

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

Thèse de doctorat

présentée à

l'Institut National de la Recherche Scientifique

INRS-eau

par

Danielle Fortin

"Caractérisation chimique et microscopique des oxyhydroxydes de fer naturels formés "in situ" dans les sédiments lacustres"

Mai 1992

*God grant me the serenity to accept the
things I cannot change.
The courage to change the things I can.
And the wisdom to know the difference.*

Gaelic saying

RÉSUMÉ

Les oxyhydroxydes de fer diagénétiques sont considérés comme des substrats importants pour les processus d'adsorption des éléments traces dans les sédiments lacustres. Afin de comprendre et modéliser le comportement des éléments traces avec le modèle de complexation de surface en présence d'un adsorbant, il faut connaître certaines de ses caractéristiques, comme sa densité de sites, sa surface spécifique, ses constantes d'acidité intrinsèques, ses constantes d'adsorption et sa forme cristallographique. Il nous est apparu important d'étudier les caractéristiques physico-chimiques, morphologiques et cristallographiques des oxyhydroxydes de fer diagénétiques lacustres qui sont largement inconnues.

Des oxyhydroxydes de fer naturels d'origine diagénétique ont été échantillonnés avec des collecteurs de Teflon insérés verticalement dans les sédiments de 8 lacs situés dans les régions de Sudbury, Muskoka et Québec. Les petites quantités d'oxyhydroxydes de fer ont été examinées en microscopie électronique à transmission, en diffraction-X et en diffraction des électrons. On y a également déterminé, par marquage au tritium, la concentration de sites d'adsorption (N_s) et par titrage, les valeurs de pH de charge nulle (pH_{zpc}) et les constantes d'acidité intrinsèques (K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int}). Pour la plupart des lacs étudiés, les résultats de diffraction-X et des électrons permettent d'identifier la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) et la ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) comme oxyhydroxydes de fer cristallins. Les observations microscopiques indiquent la présence de quantités importantes d'oxyhydroxydes de fer amorphes. L'examen par microscopie électronique des oxyhydroxydes de fer naturels montrent qu'ils se présentent sous différentes formes: aiguilles, nodules, filaments et amorphe dispersé, en quantités variables selon les stations. La diffraction des électrons indique que les aiguilles dans les échantillons du lac Tantaré sont de la lépidocrocite. Pour les autres lacs, les aiguilles et les nodules montrent des patrons de diffraction diffus, indiquant un certain ordre cristallin, sans qu'il soit possible de leur attribuer un arrangement cristallin particulier; les filaments et le matériel amorphe dispersé sont caractérisés par une absence de patrons de diffraction. A quelques stations, des microorganismes (bactéries) sont associés aux oxyhydroxydes de fer naturels; leur rôle dans la formation

d'oxyhydroxydes de fer dans les lacs plutôt acides n'est pas à écarter, car l'oxydation chimique seule du Fe(II) en Fe(III) à bas pH est cinétiquement lente et peut difficilement être à l'origine des quantités importantes d'oxyhydroxydes de fer déposées sur les collecteurs de Teflon.

Les valeurs de N_s , pH_{zpc} et K_a^{int} des oxyhydroxydes de fer diagenétiques précoces diffèrent généralement de celles des oxyhydroxydes de fer synthétiques comme la goethite et les oxydes amorphes dérivés de Fe(III), qui sont souvent utilisés pour les expériences d'adsorption en laboratoire. La nature cristalline différente et la présence d'impuretés peuvent expliquer ces observations. Parmi les impuretés dosées, on note la présence de C_{org} et en plus faible quantité, de Si, SO_4 , PO_4 et Mn. De ces impuretés, le carbone organique joue probablement le rôle le plus important. Des différences intersites sont observées pour N_s , pH_{zpc} , K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int} et pour les réflexions en diffraction-X.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout particulièrement André Tessier, pour ses conseils judicieux, sa grande disponibilité et son soutien, tout au long de cette recherche.

Je tiens aussi à souligner l'aide technique apportée par M. Bordeleau, B. Veilleux et C. Desnoyers pour les travaux de laboratoire; R. Rodrigue, Y. Couillard et P. Lecomte pour les nombreuses plongées; K. Schultes, D. Flannigan et F. Pearson pour les travaux en microscopie électronique, effectués à l'Université Mc Master; R. Fillion de l'Université Laval et J-F. Wilhelmy du CRM, pour les analyses en diffraction-X; J-C. Auclair pour les travaux statistiques, ainsi qu'à L. Morin du MAPAQ, pour l'utilisation du système de pompage.

Mes plus sincères remerciements vont aussi à R. Carignan, N. Belzile, R. De Vitre, R. Ledoux et M. Huerta Diaz pour leurs commentaires constructifs et à G.G. Leppard du Centre Canadien des Eaux Intérieures, pour sa collaboration continue et son aide technique, dans les travaux de microtomie et de microscopie.

En dernier lieu, je remercie l'organisme CRSNG pour la bourse d'étude ES3 et ES4 et la subvention ayant servi à financer ce projet de recherche, ainsi que les Fonds FCAR et le Ministère de l'Environnement de l'Ontario.

P.S. Thank you Keith for your support

TABLE DES MATIERES

	page
RÉSUMÉ	i
REMERCIEMENTS	iii
LISTE DES SYMBOLES UTILISÉS	vii
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xiii
1. INTRODUCTION	1
1.1 Généralités sur le fer.....	1
1.2 Cycle géochimique du fer.....	8
1.3 Rôle de oxyhydroxydes de fer dans la géochimie des éléments traces.....	14
1.4 Minéralogie et cristallographie des oxydes de fer.....	20
1.5 Présence des oxydes de fer dans l'environnement.....	26
1.6 Aspects de la chimie de surface des oxydes de fer.....	31
1.6.1 Généralités.....	32
1.6.2 Acidité de surface.....	38
1.6.3 Concentration et densité de sites.....	42
1.6.4 pH de charge nulle.....	43
1.6.5 Adsorption des cations et des anions.....	46
1.7 Importance de caractériser les oxydes de fer naturels.....	48
2. OBJECTIFS	52
3. MATÉRIEL ET MÉTHODES	53
3.1 Synthèse des oxyhydroxydes de fer.....	53
3.2 Collecte des oxyhydroxydes de fer naturels.....	55
3.3 Extraction des différentes formes de fer dans les sédiments.....	59
3.3.1 Extraction du Fe total, réactif, lié aux silicates et lié à la pyrite.....	60
3.3.2 Extraction du Fe lié aux oxydes de fer amorphes et cristallins.....	62
3.4 Caractérisation physico-chimique des oxyhydroxydes de fer.....	64
3.4.1 Concentration de sites de surface.....	66
3.4.2 pH de charge nulle.....	70
3.4.3 Constantes d'acidité intrinsèques.....	77

