

Étude comparative de la biodétérioration de matrices cimentaires en conditions représentatives d'un réseau d'assainissement en présence d'H₂S

Janette Ayoub

Université Gustave Eiffel, MAST-CPDM, F77454 Marne-la-Vallée, France

RESUME

Face aux environnements agressifs en assainissement, les matériaux cimentaires utilisés subissent des processus de biodétérioration compromettant leur durabilité. Des études approfondies sont alors nécessaires pour l'anticiper et la limiter. Cette recherche reproduit de manière représentative et accélérée en laboratoire les conditions d'un tel réseau d'assainissement afin de mieux comprendre les mécanismes de biodétérioration des ciments. Trois types de ciment (CEM I, CEM V, et CAC) ont été exposés dans une enceinte de biodétérioration hermétique. Chaque échantillon, composé pour moitié de mortier et pour moitié de pâte de ciment (E/C=0,4), a subi un prétraitement sous la forme d'une exposition de 15 jours dans une atmosphère enrichie en H₂S (100 ppm), suivi de l'inoculation d'un consortium microbien. Les échantillons ont ensuite été suivis pendant 6 mois en conditions contrôlées (HR = 100 %, H₂S > 50 ppm). Des caractérisations morphologiques toutes les deux semaines et des analyses de haute précision (MEB-EDS, μ -Raman) ont permis d'évaluer en profondeur l'état de biodétérioration de ces matériaux cimentaires. Les résultats ont montré la pénétration en profondeur du soufre dans les échantillons dès le prétraitement, d'identifier les produits d'altération et d'en quantifier les épaisseurs. De plus, le front d'altération était plus prononcé dans la partie mortier que dans la partie pâte de ciment.

Mots-clefs Assainissement, Biodétérioration accélérée, Interaction pâte de ciment/mortier, Micro-analyse à haute résolution, cinétique de biodétérioration.

I. INTRODUCTION

Les matériaux cimentaires sont les plus utilisés dans le monde pour la construction, avec le ciment Portland nettement prédominant. Leur durabilité est cependant fortement influencée par la chimie et les conditions microbiologiques de leur environnement. Ceux particulièrement agressifs, tels que les effluents d'eaux usées, les sols marins ou les sols riches en sulfates, modifient leur composition chimique des ciments et en altèrent leurs propriétés mécaniques (Grengg et al., 2018; Li et al., 2019; Marchetti et al., 2021). Parmi ces environnements, les systèmes d'assainissement présentent un problème majeur en raison de l'attaque des matériaux cimentaires par l'acide sulfurique biogénique. Ce processus de biodétérioration, largement documenté dans la littérature (Melchers and Bond, 2009; Gutiérrez-Padilla et al., 2010; O'Connell et al., 2010; Grengg et al., 2018; Ayoub et al., 2023, 2024a, 2024b), se déroule généralement en trois étapes, telles que décrites par Yuan et al. (2015) : (1) adsorption et dissolution du sulfure d'hydrogène (H₂S) à la

surface des matériaux cimentaires, (2) production d'acides dont l'acide sulfurique par l'activité des micro-organismes oxydant le soufre, et (3) formation des produits expansifs, tels que le gypse et l'ettringite, accompagnée de la décalcification de la matrice cimentaire, entraînant des dommages structurels aux réseaux de canalisations.

La détérioration progressive des matériaux cimentaires des réseaux d'assainissement met en évidence la nécessaire meilleure compréhension des mécanismes de biodétérioration, en particulier à travers une identification et une caractérisation précise des phases initiales et des produits formés. Des recherches récentes ont mis en avant l'importance d'utiliser des techniques et instruments de haute précision, en rupture par rapport à celles conventionnelles mises en œuvre, et capables d'analyser ces phénomènes à l'échelle micrométrique (Ayoub et al., 2023, 2024a, 2024b, 2025a). Cependant, la compréhension de la résistance des matériaux cimentaires à l'acide sulfurique biogénique reste limitée, en raison des contraintes liées aux études sur le terrain, notamment le temps, les ressources nécessaires et les variations significatives des conditions environnementales dans les égouts (concentrations en H₂S et en CO₂, température, humidité, etc.) (Alexander and Fourie, 2011; Grengg et al., 2015; Herisson et al., 2017a; Grengg et al., 2020). Par conséquent, des essais accélérés en laboratoire, réalisés dans des conditions contrôlées et validés par des performances *in situ*, sont indispensables pour développer et ensuite évaluer des matériaux cimentaires de réparation plus résistants à cette forme d'attaque.

