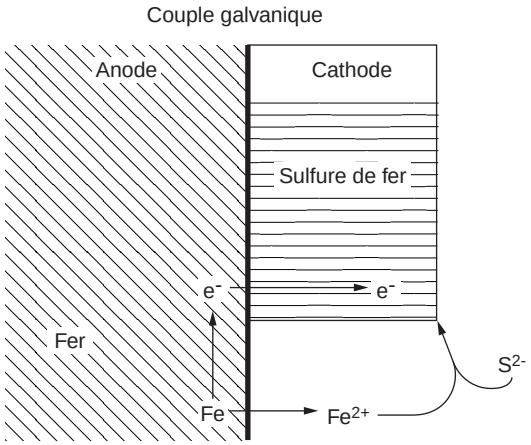

Figure 1

Schéma de principe du mécanisme de la corrosion anoxique du fer.

Process diagram of anoxic corrosion of iron.

Les électrons sont acceptés à des sites séparés dans la réaction cathodique. L'accepteur d'électron le plus courant en aérobiose est l'oxygène sous forme dissoute :

$$O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^{-} \rightarrow 4\ OH^{-}$$

Les micro-organismes peuvent intervenir dans le processus électrochimique de base et participer à différents types de biocorrosion : biocorrosion aérobie causée par les bactéries sulfo-oxydantes *Thiothrix* et *Beggiatoa* qui utilisent les sulfures ou le soufre comme donneurs d'électrons, biocorrosion aérobie causée par les bactéries ferro-oxydantes autotrophes (*Gallionella*) ou hétérotrophes (*Spherotilus*, *Leptothrix*, *Crenothrix*, *Clonothrix*). Ces micro-organismes peuvent exercer une dépolarisation anodique, créer des cellules d'aération différentielles ou entraîner la formation d'hydrates ferriques corrosifs (Gounot *et al.*, 1990).

En absence d'oxygène, un autre type de corrosion est largement rencontré. C'est celui qui est induit par les bactéries sulfurogènes. Dans ce cas de corrosion anaérobie, le rôle d'accepteurs d'électrons est joué par les protons selon un mécanisme du type suivant :

$$2\ H^{+} + 2e^{-} \rightarrow\ 2\ [H] \rightarrow H_2$$

La corrosion induite par les bactéries sulfurogènes se caractérise souvent par la formation de piqûres ouvertes remplies de produit de corrosion noirs riches en sulfures de fer. Après élimination des produits de corrosion, le métal reprend un aspect brillant et se réoxyde rapidement à l'air (Hamilton, 1985). En environnements anoxiques, ce type de corrosion survient toujours sous des dépôts organiques et inorganiques, sous des sécrétions microbiennes visqueuses ou sous des boursouflures produites par les bactéries du fer. Dans le cas de canalisations enterrées en environnements anoxiques

tels que les sols argileux humides, c'est l'ensemble de la surface corrodée qui se retrouve couverte d'un film de sulfure de fer. La corrosion de canalisations en fonte se caractérise par une graphitisation qui élimine le fer et laisse la canalisation intacte en apparence, mais réduite en réalité à un simple résidu de graphite (Kajiyama et Koyama, 1997).

Les installations pétrolières peuvent être touchées par la corrosion bactérienne dès lors qu'elles sont en contact avec l'eau de mer. C'est le cas notamment des plates-formes qui utilisent l'eau de mer en tant que ballast, des oléoducs dans lesquels l'eau de mer est utilisée pour les tests hydrostatiques, ou encore les puits où la pression est maintenue par injection d'eau (Battersby *et al.*, 1985). La littérature fait état de cas de corrosion spectaculaires. *Total-France* rapporte le cas de plusieurs remplacements de tuyauterie pour éviter le percement d'un oléoduc reliant la raffinerie de Provence au port pétrolier de Lavéra (Peyrot, 1990). *Elf* mentionne qu'en 1990 au Gabon, un segment d'oléoduc d'une longueur de cinq kilomètres exploité depuis à peine un an a été endommagé par une corrosion localisée dont la vitesse était supérieure à un centimètre par an. Dans ce cas, certaines de ces piqûres de corrosion avaient une largeur de quatre centimètres (Magot *et al.*, 1997). Plus récemment, la littérature rapporte un incident similaire (Samant *et al.*, 1997). Il s'agit d'un oléoduc en service depuis six ans sur une installation indienne en offshore. Des percements étaient survenus dans la partie la plus basse de l'oléoduc ("position 6 heures") traversant une épaisseur de matériau de 13 millimètres.

2 PHYSIOLOGIE DES BACTÉRIES SULFUROGÈNES

La corrosion anaérobie met en jeu des bactéries dites sulfurogènes dont le métabolisme énergétique produit des sulfures par la réduction de composés soufrés et notamment des sulfates.

2.1 Taxonomie

Les bactéries sulfurogènes utilisent les composés soufrés comme accepteurs d'électrons. Le sulfate est un ion communément répandu dans le milieu naturel, notamment dans l'eau de mer. Les bactéries qui l'utilisent (bactéries sulfato-réductrices ou BSR) sont abondantes dans les environnements terrestres ou aquatiques. Ce sont très souvent des anaérobies stricts qui forment un groupe physiologiquement homogène mais phylogénétiquement disparate. La plupart sont de Gram négatif mais le genre *Desulfotomaculum*, par exemple, qui peut former des endospores, est très différent des autres genres. Il est en fait voisin de *Clostridium*, ce qui est confirmé par l'analyse de l'ARN-16S. Les BSR qui réduisent le sulfate se répartissent en deux grands groupes :

– le groupe I composé des BSR qui oxydent leur donneur d'électrons jusqu'à l'acétate ;
– le groupe II composé des BSR qui oxydent l'acétate et les acides gras en CO_2.

Pour ces deux groupes, le sulfate est réduit en sulfure (tableau 1).

TABLEAU 1

Genres bactériens sulfurogènes d'après Brock *et al*. (1994)

Sulfidogenic bacterial genera after Brock et al. (1994)

Genres	Caractères principaux	CG (%)
	GROUPE I : Réducteurs de sulfate n'oxydant pas l'acétate	
Desulfovibrio	bâtonnets incurvés non sporulés, flagelles polaires, Gram négatif	46-61
Desulfomicrobium	bâtonnets mobiles non sporulés, Gram négatif	52-57
Desulfobotulus	vibrions mobiles, Gram négatif	53
Desulfotomaculum	bâtonnets droits ou incurvés mobiles endosporulés	37-46
Archaeoglobus	archaeon hyperthermophile	46
Desulfobulbus	ovoïde, Gram négatif	59-60
Thermodesulfobacterium	bâtonnets courts, thermophiles	34
	GROUPE II : Réducteurs de sulfate oxydant l'acétate	
Desulfobacter	bâtonnets non sporulés	45-46
Desulfobacterium	bâtonnets présentant des vésicules de gaz	41-59
Desulfococcus	cellules sphériques non mobiles, Gram négatif ; utilisent les acides gras de C_1 à C_{14}	57
Desulfonema	longs filaments mobiles, Gram négatif, non sporulés, utilisent les acides gras de C_1 à C_{12}	35-42
Desulfosarcina	cellules en amas, Gram négatif, utilisent les acides gras de C_1 à C_{14}	51
Desulfoarculus	vibrions mobiles de Gram négatif	66
	Réducteurs du soufre (voie dissimilatrice)	
Desulfuromonas	bâtonnets	50-63
Desulfurella	bâtonnets	31
Campylobacter	bâtonnets	40-42
	Réducteurs du thiosulfate	
	***Archaea* thermophiles extrêmes**	