3.4.4	Mesures des "impuretés" associées aux oxyhydroxydes de fer.....	79
3.5	Caractérisation physique/structurale des oxyhydroxydes de fer.....	81
3.5.1	Microscopie électronique.....	83
3.5.1.1	Imprégnation des échantillons.....	85
3.5.1.2	Préparation des micro-sections.....	86
3.5.1.3	Analyses morphologiques.....	87
3.5.1.4	Analyses par énergie dispersive.....	87
3.5.1.5	Diffraction des électrons.....	89
3.5.2	Diffraction-X.....	92
4.	SITES DE L'ÉTUDE.....	95
5.	RÉSULTATS.....	100
5.1	Mesures de concentration de sites.....	100
5.1.1	Choix du temps de séchage sous vide.....	100
5.1.2	Exemple de mesure de N_s pour un échantillon d'oxyhydroxyde de fer naturel.....	107
5.1.3	Valeurs de N_s pour les oxyhydroxydes de fer naturels.....	109
5.2	Titration acide-base des oxyhydroxydes de fer.....	113
5.2.1	Vérification de l'effet de la concentration de suspension.....	114
5.2.2	Vérification de l'effet de l'état de dispersion de l'oxyhydroxyde de fer.....	116
5.2.3	Vérification de l'effet du Teflon et de l'électrolyte.....	116
5.2.4	Vérification de la contribution de la dissolution des oxyhydroxydes de fer.....	117
5.2.5	Vérification de l'effet de CO_2	119
5.2.6	Exemple de courbe de titration d'un échantillon d'oxyhydroxyde de fer naturel.....	120
5.2.7	Valeurs de pH de charge nulle (pH_{zpc}) pour les oxyhydroxydes de fer naturels.....	122
5.2.8	Valeurs de K_a^{int} pour les oxyhydroxydes de fer naturels.....	125
5.3	Impuretés associées aux oxyhydroxydes de fer naturels.....	130
5.4	Observations et mesures en microscopie électronique.....	132
5.4.1	Effet du collecteur de Teflon sur la morphologie des oxyhydroxydes de fer.....	132

5.4.2 Morphologie, composition et identification cristalline de particules d'oxyhydroxydes de fer naturels.....	136
5.4.2.1 Aiguilles.....	139
5.4.2.2 Matériel dense et amorphe.....	142
5.4.2.3 Filaments.....	143
5.4.2.4 Nodules.....	146
5.4.2.5 Organismes et fragments d'organismes.....	151
5.4.2.6 Cristaux.....	155
5.5 Patrons de diffraction-X.....	156
5.5.1 Effet du collecteur de Teflon sur les particules cristallines recueillies.....	160
5.5.2 Valeurs de d_{hkl} des oxyhydroxydes de fer naturels.....	164
5.5.3 Diffraction-X des sédiments de surface du lac Tantaré.....	175
5.6 Concentration de différentes formes de fer dans les sédiments du lac Tantaré.....	179
5.6.1 Concentration de différentes formes de fer présent dans les sédiments superficiels....	178
5.6.2 Profils verticaux de fer total.....	180
6. DISCUSSION DES RÉSULTATS.....	184
6.1 Validité de l'échantillonnage avec des plaquettes.....	184
6.2 Importance des oxyhydroxydes de fer diagénétiques.....	187
6.3 Nature des oxyhydroxydes de fer diagénétiques....	191
6.3.1 Lépidocrocite.....	191
6.3.2 Ferrihydrite et fer amorphe.....	198
6.3.3 Goethite.....	202
6.3.4 Comparaison entre les oxyhydroxydes de fer naturels et ceux utilisés pour étudier l'adsorption	204
6.3.5 Variations inter-sites.....	216
7. CONCLUSIONS.....	219
8. RÉFÉRENCES.....	222
9. ANNEXE: tableaux A à K.....	xx à xxvii

LISTE DES SYMBOLES UTILISÉS

- a: concentration de la suspension (g Fe/l)
 A: surface spécifique (m²/g ox)
 A_l: activité de la solution marquante d'eau tritiée (cpm/mole H)
 A_t: activité de l'eau en contact avec l'oxyde (cpm/g Fe)
 C_A: concentration de l'acide (mole/l)
 C_B: concentration de la base (mole/l)
 d_{hkl}: distance inter-planaires (Å)
 F: constante de Faraday (96490 C/mole)
 G: énergie libre de Gibbs (J/mole)
 I: force ionique
 k: constante de vitesse (mole/min-1)
 K: constante de stabilité
 K_s: produit de solubilité
 K_M: constante apparente d'adsorption fonction du pH, pour un métal M
 *K_M: constante apparente d'adsorption pour un métal M
 K_M^{int}: constante d'adsorption intrinsèque pour un métal M
 K_A^{int}: constante d'adsorption intrinsèque pour un anion A
 K_{a1}^{app}-K_{a2}^{app}: constantes d'acidité apparentes
 K_{a1}^{int}-K_{a2}^{int}: constantes d'acidité intrinsèques
 L: constante du microscope (cm)
 *N_s: densité de sites (mole/m²)
 N_s: concentration de sites (mole/g Fe)
 pH_{zpc}: pH de charge nulle
 pH_{iep}: point isoélectrique
 pO₂: pression partielle d'oxygène (atm)
 pH₂: pression partielle d'hydrogène (atm)
 Q: charge à la surface de l'oxyde de fer (mole/g Fe)
 r: distance entre le faisceau central transmis et les réflexions enregistrées (μm)
 R: constante des gaz (8.314 J/mole-°K)
 T: température (°K ou °C)
 z: valence de l'ion
 λ: longueur d'onde (Å)
 ψ: potentiel (V)
 x: nombre apparent de protons
 ≡: sites d'adsorption

LISTE DES FIGURES

	page
Figure 1.1: Diagramme pe-pH pour le système Fe, CO ₂ et H ₂ O ($[Fe]_t = 10^{-5}M$ et $[C_{inorg}] = 10^{-3}M$). Les traits pointillés représentent l'oxydation et la réduction de l'eau. Elles ont été tracées pour $p O_2 = p H_2 = 1 \text{ atm}$. La bande ombragée représente le pe pour des concentrations de O ₂ dissous entre 10 mg/l (\approx saturation) et 1 mg/l. (modifié de Stumm et Morgan, 1981)	3
Figure 1.2: Diagramme montrant la solubilité de Fe(OH) ₃ amorphe en fonction du pH dans le système Fe(III)-H ₂ O. (modifié de Stumm et Morgan, 1981)	6
Figure 1.3: Diagramme montrant la solubilité du fer bivalent en fonction du pH dans une eau carbonatée ($[C_{inorg}] = 10^{-3}M$). (modifié de Stumm et Morgan, 1981)	6
Figure 1.4: Schéma du cycle du fer dans un lac (A) et exemples de profil de fer dissous dans les eaux interstitielles (B) et de fer dissous et particulaire dans la colonne d'eau près de la barrière redox (C).	9
Figure 1.5: Modèle de la structure de la goethite, l'akaganéite, la lépidocrocite et l'hématite. Pour la goethite et la lépidocrocite, les doubles lignes représentent les liens H. (extrait de Schwertmann et Cornell, 1991)	23

- Figure 1.6:** 33
Schémas représentant la chemisorption de molécules d'eau à la surface d'un oxyde de fer (a) et le développement de groupements hydroxyls (b).
- Figure 1.7:** 35
Schéma montrant les diverses espèces adsorbées dans la couche compacte et les contre-ions dans la couche diffuse (a) et graphique montrant la relation $\psi_{(x)} = f(x)$ (b).
(modifié de Schindler et Stumm, 1987)
- Figure 5.1:** 102
Variation, en fonction du temps de pompage sous vide, de la valeur de N_s mesurée pour la lépidocrocite et la goethite synthétiques déposées sur des collecteurs de Teflon. La gamme de valeurs théoriques de N_s est aussi indiquée.
- Figure 5.2:** 108
Graphique de l'activité (cpm/g Fe) de l'eau en contact avec un échantillon d'oxyhydroxyde de fer marqué au tritium en fonction du temps de contact. Échantillon du lac Clearwater (station CL-05).
- Figure 5.3:** 110
Graphique de l'activité (cpm/ml) d'un échantillon naturel du lac Clearwater (CL-05) et du teflon seul vs le temps de contact. La surface des plaquettes de Teflon était identique dans les deux cas.
- Figure 5.4:** 118
Comparaison des courbes de titrage de l'électrolyte (NaClO_4 , 0.01N) seul, du collecteur de Teflon dans l'électrolyte et d'un échantillon

naturel du lac Brady (BY-01) déposé sur le Teflon.