Deux grandes catégories de tests de laboratoire existent (Wu et al., 2021).

D'une part, les tests d'immersion chimiques, qui utilisent des solutions acides synthétiques comme milieu d'attaque. Ces tests simplifient le processus de dégradation biogénique, car la biodétérioration des matériaux cimentaires est principalement due à l'attaque par l'acide sulfurique. Cependant, cette méthode présente des limitations importantes, notamment l'absence de reproduction des interactions complexes entre un biofilm microbien et le matériau cimentaire support, qui constituent un élément clé de la biodétérioration *in situ*.

Face à ces limitations, une deuxième méthode expérimentale a été développée et est basée sur les tests de simulation microbiologique. Contrairement aux tests chimiques, ces derniers simulent à la fois l'activité des bactéries oxydant les éléments soufrés et les réactions chimiques entre l'acide sulfurique biogénique et les matériaux cimentaires.

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre les mécanismes de biodétérioration des ciments par la reproduction en laboratoire des conditions proches de celles rencontrées dans un réseau d'assainissement et de manière accélérée. Cette étude explore à la fois les caractéristiques macroscopiques des échantillons et met l'accent sur une analyse microscopique et minéralogique détaillée, réalisée à l'aide à la fois du microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS) et de la spectroscopie micro-Raman.

II. DEMARCHE EXPERIMENTALE

A. Caractéristiques des échantillons

Des échantillons cubiques de 2x2x2 cm³ ont été préparés à partir de trois types de ciments différents : ciment Portland ordinaire (CEM I), ciment composé au laitier et aux cendres volantes (CEM V) et ciment d'aluminate de calcium (CAC), avec 12 échantillons préparés pour chaque

formulation. Chaque échantillon était constitué à parts égales de mortier et de pâte de ciment, avec un rapport eau/ciment (E/C) de 0,4 et un rapport sable/ciment (S/C) de 3 pour les mortiers (FIGURE 1-a). Cette configuration a été choisie pour évaluer la résistance spécifique des liants à résister à l'attaque sulfatique et de comparer la cinétique de biodégradation entre le mortier et la pâte de ciment.

La préparation des échantillons a été effectuée selon des protocoles standardisés afin de garantir la reproductibilité des résultats. Après moulage, les échantillons ont été exposés à une humidité relative de 100 % pendant 24 heures, puis ont été démoulés et stockés dans des sacs en plastique scellés pendant 28 jours et jusqu'à leur utilisation (cure endogène).

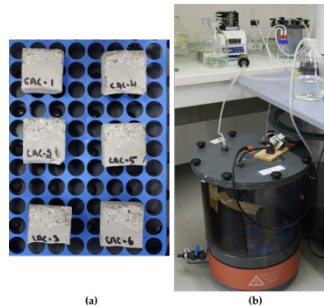


FIGURE 1: (a) Exemple d'échantillons cubiques ($2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$) constitués à parts égales avec du mortier et de la pâte de ciment. (b) Dispositif expérimental du test de biodétérioration réalisé dans une chambre hermétique.

B. Protocole expérimental : Production de H_2S , Prétraitement et Application des Microorganismes.

Pour l'essai de biodétérioration réalisé dans une chambre hermétique (voir FIGURE 1-b) simulant l'ambiance rencontrée dans un réseau d'assainissement, tous les matériaux cimentaires ont été prétraités de manière abiotique avec 100 ppm de H_2S pendant deux semaines. Cette étape visait à abaisser le pH initialement fortement basique de surface des matériaux cimentaire à un niveau favorable au développement des microorganismes, autour d'une valeur cible de pH 8. Après ce prétraitement, des boues activées, prélevées dans une station d'épuration située en région parisienne (France), ont été utilisées comme inoculum microbien. La suspension bactérienne a été centrifugée pour en recueillir le culot, qui a ensuite été étalé sur les surfaces des échantillons à l'aide d'une brosse.

Une solution nutritive, composée de sels minéraux (Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), a été pulvérisée pendant sept secondes toutes les quatre heures à l'aide d'une pompe péristaltique reliée à un programmeur, afin de fournir les nutriments essentiels au développement des microorganismes. La concentration en H_2S a été maintenue à plus de 50 ppm tout au long de l'essai, qui a duré six mois. La température et l'humidité relative ont été respectivement contrôlées à 30°C et 100 % grâce à une ceinture chauffante entourant le fond de la chambre rempli d'eau. La concentration en H_2S était surveillée en continu à l'aide d'un capteur OdaLog®. Ces conditions ont été définies en s'inspirant du protocole Perfdub, qui décrit les caractéristiques environnementales mesurées dans un réseau d'assainissement (IREX, 2023).