2.2 Métabolisme

2.2.1 Sources de carbone et donneurs d'électrons

Les BSR du groupe I utilisent le lactate, le pyruvate, l'éthanol ainsi que certains acides gras, pour la réduction du sulfate en sulfure d'hydrogène. L'incapacité à oxyder en CO_2 les substrats ne comportant qu'une liaison "carbone-carbone" reflète souvent l'absence de voie métabolique pour l'oxydation de l'acétyl-CoA. Contrairement aux espèces du groupe I, les genres du groupe II peuvent oxyder les acides gras, l'acétate, le lactate, le succinate et parfois le benzoate jusqu'au CO_2. Ce n'est pas là une condition absolue pour leur classement dans ce groupe puisque l'utilisation des composés organiques facilement dégradables tels que le butyrate, le lactate et l'éthanol conduit parfois à l'acétate même pour des BSR de type II. Les genres *Desulfosarcina*, *Desulfonema*, *Desulfococccus*, *Desulfobacterium*, *Desulfotomaculum* et certaines espèces de *Desulfovibrio* ont la capacité de se développer en tant que chemolithotrophes avec l'H_2 comme donneur d'électrons, en utilisant le sulfate comme accepteur d'électrons et le CO_2 comme source de carbone.

En absence de sulfate ou tout autre accepteur d'électrons, de nombreuses BSR sont également capables d'utiliser certains composés organiques par les voies fermentatives. Le composé organique le plus communément fermenté est le pyruvate qui est converti en acétate, CO_2 et H_2 par la réaction phosphoroclastique. Avec le lactate ou l'éthanol, l'énergie disponible pour la voie fermentative est insuffisante et le sulfate est alors nécessaire avec ces substrats. Le tableau 2 permet de repérer ces composés. Plus la variation d'enthalpie libre standard est négative, plus l'énergie fournie par le substrat est élevée. Sur le pyruvate, la quantité d'énergie disponible est plus importante lorsque l'utilisation de ce substrat est couplée à la réduction du sulfate et les rendements de croissance sont alors supérieurs à ce qu'ils sont en mode fermentaire.

Chez les BSR du groupe II, il existe deux mécanismes d'oxydation de l'acétate. Le premier est un cycle modifié des acides tricarboxyliques. Il se rencontre chez certains genres tels que *Desulfobacter* et met en œuvre une citrate lyase. Le second mécanisme, plus fréquemment rencontré, est la voie de l'acétyl-CoA. Il met en œuvre une déshydrogénase de type carbone monoxyde comparable à celle des bactéries homoacétogènes (fig. 2).

TABLEAU 2

Variations d'enthalpie libre des substrats de croissance des BSR (d'après Thauer *et al.*,1977)

Variation of free enthalpy for SRB growth substrates (after Thauer et al., 1977)

Demi-réaction	ΔG'0 (kJ/mol)
$Lactate^- + 2\ H_2O = acétate^- + HCO_3^- + H^+ + 2\ H_2$	– 7,5
$Acétate^- + 4\ H_2O = 2\ HCO_3^- + 4\ H_2$	+ 106,6
$Méthanol + H_2O = HCO_3^- + H^+ + 3\ H_2$	– 22,5
$Éthanol + H_2O = acétate^- + H^+ + 2\ H_2$	+ 6,2
$Pyruvate^- + 2\ H_2O = acétate^- + HCO_3^- + H^+ + H_2$	– 47,2
$SO_4^{--} + 2\ H^+ + 4\ H_2 = H_2S + 4\ H_2O$	– 153,8
$S_2O_3^{--} + 2\ H^+ + 4\ H_2 = 2\ H_2S + 3\ H_2O$	– 172,6

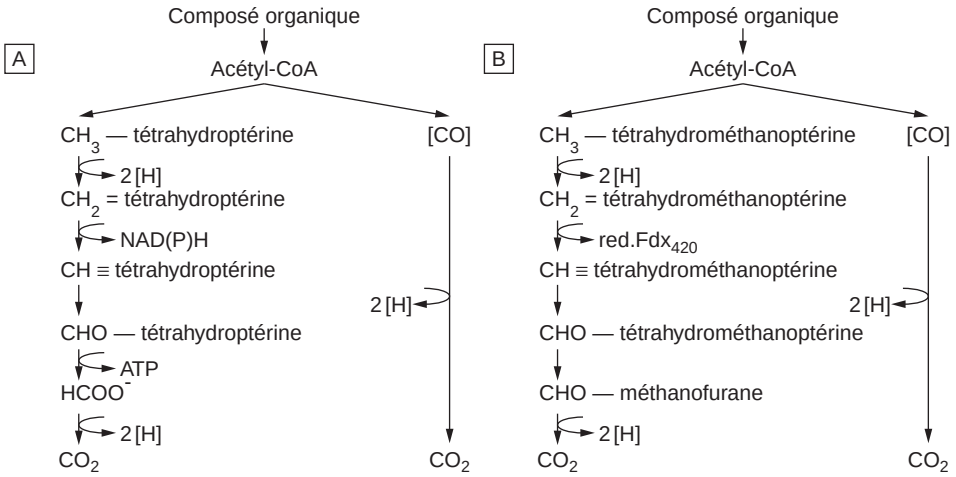

Figure 2

Voie de la déshydrogénase de type carbone monoxyde pour l'oxydation de l'acétate (d'après Hansen, 1993). A : chez les eubactéries sulfato-réductrices telles que *Desulfotomaculum* et *Desulfobacterium*. B : chez l'archebactérie *Archaeoglobus fuldus*.

Abréviation : red. Fdx, ferrédoxine réduite.

Monoxide dehydrogenase pathway for acetate oxidation (after Hansen, 1993). A: in sulfate-reducing eubacteria such as Desulfotomaculum and Desulfobacterium. B: in the archebacteria Archaeglobus fuldus.

Abbreviation: red. Fdx, reduced ferredoxin.

À noter que certaines BSR ont la capacité de fixer l'azote mais cette propriété n'est pas distribuée uniformément sur l'ensemble du groupe. Les espèces qui présentent cette propriété se rencontrent principalement chez les genres *Desulfovibrio* et *Desulfobacter*.