- Figure 5.5:** 121
Courbes de titrage d'un échantillon naturel du lac Tantaré (TA-01) (a) et graphique de la concentration de charge (Q) vs pH du même échantillon, à I = 0.01 et 0.1N (b).
- Figure 5.6:** 126
Graphique de pK_a^{app} vs Q pour un échantillon d'oxyhydroxyde de fer du lac Gullfeather (GF-01) à I = 0.01N.
- Figure 5.7:** 134
Lépidocrocite synthétique déposée sur un collecteur de Teflon (a) et précipitée librement (b). Noter la similarité entre la forme et la taille des aiguilles des 2 échantillons.
- Figure 5.8:** 135
Ferrihydrite synthétique déposée sur un collecteur de Teflon (a) et précipitée librement (b). Noter que le même aspect granulaire se retrouve dans les 2 échantillons.
- Figure 5.9:** 138
Micro-section d'un dépôt d'oxyhydroxydes de fer naturels (lac Bigwind, station BW-02) montrant l'hétérogénéité du matériel recueilli sur le collecteur de Teflon (T: indique l'ancienne surface du collecteur). Noter la présence de nodules foncés (N), de filaments (F) et de "trous", suggérant la présence de microorganismes (M).
- Figure 5.10:** 140
Masse de fines aiguilles (A) et de matériel amorphe (AM) présents dans

un échantillon du lac Tantaré (station TA-01). Le "trou" circulaire indique possiblement l'emplacement d'un microorganisme à l'intérieur du dépôt d'oxyhydroxydes de fer. Le spectre EDS correspond aux aiguilles, alors que le patron de diffraction des électrons (analyse effectuée sur une seule aiguille) est caractéristique de la lépidocrocite. Le patron a été agrandi 16.9 fois.

- Figure 5.11:** 144
Masse de fins filaments (F) riches en Fe (voir spectre EDS) présents dans un échantillon du lac Gullfeather (station GF-01).
- Figure 5.12:** 147
Dépôt d'oxyhydroxydes de fer d'un échantillon du lac McFarlane (station MC-03) déposé sur un collecteur de Teflon (T). Noter la présence de nodules (N) ronds et allongés, de fins filaments (F) et d'un mince film dense à la base du dépôt. Le spectre EDS a été obtenu pour un nodule.
- Figure 5.13:** 153
Micro-section colorée d'un échantillon du lac Brady (station BY-01) montrant des structures circulaires faiblement contrastées, suggérant la présence de bactéries (B). Ces microorganismes se retrouvent à l'intérieur d'une masse de filaments (F).
- Figure 5.14:** 153
Cristaux transparent de chlorure de fer (voir spectre) parfois présents à l'intérieur des dépôts d'oxyhydroxydes de fer (éch. du lac Tantaré, station TA-01).

- Figure 5.15:** 157
 Patrons de diffraction-X de la lépidocrocite synthétique déposée sur un collecteur de Teflon (a) et déposée librement (b) et d'un échantillon du lac Tantaré (station TA-01) déposé sur un collecteur de Teflon (c). Noter la réflexion intense à 4.80-4.90 Å pour les échantillons déposés sur le Teflon (radiation $FeK\alpha$).
- Figure 5.16:** 158
 Patrons de diffraction-X des oxyhydroxydes de fer naturels des stations CL-05 (a), WA-02 (b), SI-02 (c) et MC-03 (d).
- Figure 5.17:** 159
 Patrons de diffraction-X des oxyhydroxydes de fer naturels des stations BY-01 (a), BW-02 (b) et GF-01 (c).
- Figure 5.18:** 176
 Spectres de diffraction-X des sédiments de surface du lac Tantaré (TA-03) (a) et des granules d'oxydes de fer (b).
- Figure 5.19:** 182
 Profils de concentration de Fe total dans les sédiments de 3 stations du lac Tantaré. La zone hachurée représente l'enrichissement en fer diagenétique.
- Figure 6.1:** 211
 Graphique pK_{a1}^{int} vs pK_{a2}^{int} d'oxyhydroxydes de fer naturels et synthétiques.
- Figure 6.2:** 214
 Simulation de l'adsorption (%) de Pb en fonction du pH sur un oxyde de fer amorphe synthétique en utilisant les K_a^{int} de Dzombak et Morel (1990) (courbe a) et les K_a^{int} obtenus pour la station BY-01 (courbe b), pour la station TA-01 (courbe c) et pour la station CL-05 (courbe d). Les courbes ont été simulées en utilisant le modèle de la couche diffuse.

LISTE DES TABLEAUX

	page
Tableau 1.1: Equations servant à la construction du diagramme de la Fig. 1.1.	4
Tableau 1.2: Constantes d'équilibre de divers complexes inorganiques du fer trivalent et bivalent et produits de solubilité. (réf. Stumm et Morgan, 1981)	7
Tableau 1.3: Nomenclature, formule et système cristallin des oxyhydroxydes et oxydes de fer. (extrait de Murray, 1979)	21
Tableau 1.4: Valeurs de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} de quelques oxyhydroxydes de fer synthétiques.	41
Tableau 1.5: Valeurs de N_s de quelques oxyhydroxydes de fer synthétiques.	44
Tableau 1.6: Surface spécifique (A) de quelques oxyhydroxydes de fer synthétiques.	45
Tableau 1.7: pH_{zpc} de quelques oxydes de fer connus.	47
Tableau 1.8: Comparaison entre l'adsorption d'un métal bivalent sur un oxyhydroxyde de fer et la complexation en solution du même métal avec un ligand diprotonique.	50

Tableau 3.1:	Techniques instrumentales et renseignements escomptés.	82
Tableau 3.2:	Microscopes électroniques utilisés et principales caractéristiques.	84
Tableau 4.1:	Caractéristiques générales des lacs sélectionnés.	96
Tableau 4.2:	Concentrations moyennes de Fe, Si, C _{org} , C _{inorg} , SO ₄ et Cl dans la colonne d'eau, à quelques cm au dessus de l'interface sédiments/eau.	99
Tableau 5.1:	Vérification de l'effet de la quantité d'oxyhydroxyde de fer (goethite) sur la détermination de N _s , pour un temps de pompage de 24 heures.	104
Tableau 5.2:	Valeurs moyennes de N _s (n = 3) et écart-types pour les oxyhydroxydes de fer naturels déposés sur des plaquettes de Teflon ayant séjourné 3 mois et 12 mois dans les sédiments des lacs étudiés. Quelques valeurs pour des oxydes de fer synthétiques, sont données à titre comparatif.	111
Tableau 5.3:	Vérification de l'effet de la concentration de suspension sur la détermination du pH _{zpc} et des K _{a1} ^{int} et K _{a2} ^{int} de la goethite.	115
Tableau 5.4:	Vérification de l'effet de l'état de dispersion de l'oxyhydroxyde de fer (lépidocrocite) sur le pH _{zpc} .	115

Tableau 5.5:	123
pH _{zpc} moyen et écart-type des oxyhydroxydes de fer naturels pour divers sites et pour divers temps de séjour des plaquettes de Teflon dans les sédiments. Quelques valeurs pour des oxydes de fer synthétiques, sont présentées à titre comparatif.	
Tableau 5.6:	128
Effet de l'erreur associée à N _s sur le calcul de pK _{a1} ^{int} et pK _{a2} ^{int} . Exemple pour la station WA-02 (3 mois 1990).	
Tableau 5.7:	129
Valeurs moyennes (n = 3) de pK _{a1} ^{int} et pK _{a2} ^{int} et écart-types des oxyhydroxydes de fer naturels déposés sur des plaquettes de Teflon ayant séjourné 3 mois et 12 mois dans les sédiments des divers lacs étudiés. Quelques valeurs déterminées pour des oxyhydroxydes de fer synthétiques sont présentées à titre comparatif.	
Tableau 5.8:	131
"Impuretés" associées aux oxyhydroxydes de fer naturels.	
Tableau 5.9:	150
Résumé des observations microscopiques (MET) concernant les divers types de morphologie et leur abondance relative dans les dépôts d'oxyhydroxydes de fer naturels provenant des 8 sites étudiés.	
Tableau 5.10:	161
Réflexions (d _{hkl}) principales observées pour deux types d'échantillons d'oxyhydroxydes de fer synthétiques déposés sur un collecteur de Teflon et de Plexiglass et précipités	

librement. Les réflexions en caractères foncés n'appartiennent pas aux oxyhydroxydes de fer étudiés. L'erreur sur la mesure de d_{hkl} est aussi indiquée.