C. Méthodes d'analyse

Toutes les deux semaines, des caractérisations macroscopiques ont été réalisées pour recenser et évaluer la dégradation visible des échantillons. Le pH de surface a été mesuré à l'aide de papiers

pH avec une précision de 0,2. La masse des échantillons a été déterminée à l'aide d'une balance (précision de 0,1 g), leurs dimensions ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse afin de suivre d'éventuelles variations temporelles liées à la dégradation et des photographies ont été réalisées.

Pour approfondir, des analyses chimiques et minéralogiques ont été effectuées. Un échantillon de chaque formulation a été prélevé, enrobé de résine époxy, coupé puis poli jusqu'au micron. Des coupes transversales des échantillons ont été examinées avec un microscope optique numérique (KEYENCE), avec un grossissement x30.

Pour caractériser la chimie des zones altérées, un microscope électronique à balayage (Quanta 400 FEI) couplé à un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (Xplore30, Oxford) a été utilisé avec une tension d'accélération de 20 kV. Enfin, des cartographies minéralogique, couplées à des outils d'analyse chimiométrique, ont été réalisées avec un spectromètre LabRAM HR800, équipé d'un laser de 514 nm (puissance : ≈ 1 mW au niveau de l'échantillon). Cet instrument est associé à un microscope Olympus BX, équipé d'un objectif MPlanN x50 (NA 0,75), permettant une analyse minéralogique précise des échantillons au travers des liaisons chimiques de ses phases constitutives.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Caractérisations Macroscopiques

La [FIGURE 2](#) illustre l'évolution visuelle des échantillons (CEM I, CEM V et CAC) au cours des 180 jours d'exposition à des conditions microbiennes et dans une atmosphère enrichie en H₂S. Initialement, après le prétraitement, tous les échantillons apparaissent intacts avec des surfaces lisses et uniformes reflétant leur état de préparation. Cependant, avec la progression de l'exposition, des différences distinctes apparaissent entre les matériaux ([FIGURE 2](#)).

Les échantillons CEM I subissent une détérioration prononcée, marquée par un changement de couleur sévère, une rugosité de surface et des fissures visibles à la fin de l'essai. Ces altérations traduisent des interactions chimiques intenses résultant de l'exposition prolongée au H₂S et à l'activité microbienne, indiquant un affaiblissement significatif de la cohésion du matériau.

En comparaison, les échantillons CEM V présentent des changements modérés, notamment une décoloration et de petites fissures, tout en maintenant une meilleure intégrité structurelle grâce à leur porosité intermédiaire et à leur résistance modérée à la biodégradation.

Les spécimens de CAC, quant à eux, se distinguent par leur excellente résistance visuelle. Malgré une légère décoloration et une irrégularité mineure de la surface, leur structure globale reste largement inchangée. Ces observations confirment leur performance supérieure face à l'attaque de l'acide sulfurique biogénique, attribuée à leur composition minéralogique et à leur faible porosité.

Au-delà de l'aspect visuel des échantillons tout au long de l'expérience, le pH à la surface, ainsi que les mesures moyennes des masses et dimensions des échantillons ont été mesurés tous les 15 jours pendant la durée totale de l'essai. La [FIGURE 3-a](#) illustre un profil de variation similaire du pH pour les trois types de ciment, bien que des différences notables de valeurs soient observées. Les échantillons de CEM I présentent ainsi une diminution significative et progressive du pH, passant de 10 à environ 1 après 180 jours, ce qui reflète une acidification intense liée à l'exposition au H₂S en présence de micro-organismes. En revanche, les échantillons de CEM V et CAC

montrent une baisse plus modérée du pH, ce dernier se stabilisant respectivement entre 4 et 6, indiquant une meilleure résistance à l'acidification. Contrairement aux observations *in situ* issues de la littérature (Herisson et al., 2017b; Grengg et al., 2020; Ayoub et al., 2024a, 2024b), aucune perte de masse n'a été constatée, probablement en raison des dimensions réduites des échantillons ($2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$) et qu'ils ne sont pas soumis à des contraintes mécaniques (FIGURE 3-b). Enfin, la FIGURE 3-c révèle des variations dimensionnelles qui suivent une tendance similaire à celle de la masse (FIGURE 3-b). Les échantillons de CEM I montrent des changements significatifs, avec un gonflement et des fissurations apparaissant après 120 jours, comme corroboré par la FIGURE 2. Les échantillons de CEM V présentent des modifications plus modérées. En revanche, les échantillons de CAC restent quasiment inchangés sur le plan dimensionnel ($\sim 0,1 \%$ sur 180 jours), soulignant leur meilleure résistance à l'attaque biogène par l'acide sulfurique.

