

Parfum antique

Dans l'Antiquité, les parfumeurs utilisaient l'huile d'olive pour fixer les parfums.

Dans l'*Odyssée*, Ulysse s'enduit d'huile parfumée apportée par Nausicaa. Aujourd'hui, l'alcool est la base des parfums, mais, les anciens, qui ne l'avaient pas découvert, utilisaient les corps gras pour fixer les arômes. Ils employaient des huiles de ben (une sorte de noix), de sésame, de raifort, d'amandes et surtout l'huile d'olive, aisée à produire en grande quantité. Des vestiges archéologiques de la ville de Paestum, récemment mis au jour en Campanie et que l'on pensait être des pressoirs agricoles, sont des pressoirs à huile pour les parfums.

Dans l'Antiquité, le parfum joue un rôle important dans la vie religieuse, les funérailles et la vie profane. Aux III^e et II^e millénaires, les parfumeurs travaillent dans les palais et les temples mésopotamiens, égyptiens ou crétois pour les besoins du culte et de la cour. Le parfum est alors un produit aristocratique et il faut attendre le VII^e siècle avant notre ère pour qu'il fasse l'objet d'un commerce de masse, notamment à partir de Corinthe. À l'époque hellénistique, puis romaine, le parfum se démocratise en même temps que la fréquentation des thermes et des palestres (la partie du gymnase où se pratiquait l'exercice physique). Pour augmenter la production de parfum, les architectes conçoivent des installations fixes qui laissent des vestiges archéologiques

identifiables, mais rares. Hormis quelques fourneaux, presses et mortiers mis au jour près de Jérusalem et sur l'île de Délos, en Grèce, seuls des représentations picturales et des textes attestent cette activité.

Dès le III^e siècle avant notre ère, la région de Campanie est réputée pour la fabrication des parfums. Capoue, au Nord de Naples, est le grand centre de production : les *seplasiarii*, parfumeurs, tiraient leur nom d'une célèbre place de la ville. Tous les ingrédients sont disponibles : l'huile d'olive de Vénafre, excellente pour les parfums, les fleurs de Campanie (en particulier la rose, l'iris et la violette) et les épices d'Orient que l'on débarque au port de Pouzzoles. Durant tout l'Empire romain, la Campanie est l'une des plus célèbres régions de fabrication des parfums, notamment le parfum de rose.

Sur plusieurs peintures de Pompéi et d'Herculanum, des Amours détaillent la préparation des parfums : extraction de l'huile d'olive qui servira d'excipient au moyen d'un pressoir à coins, chauffage de l'huile et des substances aromatiques pour dissoudre les huiles essentielles de fleurs, addition de colorants, de résines, de fixateurs dans un mortier, vente de parfum à des clientes. À Pompéi même, des inscriptions mentionnent des parfumeurs et l'on a retrouvé la base d'une presse qui aurait servi à extraire de l'huile pour parfum.

UNE PARFUMERIE ROMAINE

En octobre 1995, des fouilles ont mis au jour les traces de cet artisanat dans la ville de Paestum au Sud de la Campanie. *Poseidonia* est fondée par les Grecs de Sybaris 600 ans avant notre ère. Trois siècles plus tard, au cours de la guerre entre Pyrrhus et Rome, *Poseidonia* est prise par les Romains et transformée en colonie sous le nom de Paestum (273 avant notre ère). Elle est alors dotée d'une vaste place centrale entourée de boutiques, le forum. Dans l'angle Nord-Ouest du forum, les fouilles ont dégagé une échoppe contenant un mortier en basalte, un bloc de marbre blanc élégamment taillé et pourvu d'une rigole ainsi que les pierres de calage de poteaux verticaux.