2.2.2 Accepteurs d'électrons

La réduction du sulfate par les BSR met en œuvre un minimum de quatre enzymes cytoplasmiques (Oldom et Peck, 1984) : l'ATP sulfurylase, la pyrophosphatase, l'adényl sulfate réductase, et une bisulfite réductase. La séquence réactionnelle est la suivante :

$ATP + SO_4^{--} \leftrightarrow APS + PPi$	ATP sulfurylase
$PPi + H_2O \rightarrow 2\ Pi$	pyrophosphatase
$APS + H^+ \leftrightarrow HSO_3^- + AMP$	adényl sulfate réductase
$HSO_3^- + 6\ H^+ + 6\ e^- \rightarrow HS^- + 3\ H_2O$	bisulfite réductase

C'est la grande stabilité de l'ion sulfate qui rend nécessaire son activation préalablement à l'assimilation par la cellule. Cette activation est effectuée par l'ATP sulfurylase. Elle conduit à l'adénosine phosphosulfate (APS) et au pyrophosphate (PPi). Le groupement sulfate de l'APS est réduit directement en sulfite (SO_3^{--}) lequel est facilement réduit selon deux mécanismes possibles. Le premier correspond à la réduction directe à six électrons tandis que le second fait intervenir trois étapes biélectroniques, les intermédiaires réactionnels étant le trithionate et le thiosulfate (Legall et Fauque, 1988). De nombreux micro-organismes sont capables de réduire le sulfite. Pour certaines bactéries, la consommation de ce composé toxique constitue un processus de détoxification. Par ailleurs, certaines bactéries telles que *Dethiosulfovibrio peptidovorans* sont capables d'utiliser le thiosulfate alors qu'elles n'utilisent pas le sulfate (Magot *et al.*, 1997). Elles constituent le groupe des bactéries thiosulfato-réductrices (BTR).

2.2.3 Transport des électrons

Le processus de réduction du sulfate chez les BSR implique le fonctionnement d'une chaîne de transporteurs d'électrons composée de protéines d'oxydo-réduction. Celles-ci sont mieux connues sur le plan structural que sur le plan physiologique en raison de la complexité de la compartimentation cellulaire. Les transporteurs d'électrons sont essentiellement, chez les BSR, la ferrédoxine, la flavodoxine et un cytochrome typique, le cytochrome c_3. Ce cytochrome est doté d'un bas potentiel redox. Il est spécifique des micro-organismes utilisant le sulfate. Les BSR du groupe II possèdent également, en supplément, un cytochrome de type b qui n'existe pas chez les BSR du groupe I.

Un des rôles les plus importants des enzymes d'oxydo-réduction est de créer un gradient de protons au travers de la membrane cellulaire (fig. 3). Les BSR possèdent aussi

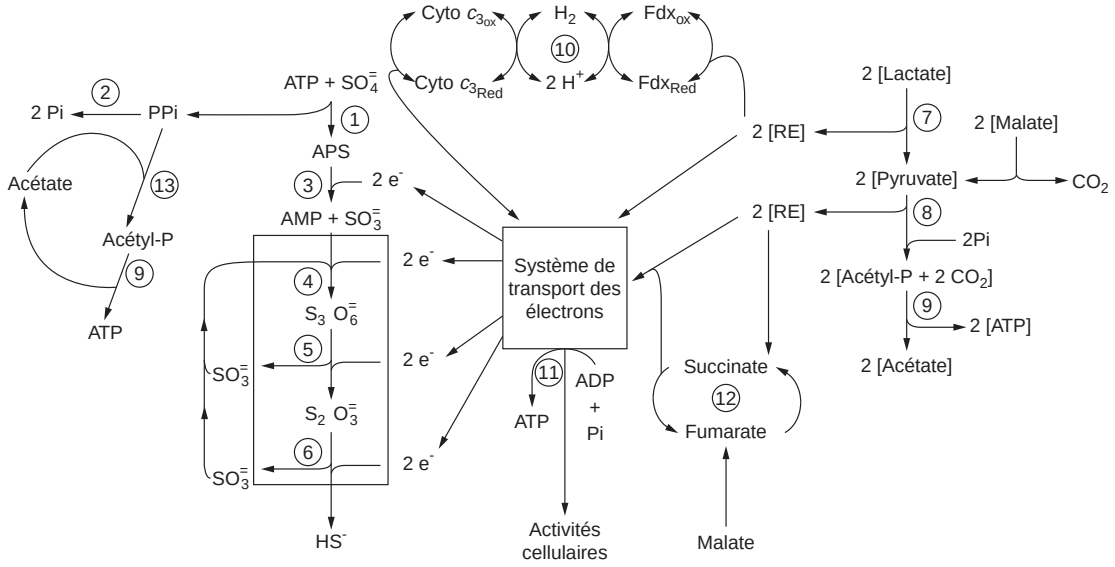

Figure 3

Schéma des principales voies métaboliques des BSR (d'après Singleton *et al.*, 1993).
(1) ATP sulfurylase ; (2) pyrophosphatase ; (3) APS réductase ; (4) bisulfite réductase ; (5) trithionate réductase ; (6) thiosulfate réductase ; (7) lactate déshydrogénase ; (8) pyruvate déshydrogénase ; (9) acétate kinase ; (10) hydrogénase ; (11) ATPase ; (12) fumarate réductase ; (13) acétate pyrophosphate phosphotransférase. (RE : équivalents réducteurs).

Diagram of the main metabolic pathways of SRBs (after Singleton et al., 1993).
(1) ATP sulfurylase; (2) pyrophosphatase; (3) APS reductase; (4) bisulfite reductase; (5) trithionate reductase; (6) thiosulfate reductase; (7) lactate dehydrogenase; (8) pyruvate dehydrogenase; (9) acetate kinase; (10) hydrogenase; (11) ATPase; (12) fumarate reductase; (13) acetate pyrophosphate phosphotransferase (RE : reducing equivalent).

généralement plusieurs déshydrogénases. Dans le transport d'électrons, l'hydrogène diatomique (H_2), provenant de l'environnement ou bien produit par certains donneurs d'électrons, transfère ses électrons à une hydrogénase située dans le périplasme en association étroite avec le cytochrome c_3. Lorsque les atomes de l'hydrogène moléculaire sont oxydés, du fait même de l'arrangement spatial des transporteurs dans la membrane, les protons sont dirigés vers le compartiment externe tandis que les électrons sont transférés au travers de la membrane. De la sorte, une force protomotrice s'instaure, qui peut être utilisée pour la biosynthèse d'ATP. Dans le cytoplasme, les électrons transférés sont utilisés pour la réduction de l'APS. Cependant, du fait de l'absence de cytochrome Q, les BSR ne disposent pas d'une chaîne de transporteurs d'électrons intégrale mais de deux fragments de chaîne indépendants destinés respectivement à la réduction de l'APS et à la réduction du bisulfite en sulfure. Dans ce contexte, l'intervention d'hydrogène moléculaire rend possible l'interconnexion, la régulation et le fonctionnement de ces deux fragments de chaîne de transporteurs d'électrons (Hansen, 1993).

2.3 Cinétique de croissance des bactéries sulfurogènes

Exception faite de quelques publications relativement récentes (Nielsen, 1987 ; Weimer *et al.*, 1988 ; Okabe *et al.*, 1992 ; Okabe *et al.*, 1995), la littérature ne fournit que très peu de données cinétiques sur la croissance des BSR bien que ces micro-organismes soient étudiés de longue date. La croissance des BSR s'accompagne de la production d'H_2S qui entraîne la formation de sulfure de fer noir dans les milieux. Les mesures de biomasse cellulaire sont donc peu aisées. Les BSR ont toutefois une capacité à se développer activement. En culture continue, la croissance d'une souche comme *Desulfovibrio gabonensis* DSM 10636 est possible jusqu'à un taux de dilution compris entre 0,16 et 0,20 h^{-1} sans accumulation de substrat carboné résiduel (Marchal, résultats non publiés).