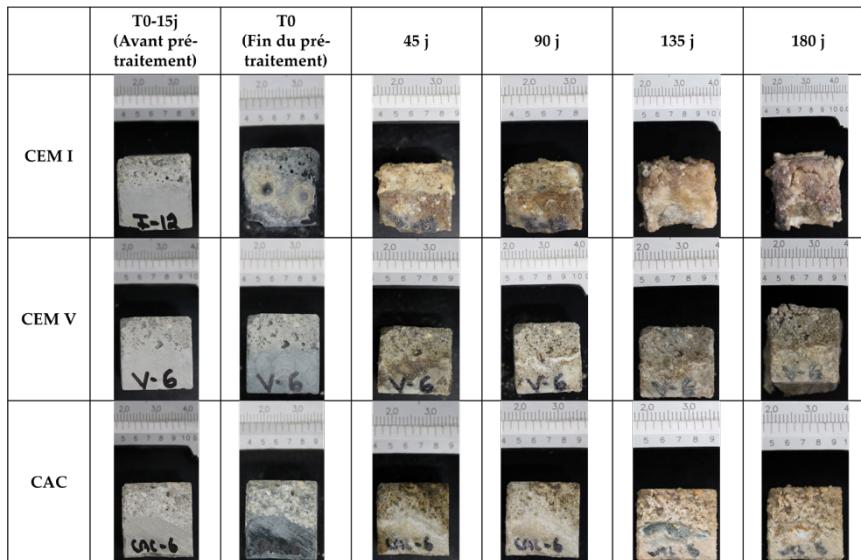


FIGURE 2: Aspects visuels des échantillons exposés dans l'enceinte H_2S à chaque étape de l'essai, du prétraitement jusqu'à la fin de l'essai.

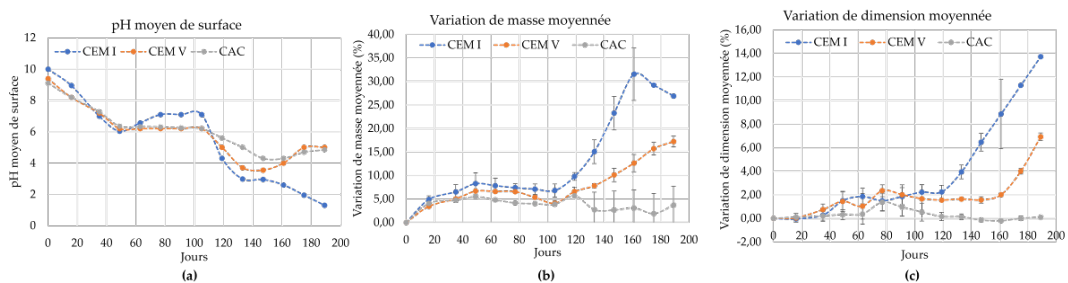


FIGURE 3: Mesures moyennes des échantillons sur 180 jours : (a) variation du pH de surface, (b) variation de la masse (%) et (c) variation des dimensions (%).

B. Caractérisations Chimiques et Minéralogiques

Les profils de porosité et de dégradation ont été déterminés grâce à des observations chimiques par MEB-EDS, en cartographiant l'intégralité des sections transversales des échantillons. Cette approche a permis d'analyser les distributions élémentaires en profondeur. La FIGURE 4 montre la distribution élémentaire du soufre après la phase de prétraitement, durant laquelle les