Ces vestiges sont interprétés comme les restes d'un pressoir à coins, analogue à ceux représentés sur les peintures de Pompéi et d'Herculanum. Le pressoir a été installé au cours du I^{er} siècle de notre ère et a dû être utilisé jusqu'au IV^e siècle. La présence d'un tel instrument agricole est incongrue sur la place principale de la cité, sauf s'il s'agit d'une presse servant dans une parfumerie et symbolisant son activité. Or, la région de Paestum était réputée à la fin de la République et au début de l'Empire romain pour ses roses. Les poètes Virgile, Ovide, Properce et Martial évoquent leur parfum et l'étendue des roseraies. Dans les Géorgiques, Virgile écrit : «*Peut-être chanterais-je l'art de fertiliser et d'orner les jardins, ainsi que les roseraies de Paestum qui fleurissent deux fois l'an*». On peut donc penser que l'on a trouvé les vestiges d'une parfumerie qui produisait à grande échelle du parfum de rose, une spécialité exportée dans tout le bassin méditerranéen, notamment en Égypte.

Jean-Pierre BRUN,
CNRS, Centre C. Jullian, Aix-en-Provence



Sur cette peinture découverte à Pompéi, des Amours préparent les parfums. Les personnages de droite extraient l'huile d'olive au moyen d'un pressoir à coins, tandis qu'à gauche, un Amour dissout les essences aromatiques dans de l'huile chauffée.



Ce bloc de marbre blanc, mis au jour dans une échoppe de la ville de Paestum, en Italie, appartient à un pressoir à l'aide duquel, entre le I^{er} et le IV^e siècle de notre ère, on fabriquait de l'huile d'olive qui entrait dans la composition du parfum de rose.

Protection invisible

Anatomie des couches superficielles qui protègent les objets métalliques.

Les métaux sont instables : à l'air, il s'oxydent. On méconnaît le progrès considérable que fut la mise au point de métaux et d'alliages inoxydables, quand les métallurgistes comprirent que des couches d'oxydes protectrices se formaient à la surface de certains métaux ou alliages. Aujourd'hui les techniques d'analyse chimique des surfaces, au niveau atomique, explorent ces couches et permettent une maîtrise de leur formation.

La corrosion des métaux correspond à leur réaction chimique avec les composés de l'air ou de l'eau qui les entourent, formant des oxydes métalliques de surface. Si certains métaux et alliages sont apparemment protégés, c'est parce que les minces couches d'oxydes qui se forment à leur surface – les couches passives – ont une structure qui bloque la diffusion ultérieure de l'oxygène, de l'eau et du métal, ralentissant l'oxydation des couches plus profondes. On connaît ainsi la passivation du fer trempé dans l'acide nitrique fumant, ou la passivation spontanée de l'aluminium dans l'air. Les couches passives ont une épaisseur de quelques nanomètres, ou milliardièmes de mètre ; elles sont invisibles à l'œil nu et si minces que la surface conserve l'éclat du métal.

Ainsi les feuilles d'aluminium que

l'on utilise en cuisine ont l'aspect brillant du métal, bien qu'elles soient recouvertes par une couche d'un ou deux nanomètres d'oxyde d'aluminium, ce qui leur garantit une exceptionnelle durée de vie. Toutefois cette couche gêne l'industrie aéronautique, qui souhaiterait coller des pièces d'aluminium ; pour obtenir des assemblages robustes, elle doit apprendre à maîtriser les couches d'oxydes qui recouvrent le métal de façon invisible. De même, les dentistes ne peuvent utiliser que des alliages dentaires qui résistent au milieu corrosif qui les baigne, sans relâcher dans la bouche des métaux toxiques.

LES PREMIÈRES COUCHES

Familiales, omniprésentes, utiles ou gênantes, ces couches d'oxydes sont dignes d'intérêt. Au Laboratoire de physico-chimie des surfaces de l'École nationale supérieure de chimie de Paris, nous les avons explorées par les techniques modernes d'analyse des surfaces : la

mesure de l'énergie des électrons émis par des échantillons soumis à l'irradiation par des rayons X.