La croissance des bactéries sulfurogènes peut être limitée par l'effet inhibiteur exercé par les produits du métabolisme et notamment par l'H_2S. Ce composé agirait, selon certains (Reis *et al.*, 1992), par un découplage énergétique analogue à celui connu pour d'autres acides faibles (Herrero *et al.*, 1985 ; Michel-Savin *et al.*, 1990). Les acides faibles sous forme protonée ont, en effet, la propriété de traverser la membrane cellulaire par diffusion passive. Afin de maintenir un milieu intracellulaire à un pH plus élevé, compatible avec la fonctionnalité cellulaire, des protons doivent être réexportés dans le milieu externe par un mécanisme de transport actif. Ce mécanisme consomme de l'ATP, d'où un découplage énergétique apparent. Ce mécanisme, classique chez les bactéries fermentatives, n'a toutefois pas été démontré expérimentalement chez les BSR. Comme nous le verrons plus loin, les sulfures produits par le métabolisme réagissent et font précipiter les ions Fe^{++} du milieu de culture. De ce fait, la croissance bactérienne peut être, dans certains cas, fortement limitée par la disponibilité en ions Fe^{++} et non par le découplage énergétique provenant de la diffusion passive d'H_2S au travers de la membrane cellulaire.

Quel que soit le mécanisme retenu, l'H_2S exerce une inhibition directe ou indirecte sur la croissance bactérienne. Dans le cas d'une population bactérienne, l'inhibition est totale pour une concentration d'H_2S comprise entre 550 et 600 mg/l (Reis *et al.*, 1992). Le taux de croissance effectif s'exprime par la relation suivante :

$$\mu = \mu_{max} \times (1 - c/c_{max})^{0,4}$$

où c représente la concentration en H_2S et c_{max} une constante qui est égale à la concentration minimale inhibant totalement l'activité.

3 BIOFILMS

3.1 Formation des biofilms en milieu naturel

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de biofilm conditionne le phénomène de biocorrosion. En milieux naturels, les biofilms se composent de micro-organismes variés et d'organismes supérieurs. Les algues, les moules et les berniques prennent une part importante à la constitution des biofilms en milieu marin. La colonisation des surfaces débute par la propagation des espèces aérobies créant ainsi un micro-environnement de plus en plus pauvre en oxygène à mesure que l'on s'approche du support. À l'interface avec le solide peuvent se développer les bactéries sulfurogènes qui bénéficient des métabolites produits par les autres espèces du consortium (fig. 4).

Au stade initial, la formation des biofilms dépend de la capacité des cellules microbiennes à s'accrocher aux surfaces solides. Le biofilm bactérien se développe ensuite selon une cinétique de type sigmoïdal à trois phases : phase d'initiation, phase exponentielle et phase d'équilibre (Characklis, 1990).

Les cellules appartenant au biofilm peuvent se multiplier et produire des exopolymères qui forment une matrice de fibres. Un biofilm bactérien est donc constitué par l'ensemble des cellules immobilisées au substratum, la matrice d'exopolymères (souvent des exopolysaccharides ou EPS) d'origine microbienne et des débris cellulaires variés.

Tous les biofilms ne sont pas corrosifs et certains d'entre d'eux exercent parfois un effet de passivation. Deux conditions essentielles doivent être réunies pour qu'un biofilm soit corrosif :

– les conditions physicochimiques de l'environnement proche du biofilm doivent être propices au développement bactérien et à l'activité métabolique ;

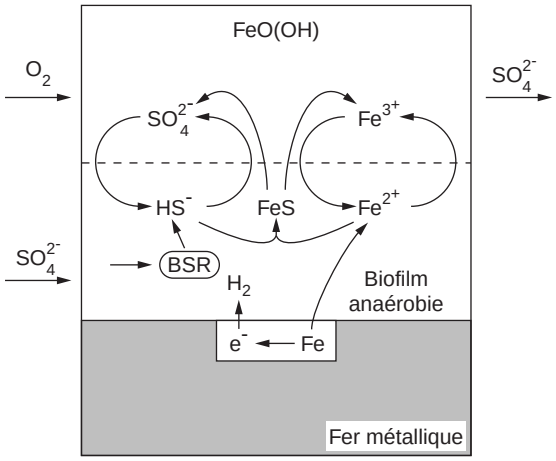

Figure 4

Relations entre métabolismes aérobie et anaérobie dans les biofilms naturels (d'après Nielsen *et al*., 1993).

Relationship between aerobic and anaerobic metabolism in natural biofilms (after Nielsen et al., 1993).

– les produits de son métabolisme doivent être agressifs pour la phase métallique. Ils le seront d'autant plus que l'environnement du biofilm est confiné.

3.2 Biofilms et exopolysaccharides des BSR

Bien que les biofilms constituent un thème largement étudié notamment dans le domaine médical ou celui du traitement des eaux, peu de renseignements sont disponibles dans la littérature sur les biofilms formés par les bactéries sulfato-réductrices. De surcroît, les mécanismes de formation des biofilms connus dans le détail pour *Pseudomonas aeruginosa* (Govan et Deretic, 1996) ne sont que de peu d'utilité pour ceux des BSR. Pour les BSR, Beech *et al*. (1991) ont toutefois montré que les biofilms de *D. desulfuricans* pouvaient se développer 10 fois plus rapidement sur acier doux que sur acier inoxydable. Dans les biofilms formés sur l'acier doux, les sucres neutres et les sucres uroniques mesurés par méthodes colorimétriques représentent respectivement 8 % et 0,5 % du poids sec. Le glucose est le sucre majoritaire, les autres sucres étant le mannose et le galactose. Une fraction importante des exopolymères excrétés par les BSR se retrouvent à l'état dispersé dans le milieu de culture. L'excrétion de polysaccharides survient même en l'absence d'acier doux mais l'introduction d'un coupon métallique dans le milieu modifie la nature des polysaccharides excrétés (Zinkevich *et al.*, 1996).

4 MÉCANISMES DE LA CORROSION BACTÉRIENNE

Les mécanismes avancés pour rendre compte de l'influence de micro-organismes dans le déroulement du processus de biocorrosion prennent généralement en considération le rôle électrochimique exercé par les sulfures de fer. Pour certains auteurs, le phénomène de biocorrosion s'explique uniquement par la formation de ces sulfures dans un mécanisme qui est fort voisin de celui de la corrosion abiotique par l'H_2S. Pour d'autres auteurs, au contraire, un rôle spécifique des micro-organismes est nécessaire pour rendre compte des cinétiques rapides observées en biocorrosion. Ainsi, deux théories principales sont avancées pour expliquer ces cinétiques : celle de la dépolarisation cathodique et celle de l'acidification bactérienne.