échantillons ont été exposés à une atmosphère enrichie en H₂S (100 ppm) pendant 15 jours, sans activité bactérienne. Les résultats révèlent une pénétration significative du soufre (en bleu plus clair) dans les échantillons dès cette phase initiale. Cette pénétration est directement liée à la porosité des matériaux et est plus élevée dans les ciments Portland (CEM I et CEM V) que dans le ciment d'aluminat de calcium (CAC). La profondeur moyenne de pénétration du soufre a été estimée à partir des cartographies élémentaires obtenues par MEB-EDS, en réalisant une analyse d'image avec le logiciel ImageJ. Des droites perpendiculaires à la surface ont été tracés sur les cartographies, et la distance entre la surface et la limite de détection du soufre a été mesurée puis moyennée. L'analyse visuelle des images met en évidence une pénétration plus importante et plus profonde pour le CEM I (FIGURE 4-a), avec une profondeur moyenne de 2,77 mm, reflétant une faible résistance chimique et une porosité marquée, favorisant les mécanismes de biodétérioration. Le CEM V (FIGURE 4-b) montre une pénétration visuellement comparable, avec une profondeur moyenne de 2,24 mm, bien que légèrement moins marquée que celle du CEM I, limitant ainsi la diffusion du soufre et offrant une résistance légèrement supérieure. Enfin, le CAC (FIGURE 4-c) met en évidence sa meilleure résistance parmi les ciments étudiés, en présentant une pénétration beaucoup plus limitée (profondeur moyenne de 0,76 mm). De plus, il est remarquable que cette pénétration du soufre soit visiblement plus avancée dans les parties mortier des échantillons (parties hautes) que dans les parties pâte de ciment (parties basses). Par exemple, pour le CEM V, la profondeur moyenne de pénétration est de 2,24 mm pour le mortier, contre 1,05 mm pour la pâte de ciment. Cette pénétration plus importante dans la partie mortier peut s'expliquer d'abord par une quantité moindre de matrice cimentaire par rapport aux parties des échantillons constitués uniquement de pâte de ciment. Lors de la phase abiotique de l'attaque biogénique, dominée par l'acidification du milieu, les espèces soufrées diffusent préférentiellement à travers la pâte de ciment, en contournant les granulats siliceux. Elle s'explique également par une porosité plus élevée et une connectivité accrue des pores, notamment au niveau des zones de transition pâte-granulats, ainsi que par une hétérogénéité structurelle et la présence éventuelle de microfissures favorisant la diffusion des sulfures. Ces résultats soulignent l'impact de la porosité sur la diffusion du soufre dès les premières étapes d'exposition.

En complément, la spectroscopie et l'imagerie Raman, en rupture avec ces approches précédentes plus conventionnelles, se sont avérés des outils incontournables pour l'analyse des phases à l'échelle microscopique dans les ciments anhydres, hydratés et carbonatés (Ibáñez et al., 2007; Torres-Carrasco et al., 2017; Marchetti et al., 2021; Zhang et al., 2022; Marchetti et al., 2023). Dans cette étude, des cartographies micro-Raman ont été réalisées sur des zones spécifiques, comme indiqué par les rectangles rouges de la FIGURE 5, représentant les sections transversales des échantillons observées au microscope optique numérique. Ces zones ont été choisies en fonction de la visualisation des sections transversales, en sélectionnant celles qui semblaient les plus détériorées. L'analyse spectrale (Raman à 514 nm, temps d'intégration de 5 s, moyenne sur 2 spectres, objectif x50) a généré un grand volume de données complexes, dont l'interprétation directe n'est ni immédiate, ni aisée. Pour analyser ces informations, des méthodes chimiométriques, notamment l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et la Résolution de Courbes Multivariées par Moindres Carrés Alternés (MCR-ALS), ont été appliquées en environnement MatLab. L'ACP a permis de déterminer le nombre d'espèces initiales, facilitant

ainsi l'analyse ultérieure avec la MCR-ALS. Ces outils ont permis d'identifier les principaux produits d'altération formés au cours de la durée d'exposition, notamment le gypse, l'ettringite, le soufre et les polymorphes de CaCO_3 et leurs répartitions spatiales respectives. Ils ont également permis d'examiner l'évolution des phénomènes de biodétérioration en fonction de la profondeur du front altéré et d'évaluer leur relation avec la composition des mortiers étudiés. En outre, ces analyses ont quantifié leur niveau de pénétration dans les échantillons.

La **FIGURE 5** montre la complémentarité des deux méthodes d'analyses utilisées (MEB-EDS et spectroscopie micro-Raman). Ces résultats révèlent des différences significatives entre les ciments étudiés. Pour le CEM I, le soufre est réparti uniformément dans l'ensemble de l'échantillon, reflétant une pénétration profonde et homogène de H_2S dans la matrice. La distribution spatiale du gypse indique une altération complète, le gypse étant détecté dans toute la section transversale, sans aucune partie intacte. En revanche, le CEM V montre une altération limitée principalement au bord de l'échantillon, comme le montrent les distributions élémentaires de soufre et de calcium, et une meilleure préservation du cœur. La cartographie MCR-ALS du gypse confirme ces observations, révélant une formation de gypse concentrée à la bordure de l'échantillon, avec une présence plus marquée en profondeur dans la partie mortier que dans la pâte de ciment, probablement en raison de la microstructure hétérogène du matériau. Enfin, le CAC se distingue par sa meilleure résistance globale à l'altération : la pénétration du soufre y est restreinte à la surface, le calcium reste largement préservé, et la distribution spatiale du gypse est similaire à celle du CEM V, limitée à des zones périphériques.