Tableau 5.11:	162
Comparaison des réflexions (d_{hkl}) étrangères aux oxyhydroxydes de fer et de celles caractéristiques de $FeCl_3 \cdot 2H_2O$.	
Tableau 5.12:	165
Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Clearwater (CL-05) pour diverses périodes de temps.	
Tableau 5.13:	165
Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Wavy (WA-02) pour diverses périodes de temps.	
Tableau 5.14:	166
Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Silver (SI-02) pour diverses périodes de temps.	
Tableau 5.15:	166
Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac McFarlane (MC-03) pour diverses périodes de temps.	
Tableau 5.16:	167
Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac	

Brady (BY-01) pour diverses périodes de temps.

- Tableau 5.17:** 167
Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Bigwind (BW-02) pour diverses périodes de temps.
- Tableau 5.18:** 168
Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Gullfeather (GF-01) pour diverses périodes de temps.
- Tableau 5.19:** 168
Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Tantaré (TA-01) pour diverses périodes de temps.
- Tableau 5.20:** 170
Résumé des divers types d'oxyhydroxydes de fer cristallins identifiés par diffraction-X pour l'ensemble des 8 sites étudiés.
- Tableau 5.21:** 172
Réflexions (\AA) et intensités relatives de quelques oxyhydroxydes de fer.
- Tableau 5.22:** 177
Principales réflexions (\AA) et intensités relatives (%) obtenues lors de l'analyse par diffraction-X des sédiments de surface et des granules du lac Tantaré (TA-03).
- Tableau 5.23:** 180
Concentrations ($\mu\text{mole/g sed.}$) des différentes formes de fer dans les

sédiments de surface (0.5 cm) du lac Tantaré.

Tableau 6.1:		205
	Études d'adsorption sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques.	
Tableaux en annexe		
Tableau A:		xx
	Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison de N_s , pour chaque paire de stations.	
Tableau B:		xxi
	Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison du pH_{zpc} , pour chaque station.	
Tableau C:		xxii
	Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison des pK_a^{int} , pour chaque station.	
Tableau D:		xxiii
	Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison du rapport molaire C_{org}/Fe , pour chaque paire de stations.	
Tableau E:		xxiii
	Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison du rapport molaire SO_4/Fe , pour chaque paire de stations.	
Tableau F:		xxiv
	Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison du rapport molaire PO_4/Fe , pour chaque paire de stations, où PO_4 est détecté.	

Tableau G:		xxiv
	Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison du rapport molaire Mn/Fe, pour chaque paire de stations, où Mn est détecté.	
Tableau H:		xxiv
	Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison du rapport molaire Cl/Fe, pour chaque paire de stations.	
Tableau I:		xxv
	Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison du rapport molaire NO ₃ /Fe, pour chaque paire de stations.	
Tableau J:		xxv
	Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison du rapport molaire Si/Fe, pour chaque paire de stations.	
Tableau K:		xxvi
	Concentrations (μmoles/g séd) de Fe réactif, Fe silicates, Fe pyrite et Fe total des sédiments de 3 stations du lac Tantaré en fonction de la profondeur.	

ANNEXE: tableaux A à K

Tableau A: Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison de N_s , pour chaque paire de stations.

CL-05	WA-02	SI-02	MC-03	BY-01	BW-02	GF-01	TA-01
CL-05	0.01	0.99	0.02	0.005	0.07	0.005	0.23
WA-02		0.07	0.16	0.17	0.13	0.57	0.008
SI-02			0.03	0.005	0.58	0.09	0.69
MC-03				0.37	0.03	0.90	0.03
BY-01					0.008	0.93	0.005
BW-02						0.07	0.01
GF-01							0.005
TA-01							

Tableau B: Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la comparaison du pH_{zpc} , pour chaque paire de stations.

CL-05	WA-02	SI-02	MC-03	BY-01	BW-02	GF-01	TA-01
CL-05	0.38	0.20	0.03	0.0001	0.0001	0.0001	0.00008
WA-02		0.87	0.08	0.0002	0.0009	0.0009	0.0006
SI-02			0.06	0.0007	0.007	0.005	0.0009
MC-03				0.42	0.31	0.28	0.71
BY-01					0.07	0.50	0.71
BW-02						0.43	0.05
GF-01							0.10

Tableau C: Valeurs de p (test de Mann-Whitney) obtenues pour la
comparaison des pK_a^{int} , pour chaque paire de stations.

CL-05	WA-02	SI-02	MC-03	BY-01	BW-02	GF-01	TA-01
CL-05	0.008 ^a 0.04 ^b	0.03 0.47	0.005 0.15	0.005 0.01	0.005 0.17	0.005 0.63	0.005 0.008
WA-02		0.37 0.17	0.02 0.07	0.02 0.01	0.02 0.03	0.17 0.23	0.30 0.005
SI-02			0.05 0.16	0.02 0.01	0.04 0.08	0.07 0.81	0.30 0.006
MC-03				0.52 0.30	0.05 0.52	0.03 0.15	0.03 0.03
BY-01					0.30 0.20	0.09 0.03	0.05 0.06
BW-02						0.38 0.17	0.06 0.01
GF-01							0.38 0.008
TA-01							

^a: valeur de p obtenue pour la comparaison de pK_{a1}^{int}
^b: valeur de p obtenue pour la comparaison de pK_{a2}^{int}

Tableau K: Concentrations (μ moles/g séd) de Fe réactif, Fe silicates, Fe pyrite et Fe total des sédiments de 3 stations du lac Tantaré en fonction de la profondeur.

TA-01					
prof (cm)	Fe-réact	Fe-sil	Fe-py	Fe-réact + Fe-sil + Fe-py	Fe-tot
0-0.5	380	297	2.7	680	708
0.5-1.0	420	310	4.7	735	716
1.0-1.5	232	351	5.7	589	637
1.5-2.0	241	304	8.8	554	587
2.0-3.0	226	310	8.8	545	570
3.0-4.0	222	303	26.5	551	558
4.0-5.0	302	288	26.1	591	568
5.0-6.0	231	303	28.7	564	586
6.0-7.0	234	308	18.8	561	585
7.0-8.0	243	313	13.6	561	594
8.0-9.0	234	337	13.8	594	600
9.0-10.0	234	313	10.6	557	606
10.0-11.0	228	346	8.6	583	603
11.0-12.0	202	276	6.9	485	548
12.0-13.0	188	249	5.7	488	490
13.0-14.0	174	253	7.2	434	466
14.0-15.0	167	347	5.6	420	440