4.1 Corrosion abiotique par l'H_2S

Les propriétés corrosives d'H_2S pour le fer sont bien connues (Iofa *et al.*, 1964 ; Shoesmith *et al.*, 1980 ; Cheng *et al.*, 1998). En milieu abiotique sulfuré neutre ou alcalin, le fer se corrode uniformément.

La réaction anodique se compose d'une séquence d'étapes de chimisorption et de décharges anodiques :

$$Fe + H_2S + H_2O \rightarrow FeSH^-_{ads} + H_3O^+$$
$$FeSH^-_{ads} \rightarrow FeSH_{ads} + e^-$$
$$FeSH_{ads} \rightarrow FeSH^+_{ads} + e^-$$
$$FeSH^+_{ads} + H_3O^+ \rightarrow Fe^{++} + H_2S + H_2O$$

Dans cette séquence, l'H_2S est tout d'abord adsorbé chimiquement à la surface métallique. Surviennent ensuite les réactions de décharge électronique. C'est la troisième réaction de la séquence qui exerce le contrôle cinétique sur la séquence de réactions anodiques. Dans la quatrième réaction, Fe^{++} est incorporé à la couche de mackinawite existante.

La réaction cathodique est gouvernée, selon Costello (1974) par la réduction du sulfure d'hydrogène comme suit :

$$2\,H_2S + 2e^- \rightarrow H_2 + 2\,HS^-$$

En milieu liquide saturé en H_2S (3,5 $g{\cdot}l^{-1}$), l'acier doux se corrode uniformément dans une gamme de pH compris entre 6 et 13 (Dvoracek, 1976). Les produits de corrosion progressent des formes riches en fer jusqu'aux formes riches en sulfures dans l'ordre suivant : mackinawite, sulfure ferreux cubique, troïlite, pyrrhotite, pyrite (Wikjord *et al.*, 1980).

Le tableau 3 rassemble les différentes formes cristallines de sulfure de fer possibles.

TABLEAU 3

Formes cristallines de sulfure de fer (D'après Wikjord *et al.*, 1980)

Crystal forms of iron sulfide (after Wikjord et al., 1980)

Noms	Formules	Structures
Mackinawite*	$FeS_{(1-x)}$	Tétragonal
FeS cubique**	FeS	Cubique
Troïlite	FeS	Hexagonal
Pyrrhotite	$Fe_{(1-x)}S$	Hexagonal/monoclinique
Greigite***	Fe_3S_4	Cubique
Smythite	Fe_3S_4	Hexagonal
Sulfure ferrique	Fe_2S_3	
Marcasite	FeS_2	Orthorhombique
Pyrite	FeS_2	Cubique

* autre nom : kansite, hydrotroïlite.
** forme non naturelle.
*** autre nom : melnikovite.

Les sulfures de fer ont des propriétés passivantes variables. Le caractère passivant du film tend à augmenter de la forme mackinawite à la forme pyrite.

Il convient de remarquer que les sulfures de fer sont de bons conducteurs électriques (Wranglen, 1969) et qu'ils peuvent diminuer la surtension d'électrode en jouant le rôle de cathode (Booth *et al.*, 1968 ; Martin et Annand, 1981). Leur potentiel d'électrode "noble"(Smith et Miller, 1975) et les imperfections de leurs structures (Meyer *et al.*, 1958 ; King et Miller, 1971) confèrent aux sulfures de fer des propriétés de cathodes dans des cellules de corrosion galvaniques avec le fer. C'est le cas notamment avec la mackinawite (Campaignolle, 1996). On comprend dans ces conditions, que la rupture du film de sulfure et le contact direct du milieu avec le métal nu puisse entraîner une corrosion localisée par H_2S. L'accumulation peu compacte de particules de sulfure à la surface du métal n'empêche pas le transport des ions ferreux (Lee et Characklis, 1993).

4.2 Influence des sulfures de fer en biocorrosion

Dans les cultures discontinues de BSR, l'H_2S produit par le métabolisme bactérien précipite les ions ferreux. On observe, comme en présence abiotique d'H_2S, la formation de mackinawite, de greigite, de pyrrhotite, de marcasite et de pyrite (Morse *et al.*, 1987). C'est en fait le caractère non couvrant de ces dépôts de sulfure de fer qui rend possible le fonctionnement de la réaction cathodique et le déroulement du processus de corrosion (Booth *et al.*, 1968 ; Lee et Characklis, 1993). Lorsqu'une couche de sulfure de fer uniforme et protectrice préexiste à la surface du métal et bloque ainsi la corrosion, la passivation peut parfois disparaître sous l'effet de perturbations environnementales. On explique ce phénomène par les tensions qui apparaissent dans la couche de sulfure de fer par l'interconversion entre les différentes formes cristallographiques (Smith et Miller, 1975 ; King *et al.*, 1976).

Dans l'analyse du phénomène de biocorrosion, certaines observations semblent réduire les BSR au simple rôle de fournisseur d'H_2S pour la formation de sulfure de fer (King *et al.*, 1973a et b ; Lee *et al.*, 1995). Pour Lee et Characklis (1993), il n'existerait, en culture continue, aucune corrélation entre activité de croissance des BSR et vitesse de corrosion. Tout se passe en apparence comme si la vitesse de corrosion dépendait uniquement de la teneur en ions ferreux du milieu de culture. Avec un milieu pauvre en ions ferreux (moins de 10 $mg \cdot 1^{-1}$), la vitesse de corrosion est faible. En revanche, si l'on augmente la concentration en Fe^{++} dans le milieu d'alimentation (60 mg^{-1}), on assiste à la formation d'un dépôt de sulfure de fer, et la vitesse de corrosion augmente de façon très sensible. Il convient cependant de noter que certaines observations vont à l'encontre de ces conclusions. Videla (1985) mentionne notamment l'existence de cas de corrosion localisée avec des milieux pauvres en fer ionique. Les propriétés physicochimiques des sulfures de fer ne sont donc pas, à elles seules, suffisantes pour expliquer l'ensemble du mécanisme de biocorrosion. Plus précisément, la phase d'initiation n'est pas éclairée par les essais décrits par Lee et Characklis (1993) puisque, dans ces essais, le dépôt de sulfure de fer provient de la fourniture des ions Fe^{++} par le milieu de culture et non de la dégradation de la phase métallique.