Les résultats obtenus en laboratoire conduisent à esquisser un scénario de dégradation progressif, marqué par la formation de gypse en surface et d'ettringite en zone intermédiaire. Ce scénario est également conforté par nos précédentes études in situ, avec des échantillons exposés pendant quatre ans dans des réseaux d'assainissement réels (Ayoub et al., 2025a, 2025b, 2024a, 2024b).

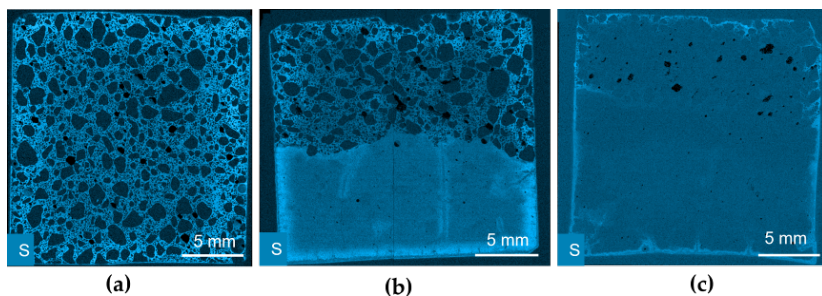


FIGURE 4: Distribution élémentaire du soufre (MEB-EDS) après le prétraitement : analyse des coupes transversales de (a) CEM I, (b) CEM V et (c) CAC. (Le bleu plus clair indique la pénétration du soufre.)

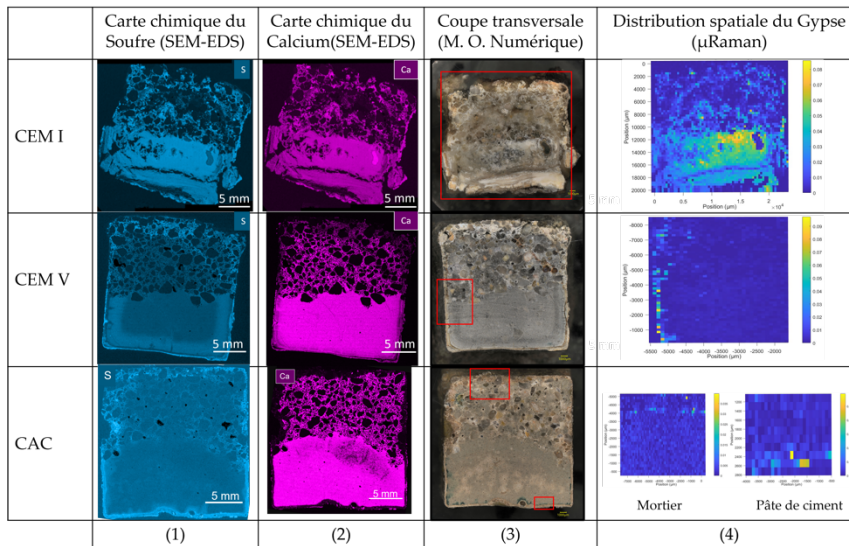


FIGURE 5: Comparaison multi-techniques des échantillons après 6 mois d'exposition pour chaque type de ciment : (1) distribution élémentaire du soufre (MEB-EDS), (2) distribution élémentaire du calcium (MEB-EDS), (3) coupe transversale observée au microscope optique numérique, et (4) distribution spatiale du gypse déduite de l'analyse MCR-ALS des spectres Raman.

IV. CONCLUSION

Les résultats obtenus mettent en évidence des différences significatives et marquées entre les performances des ciments étudiés face aux d'attaque sulfatique d'origine biogénique en conditions représentatives d'un réseau d'assainissement riche en H_2S , tant au niveau macroscopique que microscopique. Les observations visuelles montrent que le CEM I est le plus vulnérable, avec des altérations sévères (100 ppm d' H_2S) traduisant sa faible résistance chimique. À l'inverse, le CEM V présente une résistance modérée, avec des dégradations principalement localisées en périphérie, tandis que le CAC se distingue par sa remarquable stabilité, même après 180 jours d'exposition.