TA-02					
prof (cm)	Fe-réact	Fe-sil	Fe-py	Fe-réact + Fe-sil + Fe-py	Fe-tot
0-0.5	674	364	3.4	1041	948
0.5-1.0	533	343	4.3	880	819
1.0-1.5	270	326	9.1	605	682
1.5-2.0	261	290	17.2	568	544
2.0-3.0	256	284	26.3	566	529
3.0-4.0	230	269	30.8	530	519
4.0-5.0	293	239	26.7	559	540
5.0-6.0	286	240	16.1	542	500
6.0-7.0	292	185	24.5	502	425
7.0-8.0	379	175	16.1	570	440
8.0-9.0	258	203	16.2	477	491
9.0-10.0	255	225	10.0	490	490
10.0-11.0	320	222	7.0	551	498
11.0-12.0	275	222	8.2	505	482
12.0-13.0	304	203	4.8	512	509
13.0-14.0	336	249	5.9	591	557
14.0-15.0	296	256	6.1	558	539

Tableau K (suite)

TA-03					
prof (cm)	Fe-réact	Fe-sil	Fe-py	Fe-réact + Fe-sil + Fe-py	Fe-tot
0-0.5	1398	399	3.4	1800	1700
0.5-1.0	1170	437	2.9	1610	1556
1.0-1.5	950	401	3.4	1354	1489
1.5-2.0	854	391	4.3	1249	1201
2.0-3.0	665	370	4.3	1039	1142
3.0-4.0	709	400	5.4	1114	1147
4.0-5.0	436	418	15.4	869	921
5.0-6.0	342	432	27.4	801	855
6.0-7.0	282	405	38.1	725	847
7.0-8.0	275	450	38.7	764	839
8.0-9.0	234	445	27.2	706	770
9.0-10.0	255	421	29.3	705	755
10.0-11.0	251	402	23.6	677	680
11.0-12.0	244	409	23.0	676	675
12.0-13.0	215	428	18.8	662	632
13.0-14.0	195	409	18.4	622	640
14.0-15.0	212	349	21.4	582	643

Fe-réact: Fe extrait avec HCl

Fe-sil: Fe extrait avec HF

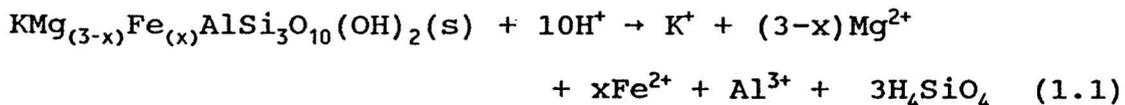
Fe-py: Fe extrait avec HNO₃

Fe-tot: Fe extrait avec HClO₄, HF et HNO₃

1. INTRODUCTION

1.1 Généralités sur le fer en milieu aquatique

Le fer, quatrième élément en importance dans la croûte terrestre, se retrouve en milieu aquatique via le transport atmosphérique et l'altération physique, chimique et/ou biologique des roches et minéraux. Dans plusieurs types de roches (sédimentaires, ignées et métamorphiques), le fer est soit un composant majeur de certains minéraux (ex: pyrite FeS_2), mais plus souvent, un élément mineur substituant d'autres ions métalliques (ex: Al dans les alumino-silicates). L'altération de certains minéraux, comme la biotite, relâche du fer dans le système, comme l'indique la réaction suivante:



Ce type de réaction, ainsi que le transport érosif de minéraux détritiques riches en Fe et la complexation du fer avec la matière organique (Hiraide et al., 1988), contribuent au transfert du fer vers les lacs et rivières.

Les concentrations fer dissous dans les rivières se situent généralement entre 0.4 et 2 $\mu\text{mole/l}$ (Davison et De Vitre, 1991), alors que celles des lacs sont beaucoup plus variables; par exemple, elles varient entre 0.01 à 5 $\mu\text{mole/l}$ pour les lacs étudiés dans ce projet. Le fer se retrouve aussi associé aux particules en suspension. Selon Salomons et Förstner (1984), dans les rivières, le fer est principalement associé à la matrice cristalline ($\approx 66 \%$). Toujours selon ces auteurs, le reste du fer particulaire est généralement présent sous la forme d'oxyhydroxydes ($\approx 33 \%$). Nembrini et al. (1982) ont trouvé une distribution similaire du fer dans les sédiments lacustres.

Les différences de potentiel rédox et de pH dans la colonne d'eau et dans les sédiments influencent la forme et la stabilité du fer. Le diagramme $p_e - \text{pH}$ (Fig. 1.1) présente les différentes formes de fer prédites par la thermodynamique pour les conditions du milieu aquatique. Le diagramme a été construit avec les équations données au tableau 1.1. On voit à la Figure 1.1 qu'en présence d'oxygène, la valeur de p_e est élevée et le Fe(III) est stable et s'hydrolyse fortement pour former des (oxy)hydroxydes peu solubles. Ce n'est qu'à des p_e

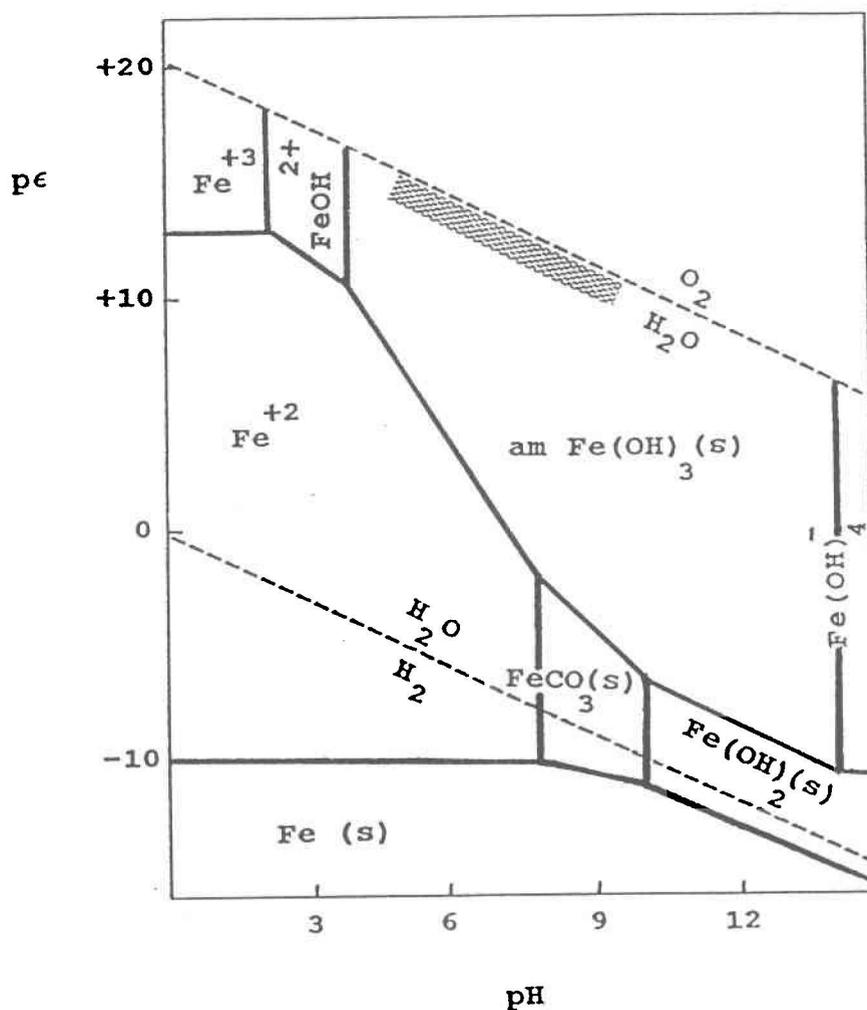


Figure 1.1: Diagramme $p\epsilon$ -pH pour le système Fe, CO_2 et H_2O ($[\text{Fe}]_t = 10^{-5}\text{M}$ et $[\text{C}_{\text{inorg}}] = 10^{-3}\text{M}$). Les lignes en traits pointillés représentent l'oxydation et la réduction de l'eau. Elles ont été tracées pour $p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$. La bande ombragée représente le $p\epsilon$ pour des concentrations de O_2 dissous entre 10 mg/l (\approx saturation) et 1 mg/l. (modifié de Stumm et Morgan, 1981)

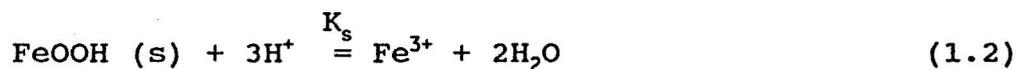
Tableau 1.1: Equations servant à la construction du diagramme p_e - pH de la Figure 1.1.