Les couches d'oxydes croissent jusqu'à ce qu'elles atteignent une épaisseur stationnaire de l'ordre de un ou deux nanomètres (quelques couches d'atomes) sur des métaux tels que le nickel ou le chrome dans de l'eau acidifiée. La quantité d'atomes qui forment la couche passive est infime, par unité de surface, mais la protection est efficace : la vitesse de corrosion des surfaces passivées est réduite à moins d'un centième de millimètre par an, au lieu de plusieurs millimètres.

Les liaisons chimiques entre atomes d'oxygène et atomes de métal modifient les énergies des électrons des atomes métalliques : comme ces liaisons chimiques participent à l'émission d'électrons, lors de l'irradiation par les rayons X, on identifie la nature des éléments chimiques présents dans la couche superficielle en mesurant l'énergie des électrons émis. L'épaisseur analysée étant environ égale à trois fois le libre parcours moyen des électrons dans le solide, cette méthode détecte la structure des premiers plans d'atomes sous la couche mince d'oxyde.

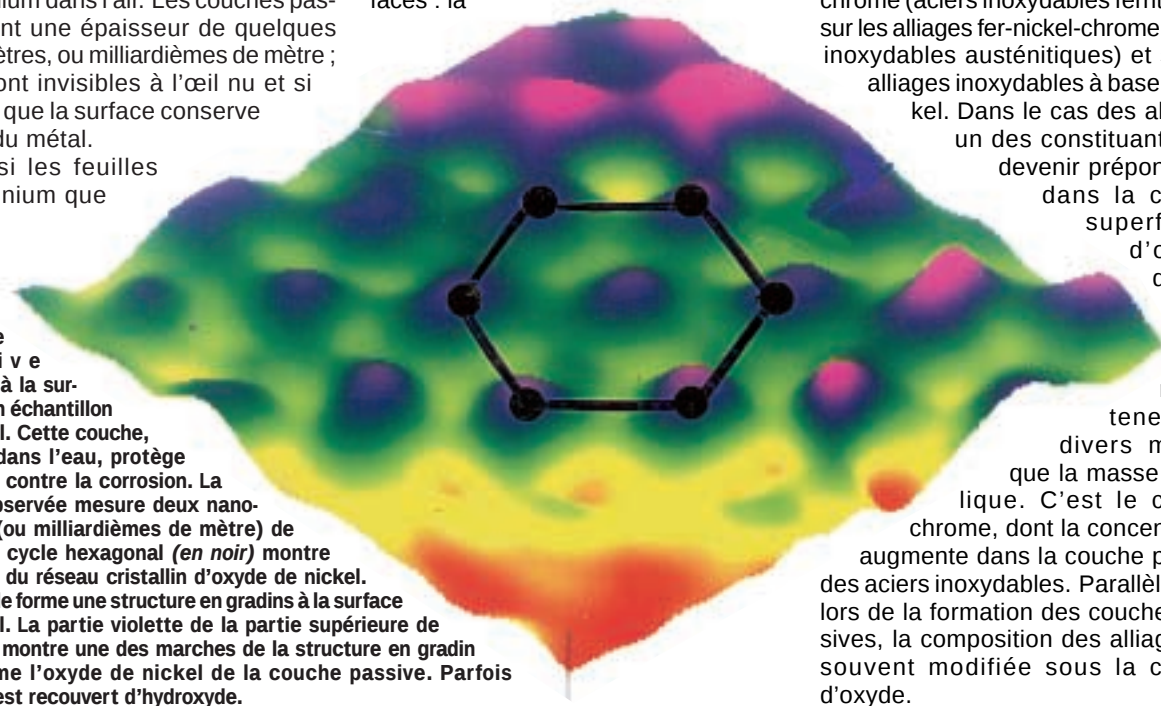
Les études ont révélé l'existence d'une stratification de ces couches : une couche interne d'oxyde, au contact du métal, est couverte d'une couche d'hydroxyde, du côté exposé aux solutions aqueuses où les métaux sont plongés. Le principe de cette structure bicouche est assez général : son existence a été retrouvée sur le nickel, sur le chrome, sur les alliages fer-chrome (aciers inoxydables ferritiques), sur les alliages fer-nickel-chrome (aciers inoxydables austénitiques) et sur les alliages inoxydables à base de nickel.