Les analyses chimiques et minéralogiques confirment ces observations : le soufre pénètre profondément et uniformément dans le CEM I, entraînant une transformation chimique complète de la matrice cimentaire en gypse, alors que cette pénétration est limitée au bord des échantillons pour le CEM V et le CAC. Une observation notable est la différence de comportement entre les parties mortier et pâte de ciment dans les échantillons. Dans les CEM I et CEM V, la pénétration du soufre et la formation de gypse sont plus marquées dans la partie mortier, en raison de la porosité plus élevée et de la connectivité accrue des pores, notamment au niveau des zones de transition pâte-granulats, une porosité qui, selon la littérature, pourrait également favoriser l'accès des microorganismes (Bur et al., 2010). En revanche, la pâte de ciment présente une meilleure résistance à la pénétration des produits d'altération, confirmant l'influence cruciale de la microstructure.

La spectroscopie micro-Raman, combinée à l'analyse chimiométrique (MCR-ALS), a joué un rôle déterminant dans l'identification et la cartographie précise des produits d'altération, notamment le gypse, l'ettringite et les polymorphes de $CaCO_3$. Cette technique a permis de localiser avec une

résolution microscopique les zones altérées et de quantifier les variations de composition en fonction de la profondeur, tout en distinguant les comportements des différentes parties (mortier et pâte de ciment), et en cohérence avec l'analyse par MEB-EDS.

En conclusion, le CAC démontre la meilleure performance globale grâce à sa faible porosité et sa composition minéralogique (García Calvo et al., 2013) suivi du CEM V, qui offre une résistance intermédiaire grâce à ses ajouts minéraux. Le CEM I, quant à lui, se révèle peu adapté aux environnements agressifs riches en H₂S. Ces résultats montrent également l'importance de prendre en compte les différences entre mortier et pâte de ciment dans l'étude des mécanismes de dégradation, ainsi que l'apport essentiel de la spectroscopie Raman pour caractériser en détail ces phénomènes. Ces connaissances sont cruciales pour guider le choix des matériaux dans les réseaux d'assainissement soumis à des conditions sévères.

REMERCIEMENTS

Ce projet a reçu un financement du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne dans le cadre de la convention de subvention Marie Skłodowska-Curie COFUND n° 101034248. Ainsi que, l'appui technique du SIAAP pour l'apport des boues activées.

REFERENCES

- Alexander, M.G., Fourie, C., 2011. Performance of sewer pipe concrete mixtures with portland and calcium aluminate cements subject to mineral and biogenic acid attack. *Mater Struct* 44, 313–330. <https://doi.org/10.1617/s11527-010-9629-1>
- Ayoub, J., Guéguen-Minerbe, M., Pons, T., Oliveira, M., Guérin-Rechdaoui, S., Marchetti, M., 2024a. Assessment of the durability of various cementitious materials subjected to low levels of H₂S in wastewater networks. *Mater Struct* 57, 71. <https://doi.org/10.1617/s11527-024-02346-6>
- Ayoub, J., Minerbe, M.G., Pons, T., Oliveira, M., Guérin, S., Kang, J.W., Marchetti, M., 2024b. Evaluation of long-term aging of low-carbon cementitious materials under severe H₂S impact in sewerage systems. *Construction and Building Materials* 447, 138125. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.138125>
- Ayoub, J., Pons, T., Guéguen-Minerbe, M., Gouadec, G., Simon, G., Offroy, M., Guérin-Rechdaoui, S., Rocher, V., Marchetti, M., 2025a. Spectroscopic mapping of biodeterioration products on cementitious materials in sewer networks exposed to low H₂S levels. *Construction and Building Materials* 460, 139827. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.139827>
- Ayoub, J., Pons, T., Minerbe, M., Oliveira, M., Marchetti, M., 2023. Mineralogical Characterization of the Biodegradation of Sewage Cementitious Materials in the Presence of H₂S, in: *Durability of Building Materials and Components for Sustainability*. <https://doi.org/10.23967/c.dbmc.2023.019>
- Ayoub, J., Pons, T., Minerbe, M.G., Simon, G., Gouadec, G., Guérin, S., Rocher, V., Offroy, M., Marchetti, M., 2025b. Advanced spectroscopic and microscopic insights into cement biodeterioration in sulfur-rich sewer systems. *Cement and Concrete Composites* 157, 105955. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2025.105955>
- Bur, N., Roux, S., Delmas, L., Géraud, Y., Feugeas, F., 2010. Porosité des mortiers et bioréceptivité. *Matériaux & Techniques* 98, 31–40. <https://doi.org/10.1051/mattech/2009047>
- García Calvo, J.L., Alonso, M.C., Hidalgo, A., Fernández Luco, L., Flor-Laguna, V., 2013. Development of low-pH cementitious materials based on CAC for HLW repositories: Long-term hydration and resistance against groundwater aggression. *Cement and Concrete Research* 51, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.04.008>