Réactions	log K
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	-83.10
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 (\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-28.00
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	13.20
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}(\text{s})$	-14.90
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ am} (\text{s}) + 3\text{H}^+ + \text{e} = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	16.50
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ am} (\text{s}) + 2\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{e} = \text{FeCO}_3 (\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	20.60
$\text{FeCO}_3 (\text{s}) + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Fe}(\text{s}) + \text{HCO}_3^-$	-19.00
$\text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Fe}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-2.05
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$	3.65
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	15.39
$\text{FeCO}_3 (\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-16.95
$\text{FeCO}_3 (\text{s}) + \text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	-4.10
$\text{FeOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 2\text{H}^+$	-1.11
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2.19
$\text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-19.20

réf. Stumm et Morgan, 1981

beaucoup plus faibles (où l'oxygène est évidemment absent), que le Fe(II) est stable.

Parmi les phases solides de fer trivalent, les (oxy)hydroxydes (FeOOH) sont habituellement les plus stables d'un point de vue thermodynamique en milieu aquatique. A des pH acides ou alcalins, leur solubilité est toutefois élevée. L'équilibre entre FeOOH et Fe³⁺ peut s'écrire de la façon suivante:



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}]/[\text{H}^+]^3 \quad (1.3)$$

où K_s est le produit de solubilité. Pour décrire complètement la solubilité des oxydes et hydroxydes de fer, il faut toutefois tenir compte des complexes du fer (tableau 1.2). Ainsi dans le système simple Fe-H₂O, la Figure 1.2 montre l'importance des hydroxo-complexes de fer (formule générale Fe(OH)_n^{z-n}). Le Fe(III) forme aussi d'autres complexes avec des ligands inorganiques (tableau 1.2) et organiques, qu'on peut retrouver dans les eaux naturelles.

La solubilité du fer bivalent peut être contrôlée en eau douce, par diverses phases solides, dépendant des

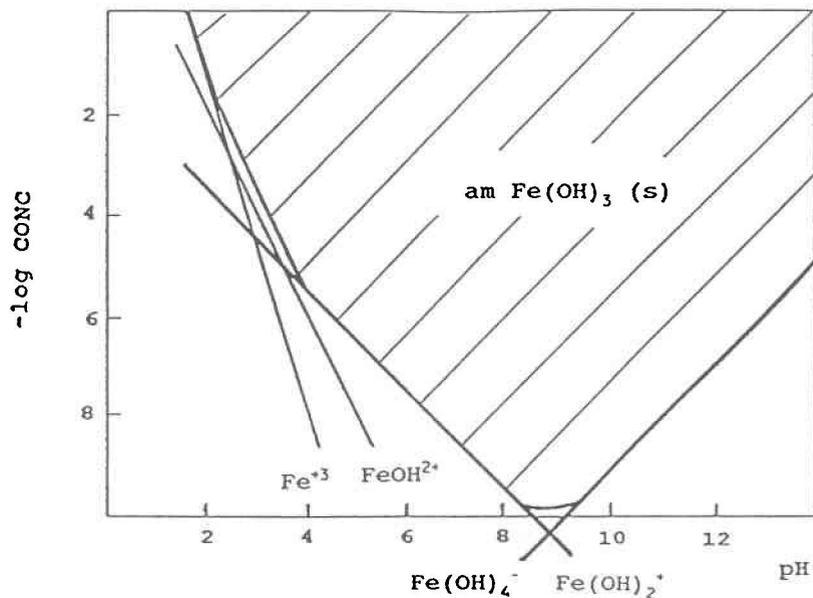


Figure 1.2: Diagramme montrant la solubilité de Fe(OH)_3 amorphe en fonction du pH dans le système $\text{Fe(III)-H}_2\text{O}$.
(modifié de Stumm et Morgan, 1981)

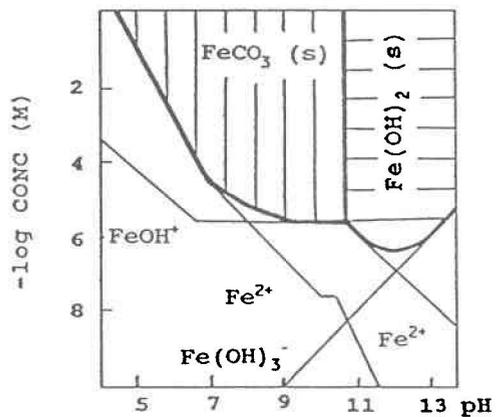


Figure 1.3: Diagramme montrant la solubilité du fer bivalent en fonction du pH dans une eau carbonatée ($[\text{C}_{\text{inorg.}}] = 10^{-3}\text{M}$).
(modifié de Stumm et Morgan, 1981)

Tableau 1.2: Constantes de stabilité de divers complexes inorganiques du fer trivalent et bivalent et produits de solubilité

Fer trivalent	logK ou logK _s *
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2.19
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-5.67
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-21.0
$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- = \text{FeOH}^{2+}$	11.81
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	22.3
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_4^-$	34.4
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{2+}$	0.63
$\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_4^- = \text{FeHSO}_4^{2+}$	2.02
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ am (s)} = \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-38.7
$\text{FeOOH am (s)} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	3.55
$\alpha\text{-FeOOH (s)} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.60
$\gamma\text{-FeOOH (s)} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.39
<hr/>	
Fer bivalent	
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- = \text{FeOH}^+$	5.3
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3^-$	9.6
$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeCO}_3 \text{ (aq)} + 2\text{H}^+$	-12.59
$\text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_4^- = \text{FeHSO}_4^+$	2.2
$\text{FeS (s)} = \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	-18.1
$\text{FeCO}_3 \text{ (s)} = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10.4
$\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ (s)} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-14.7

références: Stumm et Morgan, 1981
 Smith et Martell, 1976
 Schwertmann, 1991

* à 25 °C

conditions physico-chimiques. Ainsi, la Figure 1.3 montre que dans une eau carbonatée anoxique ($[C_{\text{inorg}}] = 10^{-3}\text{M}$), la sidérite (FeCO_3 (s)) est plus stable que $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (s), à pH inférieur à 10.5; dans ces conditions le carbonate ferreux contrôle la concentration du Fe(II) dissous.

Dans les environnements anoxiques, le Fe(II) montre aussi une grande affinité pour les sulfures lorsqu'ils sont présents. Des sulfures de fer particulières peuvent être observés autant dans la colonne d'eau (Cook, 1984), que dans les sédiments lacustres anoxiques (Morse et al., 1987). En dernier lieu,, le tableau 1.2 présente d'autres complexes possibles entre Fe(II) et des ligands inorganiques (comme Cl^- , CO_3^{2-} et HSO_4^-) qui se retrouvent dans les eaux naturelles et qui peuvent influencer la solubilité de Fe(II).

1.2 Cycle géochimique du fer

Le fer particulaire et dissous (incluant les complexes avec la matière organique) introduit dans les eaux de surface des lacs, par l'altération et l'érosion des roches et minéraux du bassin versant et par transfert atmosphérique, subit une série de transformations, tel que l'indique la Figure 1.4A.