4.3 Rôle des BSR

4.3.1 Théorie de la dépolarisation cathodique

La théorie de la dépolarisation cathodique (ou théorie VWK) est encore actuellement la plus couramment citée pour justifier les vitesses importantes enregistrées en biocorrosion anaérobie. La base de cette théorie a été initialement formulée en 1934 par Von Wolzogen Kühr et Van Der Vlugt. Elle postule la consommation microbiologique de l'hydrogène provenant de la réaction cathodique par le mécanisme suivant (Mc Neil et Little, 1990) :

$$4\ Fe \rightarrow 4\ Fe^{2+} + 8\ e^-$$
$$8\ H_2O \rightarrow 8\ H^+ + 8\ OH^-$$
$$8\ H^+ + 8\ e\text{-} \rightarrow 8\ H$$
$$SO_4^{--} + 8\ H \rightarrow S^{2--} + 4\ H_2O$$

La réaction globale s'établissant comme suit :

$$4\ Fe^{2+} + S^{2--} + 6\ OH^- \rightarrow FeS + 3\ Fe(OH)_2$$

La dépolarisation cathodique suppose que seules les BSR qui possèdent une hydrogénase sont capables de produire, par déplacement d'équilibres, des vitesses de corrosion

importantes. Pour certains auteurs, cette condition serait effectivement vérifiée. Ainsi, Bryant *et al.* (1991) ont isolé des populations mixtes de BSR à partir d'oléoducs corrodés mais également à partir d'oléoducs non corrodés. Le biofilm corrosif (7,8 mm/an) présente une activité hydrogénase positive tandis que le biofilm non corrosif (0,5 mm/an) ne manifeste aucune activité hydrogénase mesurable. Une corrélation positive de l'activité hydrogénase avec la corrosion a également été signalée par d'autres auteurs (Cord-Ruwisch et Widdel, 1986 ; Pankhania, 1988 ; Daumas *et al.*, 1988).

La théorie de la dépolarisation cathodique suppose que l'élimination de l'hydrogène constitue l'étape cinétiquement limitante dans la séquence réactionnelle. Cette situation est cependant peu probable puisque la réaction d'élimination de l'hydrogène est classiquement considérée comme étant un processus irréversible (Videla, 1988 ; Crolet, 1990). La participation des hydrogénases bactériennes n'occupe donc peut-être pas la rôle qu'on lui a attribué pendant des années. Cela n'exclut pourtant pas l'existence, dans les biofilms naturels anoxiques, de relations syntrophiques de type classique entre espèces productrices et espèces consommatrices d'hydrogène.

4.3.2 Influence de l'acidification bactérienne

Il est largement admis que, dans le processus électrochimique de corrosion, la dissolution anodique du fer en présence d'H_2S est d'autant plus importante que le pH du milieu est bas (Cheng *et al.*, 1998). En biocorrosion, Crolet *et al.* (1992) ont alors proposé qu'une zone anodique pouvait se former par une acidification locale résultant du métabolisme bactérien. En fait, les BSR et les BTR, comme tout micro-organisme, modifient, par leur croissance, les propriétés acido-basiques du milieu. L'excrétion des produits du métabolisme tels que l'acide acétique, le CO_2 et l'H_2S tendent à l'acidifier, tandis qu'à l'inverse, la consommation des anions sulfate ou thiosulfate tend à le basifier. La source de carbone intervient également dans ce processus, notamment lorsqu'il s'agit d'un acide faible tel que l'acide lactique qui est souvent le substrat utilisé dans les modèles expérimentaux. Compte tenu des équilibres de dissociation des différentes formes chimiques, il est possible de déterminer, pour chaque type de substrat, la valeur théorique du pH du milieu de croissance pour laquelle la production d'acidité du métabolisme est nulle. Pour Crolet *et al.* (1992), les BSR tendent à réguler le pH de leur environnement à cette valeur théorique de pH. On sait cependant qu'en termes de physiologie cellulaire, un mécanisme de régulation du pH externe est peu probable. C'est, en réalité, la régulation du pH intracellulaire qui est connue pour être déterminante car c'est elle qui autorise la fonctionnalité enzymatique et l'établissement, au travers de la membrane, d'un gradient de protons permettant la synthèse d'ATP.

Il n'en demeure pas moins que l'implication de l'acidification métabolique dans le processus de biocorrosion n'a pas été considérée (quelle que soit sa raison physiologique) à son juste niveau par de nombreux auteurs. La présence de bactéries acidogènes, telles que les bactéries homoacétogènes, est un facteur très important pour fixer le pH du milieu environnant. Il en est de même pour la pression partielle de CO_2 et ou d'H_2S. À cet égard, on peut fréquemment constater, en laboratoire, que la valeur finale du pH d'une culture discontinue réalisée en milieu confiné est inférieure de plus d'une unité à son homologue réalisé en système ouvert à la pression normale. On voit donc, dans ces conditions, l'importance de la détermination des valeurs de pH et de concentration d'H_2S dans l'environnement proche du biofilm.

La valeur du pH conditionne, par ailleurs, un autre facteur essentiel pour les BSR : la disponibilité en fer. Ainsi, nous avons pu montrer (Marchal *et al.* résultats non publiés) qu'en culture continue homogène, à pH 7,4 et pH 6,0 (taux de dilution de 0,1 h^{-1}), les exigences nutritionnelles en fer de la souche *D. gabonensis* DSM 10636 sont assurées par un apport de 3,6 µM de Fe^{++} dans le milieu de culture. Si l'on remplace les ions Fe^{++} du milieu par un coupon d'acier au carbone, la culture de la souche est possible à pH 6,0 mais pas à pH 7,4. On peut donc conclure que le phénomène de corrosion libère suffisamment de Fe^{++} pour permettre la croissance du micro-organisme à pH 6,0 mais pas à pH 7,4.

Il est alors possible de calculer, la concentration en Fe^{++} dans le milieu à l'équilibre. Celle-ci dépend de la constante de dissociation de FeS :

$$FeS_{\downarrow} = FeS = Fe^{++} + S^{--}$$

Puisque les ions S^{--} interviennent selon le pH du milieu dans les deux équilibres acido-basiques de dissociation d'H_2S, la concentration en Fe^{++} peut être estimée comme suit (Billy, 1973) :

$$[Fe^{++}] = L^{0.5} * [1 + 10^{(13\text{-}pH)} + 10^{(20\text{-}2pH)}]^{0,5}$$

L représente le produit de solubilité de FeS.

La relation permet de calculer que 26,3 µmol/l de Fe^{++} sont présent à l'équilibre au pH de 6,0 contre seulement 1,9 au pH de 7,4. Ces valeurs sont en accord avec nos observations faites sur la croissance de la souche *D. gabonensis* DSM 10636 en culture continue homogène. Elles expliquent cette observation *a priori* surprenante qu'en présence de fer métallique, la croissance de la souche bactérienne est possible à la valeur de pH la plus basse. Une conséquence importante est que l'acidification, sous les biofilms, est susceptible de rendre possible une croissance bactérienne par libération d'ions Fe^{++} devenus limitants pour le micro-organisme. L'acidification de l'environnement bactérien immédiat pourrait donc contribuer à satisfaire l'exigence nutritionnelle en ions Fe^{++} des bactéries sulfurogènes. Ce

besoin nutritionnel est en effet primordial compte tenu, comme le souligne Postgate (1984), de l'implication du fer dans la biosynthèse des cytochromes dans la chaîne respiratoire des BSR.

CONCLUSION

L'examen de la littérature montre que la biocorrosion anaérobie est un phénomène complexe. Les bactéries sulfurogènes exercent dans ce phénomène un rôle prépondérant par la production d'H_2S qui résulte de leur métabolisme. Même si les propriétés corrosives d'H_2S sur l'acier au carbone, notamment en milieu acide, sont bien connues, le problème de biocorrosion ne se résume toutefois pas à un simple problème de corrosion abiotique par ce composé. Une condition nécessaire et suffisante pour la production d'H_2S est, en effet, la fonctionnalité de la cellule microbienne dans l'environnement concerné. Cet environnement est celui du biofilm au contact de la phase métallique. Nous avons vu que la disponibilité en ions ferreux qui dépend principalement du pH, est une condition essentielle pour la manifestation de l'activité physiologique. Ce n'est certainement pas la seule condition prérequise.