Dans le cas des alliages, un des constituants peut devenir prépondérant dans la couche superficielle d'oxyde, qui n'a alors plus la même teneur en

divers métaux que la masse métallique. C'est le cas du

chrome, dont la concentration augmente dans la couche passive des aciers inoxydables. Parallèlement, lors de la formation des couches passives, la composition des alliages est souvent modifiée sous la couche d'oxyde.

Couche passive d'oxyde à la surface d'un échantillon de nickel. Cette couche, formée dans l'eau, protège le métal contre la corrosion. La plage observée mesure deux nanomètres (ou milliardièmes de mètre) de côté. Le cycle hexagonal (en noir) montre un motif du réseau cristallin d'oxyde de nickel. Cet oxyde forme une structure en gradins à la surface du métal. La partie violette de la partie supérieure de l'image montre une des marches de la structure en gradin que forme l'oxyde de nickel de la couche passive. Parfois l'oxyde est recouvert d'hydroxyde.



On pensait que les couches passives, en raison de leur extrême minceur, devaient être amorphes, sans ordre atomique à grande distance. Toutefois les études les plus récentes ont montré que les films peuvent être cristallisés. Ainsi les observations au microscope à effet tunnel, où l'on balaye la surface des échantillons avec une pointe très petite, qui échange des électrons avec l'échantillon par l'effet tunnel, ont apporté des informations essentielles sur la croissance des couches d'oxydes sur des substrats monocristallins.

CRISTAUX PROTECTEURS

La figure, par exemple, est celle de la structure atomique de la couche passive formée sur une électrode de nickel monocristallin. La périodicité observée indique que cette couche était le plan cristallographique le plus compact de l'oxyde de nickel. Dans de telles images, on observe des défauts structuraux : marches monoatomiques, crans, lacunes, et joints... La croissance de l'oxyde s'effectue selon une direction inclinée de huit degrés par rapport au plan cristallographique, ce qui conduit à un système de terrasses et de marches, et à l'existence de fluctuations de l'épaisseur du film. Ce type de croissance minimise les contraintes entre les réseaux de l'oxyde et du métal.

Ce cas n'est pas général. Pour le chrome, par exemple, la couche passive n'est pas constituée de grands cristaux, comme dans le nickel ; les très nombreux «nanocristaux» formés sont reliés par de l'hydroxyde de chrome, qui forme un liant, minimisant les défauts interfaciaux qui pourraient affaiblir la couche protectrice. Cette structure nanocristalline est sans doute la clef des propriétés exceptionnelles du chrome, connu pour son excellente résistance à la corrosion et utilisé, à ce titre, comme additif dans de nombreux alliages.

Comment l'industrie métallurgique utilisera-t-elle ces analyses ? Un succès a été obtenu dans le cas des aciers inoxydables ferritiques : la couche passive qui se forme quand ces alliages sont plongés dans un milieu qui contient des ions chlorures (l'eau de mer, par exemple) est de qualité bien inférieure à celle qui apparaît quand les mêmes alliages sont d'abord placés en milieu oxydant contrôlé, c'est-à-dire au contact de l'air ou de l'eau. On peut aussi faire vieillir les aciers ou alliages inoxydables dans ces milieux, ce qui augmente la concentration en ions chrome dans les couches passives, avant de les employer en milieu chloruré.

Philippe MARCUS
CNRS, École nationale supérieure
de chimie de Paris

La caulerpe

Cette algue aurait des effets bénéfiques, en assainissant les fonds de la Méditerranée.

Aurait-on trop vite dénigré *Caulerpa taxifolia* ? Depuis quelques années cette algue unicellulaire géante colonise le littoral Nord-Ouest de la Méditerranée et de l'Adriatique, où elle prolifère par endroits, au détriment d'autres espèces végétales. D'après les résultats d'une étude publiée dans la revue *Nature* par les chercheurs de l'Observatoire océanologique européen, cette algue serait un agent antipollution.