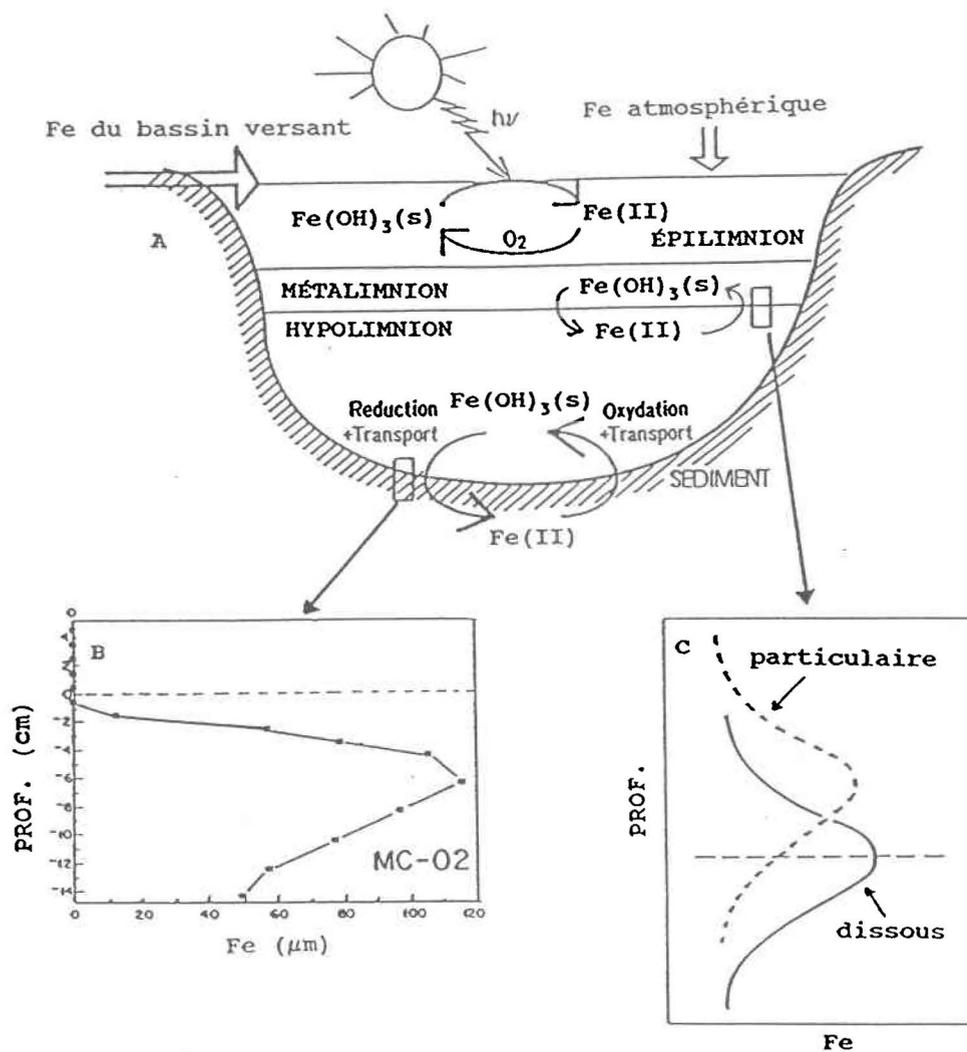
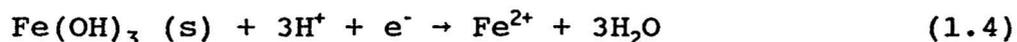


Figure 1.4: Schéma du cycle du fer dans un lac (A) et exemples de profil de fer dissous dans les eaux interstitielles (B) et de fer dissous et particulaire dans la colonne d'eau près de la barrière redox (C).

Dans certains lacs, il y a une stratification oxygène/anoxique dans la colonne d'eau, suite à la décomposition de la matière organique (Davison, 1985). Selon Davison (1982, 1985), la frontière rédox contrôle le transport du fer, ainsi que son oxydation et sa réduction. Selon le même auteur, à la frontière entre les zones oxydante et réductrice, le transport du fer dissous et particulaire se fait par diffusion "eddy". Des particules de fer (III) peuvent être réduites en entrant dans la zone anoxique, créant ainsi une source de Fe(II) près de la frontière rédox (i.e. pic de Fe dissous à la Fig. 1.4C).

La réduction des (oxy)hydroxydes de fer dans la colonne d'eau peut-être décrite par la réaction suivante:



Le Fe(II) relâché dans cette réaction peut alors diffuser vers la zone oxygène susjacente, ou vers le bas, dans la zone de réduction (voir Fig. 1.4C). Le Fe(II) qui remonte peut être ré-oxydé, lorsqu'il rencontre l'oxygène ou d'autres oxydants (ex: MnO_2) et former des oxyhydroxydes de fer. Le fer particulaire ainsi créé, peut à son tour être transporté vers le haut ou le bas de la colonne.

Parmi les particules de fer entrant dans un lac, ce sont surtout les oxyhydroxydes de fer réactifs qui seront affectés par les conditions réductrices, car les autres minéraux (silicates avec le fer substitué) contiennent du fer peu disponible pour les réactions de réduction. Ces particules peu réactives sédimenteront par elles mêmes, ou seront expulsées du lac.

Si les eaux de l'hypolimnion sont oxygénées, la frontière rédox sera présente dans le sédiments plutôt que dans la colonne d'eau. L'apport d'oxygène dans les sédiments étant limité par des processus de transport lents comme la diffusion moléculaire, seule la couche superficielle (mm à cm) de sédiments est habituellement oxique. Le Fe(II) généré dans la zone de réduction peut remonter dans les eaux interstitielles, vers la zone oxique supérieure et être oxydé en Fe(III) pour former des oxyhydroxydes de fer frais. Une telle diffusion verticale du Fe(II) est suggérée par certains profils de concentration de fer dans les eaux interstitielles (voir Fig. 1.4B pour un exemple). Le fer particulaire diagénétique formé dans la zone oxique repasse éventuellement en solution dans la zone de réduction, suite à son enfouissement. Dans certains lacs, le Fe(II) peut être réduit très près de l'interface

sédiment/eau et diffuser à l'extérieur des sédiments sans être oxydé (Davison, 1991). Ce genre de situation se rencontre dans les lacs à apport élevé de matériel organique ou dans les lacs acides, où la cinétique d'oxydation du Fe(II) est lente.

Aux processus de réduction à la frontière rédox, s'ajoute la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer dans l'épilimnion, dissolution qui peut être induite par la lumière, même en milieu oxygéné (Fig. 1.4A). Selon Siffert (1989), la dissolution réductrice du fer (III) peut être partiellement contrôlée par des processus photochimiques, en présence de complexants organiques métastables qui forment des complexes de surface avec l'oxyde métallique. La lumière fournit l'énergie nécessaire au transfert des électrons vers le Fe(III), pour réduire et ainsi produire du Fe(II) dissous, qui peut à son tour être oxydé en Fe(III), si les conditions sont favorables (p_{O_2} , pH).

Toutes ces réactions assurent donc une production continue d'oxyhydroxydes de fer frais.

L'oxydation chimique de Fe(II), nécessaire à la formation des oxyhydroxydes de fer diagénétiques suit l'expression de vitesse suivante (Stumm et Lee, 1961), pour des pH \geq 5:

$$-d[\text{Fe(II)}]/dt = k[\text{Fe(II)}] p_{\text{O}_2} [\text{OH}^-]^2 \quad (1.5)$$

où k est la constante de vitesse, $[\text{Fe(II)}]$ et $[\text{OH}^-]$ sont respectivement la concentration de fer dissous et d'ions OH^- et p_{O_2} , la pression partielle d'oxygène.