Un autre point important relatif à la corrosion concerne l'interaction entre les différentes espèces constituant les biofilms prélevés sur sites et notamment entre les espèces qui produisent des acides organiques. Peu d'études ont été publiées, certainement par suite des difficultés inhérentes à l'expérimentation dans ce domaine. Cependant, les progrès spectaculaires de ces dernières années concernant l'identification bactérienne par les méthodes de biologie moléculaire pourraient permettre des avancées rapides dans ce domaine.

On ne saurait suffisamment insister sur l'importance des études de base relatives à la mise en évidence des paramètres environnementaux clés qui président au phénomène de biocorrosion. La littérature regorge d'études de cas industriels complexes dont l'analyse globale ne permet de dégager que très peu d'enseignements. Pour avoir ignoré trop souvent l'étude des cas modèles, nous ne connaissons pas encore les paramètres environnementaux vraiment déterminants. L'amélioration des connaissances passe nécessairement par l'étude de ces cas modèles en culture continue et en conditions stabilisées. Ce type d'études prend beaucoup de temps. La culture continue constitue cependant l'un des rares outils susceptibles d'apporter les réponses indiscutables aux questions posées.

REMERCIEMENTS

L'auteur remercie B. Chaussepied et M. Warzywoda pour leur participation active et experte dans le programme de biocorrosion réalisé à l'*Institut français du pétrole* et J.-P. Vandecasteele pour la relecture du manuscrit et ses conseils avisés.

RÉFÉRENCES

Battersby, N.S., Stewart, D.J. and Sharma, A.P. (1985) Microbiological Problems in the Offshore Oil and Gas Industries. *J. Appl. Bacteriol. Symp.*, Suppl., 227S-235S.

Billy, M. (1973) *Introduction à la chimie analytique. Méthodes de séparation et d'analyse*. Dunod, Paris.

Booth, G.H., Elford, L. and Wakerley, D.S. (1968) Corrosion of Mild Steel by Sulfate-Reducing Bacteria, an Alternative Mechanism. *Br. Corros. J.*, **3**, 242-245.

Beech, I.B., Gaylarde, C.C., Smith, J.J. and Geesey, G.G. (1991) Extracellular Polysaccharides from *Desulfovibrio Desulfuricans* and *Pseudomonas Fluorescens* in the Presence of Mild Steel. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **35**, 65-71.

Brock, T.D., Madigan, M.T., Martinko, J.M. and Parker, J. (1994) *Biology of Microorganisms*, 7th edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Bryant, R.D., Jansen, W., Boivin, J., Laishley, E.J. and Costerton, J.W. (1991) Effect of Hydrogenase and Mixed Sulfate-Reducing Bacterial Populations on the Corrosion of Steel. *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**, 2804-2809.

Campaignolle (1996) Étude des facteurs de risque de la corrosion bactérienne des aciers au carbone induite par les bactéries anaérobies sulforogènes. *Thèse de doctorat de l'Institut national polytechnique de Toulouse*.

Chantereau, J. (1980) Corrosion bactérienne. *Technique et documentation*, 151-170.

Characklis, W.G. (1990) Biofilm Processes. In: *Biofilms*, Characklis WG, Marshall KC (éd.), John Wiley & Sons Inc, New York, 195-231.

Cheng, X.L., Ma, H.Y., Zhang, J.P., Chen, X., Chen, S.H. and Yang, H.Q. (1998) Corrosion of Iron in Acid Solutions with Hydrogen Sulfide. *Corrosion*, **54**, 369-376.

Cord-Ruwisch, R. and Widdel, F. (1985) Corroding Iron as a Hydrogen Source for Sulfate Reduction in Growing Cultures of Sulfate-Reducing Bacteria. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **25**, 169-174.

Costello, J.A. (1974) Cathodic Depolarization by Sulfate-Reducing Bacteria. *South African J. Sci.*, **70**, 202-204.

Crolet, J.L. (1990) De "Biologie et corrosion" à "Biocorrosion". *Matériaux et techniques*, 9-13.

Crolet, J.L., Daumas, S. et Magot, M. (1992) Biocorrosion : régulation du pH par les bactéries sulfato-réductrices. *Matériaux et techniques*, 71-77.

Daumas, S., Massiani, Y. and Crousier, J. (1988) Microbiological Battery Induced by Sulfate-Reducing Bacteria. *Corr. Sci.*, **28**, 1041-1050.

Dvoracek, L.M. (1976) Pitting Corrosion of Steel in H_2S Solution. *Corrosion*, **32**, 64-68.

Gounot, A.M., Gaboriau-Soubriet, C. et Quiioc, B. (1990) Biocorrosion dans les eaux douces. *Matériaux et techniques*, 49-54.

Govan, J.R.W. and Deretic, V. (1996). Microbial Pathogenesis in Cystic Fibrosis: Mucoid *Pseudomonas Aeruginosa* and *Burkholderia Cepacia*. *Microbiol. Rev.*, **60**, 539-574.

Hamilton, W.A. (1985) Sulphate-Reducing Bacteria and Anaerobic Corrosion. *Ann. Rev. Microbiol.*, **39**, 195-217.

Hansen, T.A. (1993) Carbon Metabolism of Sulfate-Reducing Bacteria. In: *The Sulfate-Redicing Bacteria : Contempory Perspectives*. Oldom JM, Singleton JR (éd.), Springer-Verlag, New York, 41-76.

Herrero, A.A., Gomez, R.F., Snedecor, B., Tolman, C.J. and Roberts, M.F. (1985) Growth Inhibition of *Clostridium Thermocellum* by Carboxylic Acids: A Mechanism Based on Uncoupling by Weak Acids. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **21**, 53-62.

Iofa, Z.A., Batrakov, V.V. and Cho-Ngok-Ba. (1964) Influence of Anion Adsorption on the Action of Inhibitors on the Acid Corrosion of Iron and Cobalt. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1645-1653.

Kajiyama, F. and Koyama, Y. (1997) Statistical Analyses of Field Corrosion Data for Ductile Cast Iron Pipies Buried in Sandy Marine Sediments. *Corrosion*, **53**, 156-162.

King, R.A. and Miller, J.D.A. (1971) Corrosion by Sulfate-Reducing Bacteria. *Nature*, **233**, 491-493.

King, R.A. and Wakerley, D.S. (1973) Corrosion of Mild Steel by Ferrous Sulphides. *Br. Corros. J.*, **8,** 41-45.

King, R.A., Miller, J.D.A. and Smith, J.S. (1973a) Corrosion of Mild Steel by Iron Sulphides. *Br. Corros. J.*, **8,** 137-141.

King, R.A., Miller, J.D.A. and Wakerley, D.S. (1973b) Corrosion of Mild Steel in Cultures of Sulfate-Reducing Bacteria: Effect of Changing the Soluble Iron Concentration During Growth. *Br. Corros. J.*, **8**, 89-93.