- Grengg, C., Mittermayr, F., Baldermann, A., Böttcher, M.E., Leis, A., Koraimann, G., Grunert, P., Dietzel, M., 2015. Microbiologically induced concrete corrosion: A case study from a combined sewer network. *Cement and Concrete Research* 77, 16–25. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.06.011>
- Grengg, C., Mittermayr, F., Ukrainczyk, N., Koraimann, G., Kienesberger, S., Dietzel, M., 2018. Advances in concrete materials for sewer systems affected by microbial induced concrete corrosion: A review. *Water Research* 134, 341–352. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.043>
- Grengg, C., Ukrainczyk, N., Koraimann, G., Mueller, B., Dietzel, M., Mittermayr, F., 2020. Long-term in situ performance of geopolymer, calcium aluminate and Portland cement-based materials exposed to microbially induced acid corrosion. *Cement and Concrete Research* 131, 106034. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106034>
- Gutiérrez-Padilla, Ma.G.D., Bielefeldt, A., Ovtchinnikov, S., Hernandez, M., Silverstein, J., 2010. Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes. *Cement and Concrete Research* 40, 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.002>
- Herisson, J., Guéguen-Minerbe, M., van Hullebusch, E.D., Chaussadent, T., 2017a. Influence of the binder on the behaviour of mortars exposed to H₂S in sewer networks: a long-term durability study. *Mater Struct* 50, 8. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0919-0>
- Herisson, J., Guéguen-Minerbe, M., Van Hullebusch, E.D., Chaussadent, T., 2017b. Influence of the binder on the behaviour of mortars exposed to H₂S in sewer networks: a long-term durability study. *Mater Struct* 50, 8. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0919-0>
- Ibáñez, J., Artús, L., Cuscó, R., López, Á., Menéndez, E., Andrade, M.C., 2007. Hydration and carbonation of monoclinic C₂S and C₃S studied by Raman spectroscopy. *J Raman Spectroscopy* 38, 61–67. <https://doi.org/10.1002/jrs.1599>
- IREX, 2023. Approche performantielle de la durabilité des ouvrages en béton (de la qualification en laboratoire au suivi d'exécution). IREX.
- Li, X., O'Moore, L., Song, Y., Bond, P.L., Yuan, Z., Wilkie, S., Hanzic, L., Jiang, G., 2019. The rapid chemically induced corrosion of concrete sewers at high H₂S concentration. *Water Research* 162, 95–104. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.062>
- Marchetti, M., Mechling, J.-M., Diliberto, C., Brahim, M.-N., Trauchessec, R., Lecomte, A., Bourson, P., 2021. Portable quantitative confocal Raman spectroscopy: Non-destructive approach of the carbonation chemistry and kinetics. *Cement and Concrete Research* 139, 106280. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106280>
- Marchetti, M., Mechling, J.-M., Janvier-Badosa, S., Offroy, M., 2023. Benefits of Chemometric and Raman Spectroscopy Applied to the Kinetics of Setting and Early Age Hydration of Cement Paste. *Appl Spectrosc* 77, 37–52. <https://doi.org/10.1177/00037028221135065>
- Melchers, R.E., Bond, P., 2009. Factors involved in the long term corrosion of concrete sewers.
- O'Connell, M., McNally, C., Richardson, M.G., 2010. Biochemical attack on concrete in wastewater applications: A state of the art review. *Cement and Concrete Composites* 32, 479–485. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.05.001>
- Torres-Carrasco, M., Del Campo, A., De La Rubia, M.A., Reyes, E., Moragues, A., Fernández, J.F., 2017. New insights in weathering analysis of anhydrous cements by using high spectral and spatial resolution Confocal Raman Microscopy. *Cement and Concrete Research* 100, 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.003>
- Wu, L., Huang, G., Liu, W.V., 2021. Methods to evaluate resistance of cement-based materials against microbially induced corrosion: A state-of-the-art review. *Cement and Concrete Composites* 123, 104208. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104208>
- Zhang, K., Yio, M., Wong, H., Buenfeld, N., 2022. Real-time monitoring of carbonation of hardened cement pastes using Raman microscopy. *Journal of Microscopy* 286, 126–133. <https://doi.org/10.1111/jmi.13084>