À la différence des autres algues, la caulerpe a des rhizoïdes, l'équivalent des racines des plantes supérieures. Ces rhizoïdes soutirent des substances nutritives aux fonds marins et l'algue prospère indépendamment des nutriments dissous dans l'eau de mer.

La surface des rhizoïdes est couverte de bactéries, et d'autres prolifèrent dans son volume interne. Certaines ressemblent aux bactéries symbiotiques qui assurent la fixation de l'azote dans les légumineuses (la luzerne, le haricot, par exemple). Jean Jaubert et ses collègues de l'Institut océanographique de Monaco ont observé que les pseudo-racines de la caulerpe absorbent du phosphore minéral et des composés organiques, notamment de l'azote et du carbone, et des acides aminés dissous. Ces substances, abondantes dans les zones où prolifère l'algue, proviennent des rejets industriels ou domestiques ; elles s'accumulent dans

les sédiments et dans certaines roches poreuses. Cette faculté d'assimiler des substances nutritives inutilisées par les autres algues expliquerait l'abondance de la caulerpe et la disparition d'une grande partie de la flore, devenue inadaptée. *Caulerpa taxifolia* comblerait les vides laissés par d'autres végétaux éliminés ou fragilisés par la pollution, tels les herbiers de posidonies.

Pourquoi cette algue prolifère-t-elle aujourd'hui ? Les algues du genre *Caulerpa* prospèrent dans les eaux chaudes habitées par des coraux et pauvres en nutriments ; leurs rhizoïdes et leur structure unicellulaire les avantagent par rapport aux autres algues car ils facilitent les échanges nutritifs. Plusieurs espèces de caulerpes, dont *Caulerpa taxifolia*, vivent dans la mer Rouge et ont sans doute migré vers la Méditerranée occidentale par le détroit de Suez. Le réchauffement climatique accélérerait leur expansion.

Ce n'est pas la première incursion des caulerpes dans le bassin méditerranéen : avant la crise climatique de la fin du Miocène, il y a sept millions d'années, elles faisaient partie de la flore commune et y prospéraient.

Comme de nombreuses plantes aquatiques, les caulerpes produisent des toxines, notamment la caulerpénine, à laquelle la faune ne semble pas sensible. Le nombre et les espèces de poissons vivant dans les prairies de caulerpes n'ont guère varié : Ils ne les «broutent» pas, mais se nourrissent des produits de leur dégradation.

Ainsi, grâce à leur aptitude à se développer sur des substrats imprégnés de matières organiques en décomposition, qui ne conviennent pas aux autres végétaux, les caulerpes assainiraient les fonds méditerranéens.

Marie-Thérèse LANDOUSY



Poulpe vivant au milieu de caulerpes.

Superphénix demain ?

Le surrégénérateur devenu réacteur de recherche devrait étudier l'élimination des déchets.

Dans les années 1970, la construction d'un surrégénérateur, *Superphénix*, a été lancée sur le site de Creys-Malville, dans l'Isère. En 1994, après huit ans d'un fonctionnement ponctué d'incidents et d'arrêts, le gouvernement français en a autorisé le redémarrage dans un but exclusif de recherche. Une commission d'experts a examiné les objectifs proposés : outre une attention soutenue à la sécurité, elle préconise l'étude prioritaire de la destruction des déchets que sont les actinides mineurs (américium, neptunium, curium).

Lorsque la décision de construire le surrégénérateur *Superphénix* a été prise, ses promoteurs pensaient qu'il serait le premier d'une longue série. Les surrégénérateurs, ou réacteurs à neutrons rapides, auraient remplacé à terme les centrales nucléaires à eau pressurisée, qui constituent le parc français actuel. L'État français (et *Électricité de France*) souhaitait qu'à moyen terme la production d'énergie électrique soit indépendante du pétrole, dont l'approvisionnement et les cours semblaient incertains. En outre, les économistes prévoyaient une telle augmentation de la consommation d'énergie que les centrales nucléaires à eau pressurisée seraient vite insuffisantes, et que l'uranium qu'elles utilisaient deviendrait, pensait-on, comme le pétrole à l'époque, une ressource rare.