King, R.A., Dittmer, C.K. and Miller, J.D.A. (1976) Effect of Ferrous Ion Concentration on the Corrosion of Iron in Semicontinous Cultures of Sulphate-Reducing Bacteria. *Br. Corros. J.*, **11**, 105-107.

Le Gall, J. and Fauque, G. (1988) Dissimilatory Reduction of Sulphur Compounds. In: *Biology of Anaerobic Microorganisms*, Zehnder (éd.), Wiley Interscience, New York, 587-638.

Lee, W. and Characklis, W.G. (1993) Corrosion of Mild Steel Under Anaerobic Biofilm. *Corrosion*, **49**, 186-199.

Lee, W., Lewandowski, Z., Nielsen, P.H. and Hamilton, W.A. (1995) Role of Sulfate-Reducing Bacteria in Corrosion of Mild Steel: a Review. *Biofouling*, **8**, 165-194.

Magot, M., Ravot, G., Campaignolle, X., Ollivier, B., Patel, B.K.C., Fardeau, M.L., Thomas, P., Crolet, J.L. and Garcia, J.L. (1997) *Dethiosulfovibrio Peptidovorans Gen. Nov.*, a New Anaerobic, Slightly Halophilic, Thiosulfate-Reducing Bacterium from Corroding Offshore Oil Wells. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, **47**, 818-824.

Mac Neil, M.B. and Little, B.J. (1990) Technical Note: Mackinawite Formation During Microbial Corrosion. *Corros. Sci.*, **46**, 599-600.

Martin, R.L. and Annand, R.R. (1981) Accelerated Corrosion of Steel by Suspended Iron Sulfides in Brine. *Corrosion*, **36**, 297-301.

Meyer, F.H., Riggs, O.L., McGlasson, R.L. and Sudbury, J.D. (1958) Corrosion Products of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Environments. *Corrosion*, **14**, 109t-115t.

Michel-Savin, D., Marchal, R. and Vandecasteele, J.P. (1990) Butyrate Production in Continuous Culture of *Clostridium Tyrobutyricum*: Effect of End-Product Inhibition. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **33**, 127-131.

Morse, J.W., Millero, J.M., Cornwell, J.C. and Rickard, D.T. (1987) The Chemistry of Hydrogen Sulfide and Iron Sulfide Systems in Nature Waters. *Earth Sci. Rew.*, **24**, 1-42.

Nielsen, P.H. (1987) Biofilm Dynamics and Kinetics During High-Rate Sulfate Reduction Under Anaerobic Conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**, 2732.

Nielsen, P.H., Lee, W., Lewandowski, Z., Morizon, M. and Characklis, W.G. (1993) Corrosion of Mild Steel in an Alternating Oxic and Anoxic Biofilm System. *Biofouling*, **7**, 267-284.

Noël, D. (1995) Étude de cas de corrosion bactérienne dans les industries nucléaires. *Colloque de Saint-Avid-de-Vialard*, 30 septembre-6 octobre.

Okabe, S., Nielsen, P.H. and Charaklis, W.G. (1992) Factors Affecting Microbial Sulfate Reduction by *Desulfovibrio Desulfuricans* in Continuous Culture: Limiting Nutrients and Sulfide Concentration. *Biotechnol. Bioeng.*, **40**,725-734.

Okabe, S., Nielsen, P.H., Jones, W.L. and Charaklis, W.G. (1995) Sulfide Product Inhibition of *Desulfovibrio Desulfuricans* in Batch and Continuous Cultures. *Wat. Res.*, **29,** 571-578.

Pankhania (1988) Hydrogen Metabolism in Sulfate-Reducing Bacteria and its Role in Anaerobic Corrosion. *Biofouling*, **1**, 27-47.

Oldom, J.M. and Peck, H.D. (1984) Bioenergetics of *Desulfovibrio*. *Ann. Rev. Microbiol.*, **38**, 551-592.

Postgate, J.R. (1984) *The Sulphate Reducing Bacteria*, 2nd Edition. Cambridge University Press, Cambridge.

Peyrot, J. (1990) Biocorrosion dans l'industrie pétrolière. Identification de quelques cas. *Matériaux et techniques*, 34-36.

Singleton, J.R. (1993). The Sulfate-Reducing Bacteria, an Overview. In: *The Sulfate-Redicing Bacteria: Contempory Perspectives*, Oldom JM, Singleton JR (éd.), Springer-Verlag, New York, 41-76.

Reis, M.A.M., Almeida, J.S., Lemos, P.C. and Carrondo, M.J.T. (1992) Effect of Hydrogen Sulfide on Growth of Sulfate Reducing Bacteria. *Biotechnol. Bioeng.*, **40**, 593-600.

Samant, A.K., Sunil, K.C. and Anto, P.F. (1997) Investigation of Failure of Oil Pipieline. *Proceeding of Second Int. Pet. Conf. and Exb. Petrotech.*, New Dehli, 351-357.

Shoesmith, D., Taylor, P., Bailey, M.G. and Owen, D.G. (1980) The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs During the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1007-1015.

Smith, J.S. and Miller, J.D.A. (1975) Nature of Sulphides and Their Corrosive Effect on Ferrous Metals: A Review. *British Corr. J.*, **10**, 136-143.

Thauer, R.K., Jungermann, K. and Decker, K. (1977) Energy Conservation in Chemotrophic Anaerobic Bacteria. *Bacteriol. Rev.*, **41**, 100-180.

Videla, H.A. (1985) Corrosion of Mild Steel Induced by Sulfate-Reducing Bacteria-A Study of Passivity Breakdown by Biogenic Sulfides. In: *Biologically Induced Corrosion*, Dexter SC (éd.) NACE-8, Houston TX, 162-171.

Videla, H.A. (1988) Electrochemical Review Article on the Influence of Sulphide Inclusion on the Corrodibility of Fe and Steel. *Corros. Sci.*, **9**, 585-602.

Von Wolzogen Kuhr, C.A.H. and Van der Vlugt. (1934) De Grafiteering van Gietijzer als Electrobiochemisch Process in Anaerobe Gronden (Graphization of Cast Iron as an Electrobiochemical Process in Anaerobic Soils). *Water*, **18**, 147-165.

Weimer, P.J., Van Kavelaar, M.J., Michel, C.B. and Ng, T.K. (1988). Effect of Phosphate on the Corrosion of Carbon Steel and on the Composition of the Corrosion Products in Two-Stage Continuous Cultures of *Desulfovibrio Desulfuricans*. *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 386-396.

Wranglen, G. (1969) Review Article on the Influence of Sulphide Inclusion on the Corrodibility of Fe and Steel. *Corros. Sci.*, **9**, 585-602.

Zinkevich, V., Kang, B.H., Hill, M.A.W., Tapper, R. and Beech, I.B. (1996) Characterisation of Exopolymers Produced by Different Isolates of Marine Sulfate-Reducing Bacteria. *Int. Biodet. Biodegr.*, **36**, 163-172.

Manuscrit définitif reçu en juillet 1999