Avec des surrégénérateurs, la source d'énergie paraissait quasi inépuisable. Dans *Superphénix*, l'énergie est produite par la fission du plutonium 239, et non d'uranium 238, l'isotope le plus abondant, non fissile, dans le cœur du réacteur où il est transformé en plutonium : le surrégénérateur produit plus de plutonium qu'il n'en consomme. Du plutonium était disponible pour démarrer le cycle : c'est un déchet produit par les centrales à eau pressurisée.

Une vingtaine d'années plus tard, le constat s'impose : les surrégénérateurs ne remplaceront pas de sitôt les autres types de centrales. Les experts les plus optimistes fixent au milieu du siècle prochain la construction en série de ces nouveaux réacteurs. La consommation d'énergie a en effet augmenté moins vite que prévu. En France, le programme de construction de centrales nucléaires a même été ralenti. Le traitement du plutonium est complexe et coûteux : son utilisation ne deviendrait rentable que si les cours des autres matières premières augmentaient considérablement. Comme les réserves de pétrole et de gaz naturel ont été réévaluées à la hausse et que les cours restent bas depuis 1990, les autres sources d'énergie ne se sont pas taries. L'uranium est aussi abondant et bon marché.



Superphénix, à Creys-Malville : projet inutile ?

En outre, les ingénieurs ne maîtrisent pas encore la technique nécessaire pour faire fonctionner un surrégénérateur tel que *Superphénix* : depuis l'obtention de la pleine puissance en décembre 1986, l'installation a été arrêtée pendant une durée cumulée de plus de six ans, pour des incidents mettant en cause la sécurité. L'utilisation de sodium liquide, qui réagit violemment avec l'air et l'eau, comme fluide caloporteur, est à l'origine de la plupart des difficultés rencontrées.

LE PROGRAMME DE RECHERCHE

En juillet 1994, *Superphénix* n'a obtenu l'autorisation de redémarrer que pour réaliser un programme de recherche. Celui-ci comprend trois objectifs : démontrer la capacité d'un réacteur à neutrons rapides à produire de l'électricité à un niveau industriel, évaluer le fonctionnement de ce type de réacteur en situation de sous-génération, où il consomme du plutonium, et étudier ses possibilités de destruction des déchets de grande durée de vie.

Le gouvernement a nommé, en octobre 1995, une commission scientifique, présidée par Raimond Castaing, pour évaluer la crédibilité de ce programme de recherche. Elle a rendu son rapport en juin 1996. Celui-ci insiste sur l'importance de la recherche fondamentale : les études réalisées avec *Superphénix* auraient pour objectif l'acquisition de connaissances de portée générale, applicables éventuellement dans d'autres types de réacteurs. *Superphénix* ne devrait pas avoir de successeur avant une cinquantaine d'années : même si l'on construit un jour des surrégénérateurs au plutonium, ils seront très différents. Dans cette optique, la sûreté de fonctionnement est prioritaire sur la production d'énergie : l'analyse des incidents et les éventuels arrêts d'exploitation priment sur la recherche de puissance ou de durée de fonctionnement qui prouveraient la capacité du réacteur à fonctionner industriellement.

Hélas, *Superphénix* n'est pas construit comme un réacteur de recherche : son utilisation dans ce but est malaisée. La commission propose donc de n'utiliser *Superphénix* que pour les expériences impossibles à réaliser dans d'autres installations. La construction d'un nouveau réacteur de recherche, qui remplacerait *Phénix*, en fonctionnement depuis 1973 à Marcoule, lui semble souhaitable.

Le deuxième et le troisième volets du programme de recherche portent sur l'utilisation des surrégénérateurs pour l'élimination des déchets radioactifs. La commission Castaing les a évalués en référence à la loi de 1991 sur le traitement et le stockage des déchets