Cette réaction est du premier ordre par rapport à l'oxygène et à $[\text{Fe(II)}]$, mais du deuxième ordre par rapport à $[\text{OH}^-]$, rendant ainsi l'oxydation du Fe(II) très dépendante du pH. Dans les eaux douces naturelles, la constante de vitesse serait de l'ordre de $2 \times 10^{13} \text{ M}^{-2} \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$, pour une gamme de pH variant de 6.5 à 7.4 (Davison et Seed, 1983). De plus, selon Davison et DeVitre (1991), les temps de demie-vie du Fe(II) en eau douce, à pH 8, 7, 6 et 5 (à 10°C) sont respectivement 2.34 min., 234 min., 390 heures et 1625 jours. A pH supérieur à 8, l'oxydation est presque instantannée. Pour les pH inférieurs à 4, l'équation 1.5 ne tient plus et le taux d'oxydation devient presque indépendant du pH (Stumm et Morgan, 1981). Il est aussi connu que certains micro-organismes peuvent accélérer l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) dans la colonne d'eau et les sédiments. D'après une étude effectuée par Sulzberger et al. (1990), l'oxydation du fer dans un lac

acide (pH = 5.4) était 300 fois plus rapide que celle prédite par l'équation 1.5, pour la réaction chimique.

Des oxyhydroxydes de fer sont donc formés constamment dans la colonne d'eau ou dans les sédiments. Le potentiel rédox, le pH, la lumière et la présence de certains composés organiques et inorganiques jouent un rôle important quant à leur stabilité en milieu naturel. L'étude des oxyhydroxydes de fer diagenétiques formés dans les sédiments et la colonne d'eau est importante, car ils influencent le comportement de divers éléments traces en solution, dont les métaux traces (Luoma et Bryan, 1981; Lion et al., 1982).

1.3 Rôle des (oxy)hydroxydes de fer dans la géochimie des éléments traces

Plusieurs études (Lion et al., 1982; Luoma et Bryan, 1981; Sigg et al., 1987) montrent des évidences d'association entre les éléments traces (p.e. As, Cd, Cu, Pb, Zn) et les oxyhydroxydes de fer des sédiments de surface ou présents dans la colonne d'eau. Par exemple, lors d'expériences d'adsorption de Pb et Cd sur des sédiments naturels

oxiques, Lion et al. (1982) ont démontré que l'adsorption de Pb diminue de façon appréciable lorsque les oxyhydroxydes de Fe et Mn sont enlevés des sédiments par extraction sélective, suggérant ainsi que les oxyhydroxydes de Fe et Mn dans les sédiments sont importants pour lier les éléments traces. L'étude de Luoma et Bryan (1981) montre aussi de bonnes corrélations, pour les sédiments oxiques, entre les concentrations de divers métaux et celle du Fe extractible avec HCl. Ils ont montré que les corrélations des concentrations de divers métaux avec celle du Fe extractible étaient généralement plus fortes que celles obtenues avec les concentrations de Fe total des sédiments. D'après ces chercheurs, l'extraction avec HCl libère surtout du Fe des oxyhydroxydes de fer.

L'étude de Sigg et al. (1987), indique aussi une association entre les éléments traces et le Fe contenus dans les particules en suspension (recueillies dans des trappes à sédiments) dans la colonne d'eau de divers lacs Suisses. L'application d'extractions "sélectives" à des sédiments oxiques (ex: méthode de Tessier et al., 1979) montre habituellement de fortes proportions d'éléments traces associés aux oxydes de fer.

Les eaux douces oxygénées montrent généralement une insaturation par rapport aux précipités connus de métaux (Hem, 1972, 1976; Schindler, 1967). Il en va de même pour les eaux interstitielles des sédiments oxiques, même si les métaux y séjournent plus longtemps que dans les eaux de surface (Tessier et al., 1990; Carignan et Nriagu, 1985). Suite à ces observations, il a été suggéré que l'adsorption des métaux traces à la surface de certains substrats (i.e. oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al et matière organique) soit l'un des mécanismes responsables des faibles concentrations d'éléments traces dissous observées dans les eaux oxiques (Schindler, 1975; Jenne, 1987). En fait, il existe une grande similarité entre les courbes d'association du Cd et Pb (i.e. % M associé au solide en fonction du pH) sur des sédiments naturels et les courbes d'adsorption de ces métaux sur des oxyhydroxydes de fer amorphes synthétiques (Lion et al., 1982).

Des travaux récents, dont plusieurs effectués à l'INRS-eau, suggèrent aussi que plusieurs éléments traces (As, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn) sont liés, par des réactions d'adsorption, aux oxyhydroxydes de fer naturels présents à la surface des sédiments lacustres oxiques (Tessier et al., 1985, 1989, 1990; De Vitre et al., 1991). Par

exemple, ces travaux ont montré (Tessier et al., 1989) que la constante d'équilibre, pour l'adsorption d'un métal trace M sur un oxyde de fer (d'après le modèle de complexation de surface), peut s'écrire de la façon suivante:

$$K_M = \frac{N_s \cdot {}^*K_M}{[H^+]^x} = \frac{\{Fe-M\}}{\{Fe-ox\} [M^{2+}]} \quad (1.6)$$

où:

*K_M = constante apparente d'adsorption

K_M = constante apparente d'adsorption qui est fonction du pH

N_s = concentration de sites (mole/mole d'oxydes de Fe)

x = nombre apparent de protons échangés par l'adsorption de M sur l'oxyde de fer

$[M^{2+}]$ = concentration du métal dissous sous forme d'ion libre (moles/l)

$\{Fe-ox\}$ = concentration d'oxyhydroxydes de fer dans les sédiments (moles/g de sédiments)

$\{Fe-M\}$ = concentration du métal M adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer (moles/g de sédiments)

Dans ces travaux, la constante K_M est estimée par des mesures "in situ" des trois termes apparaissant dans la partie droite de l'équation 1.6:

- $[M^{2+}]$ est estimée par calcul thermodynamique, à l'aide des concentrations de ligands inorganiques dissous et de la concentration totale de M dissous, obtenues par dialyse "in situ" (Carignan et al., 1985)

- le rapport $\{Fe-M\}/\{Fe-ox\}$ est estimé par extraction chimique des sédiments oxiques, avec un agent réducteur ($NH_2OH.HCl$) capable de dissoudre les oxydes de fer, ainsi que les métaux qui y sont associés. Des travaux plus récents permettent maintenant de déterminer le rapport $\{Fe-M\}/\{Fe-ox\}$, en dissolvant des oxydes de fer diagenétiques déposés sur un collecteur de Teflon (De Vitre et al., 1991; voir section 3.2)

En prenant le log de l'équation 1.6, on obtient:

$$\log K_M = \log (N_s * K_M) + x \text{ pH} \quad (1.7)$$

La mesure de K_M dans plusieurs lacs de différents pH mène à des droites de $\log K_M$ vs pH, conformément à l'équation

1.7, confirmant ainsi le modèle de complexation de surface. D'autres indicateurs de l'application de ce modèle en milieu lacustre sont:

- les valeurs de x (pente des droites; voir équation 1.7) obtenues sont près de 1 pour les métaux étudiés (cf. Tessier et al., 1989); des valeurs similaires sont rapportées par les tenants du modèle de complexation de surface, pour l'adsorption des métaux traces sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques (cf. Millward et Moore, 1982; Balistriieri et Murray, 1982; Benjamin et Leckie, 1981)

- la séquence des K_M est $Pb > Cu > Zn > Cd \approx Ni$ (Tessier et al., 1990); cette séquence est identique à celle trouvée pour l'adsorption de ces métaux sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques (ex: Benjamin et Leckie, 1981).

- des résultats consistants avec ceux-ci (i.e. valeurs de K_M et x) ont été obtenus pour l'adsorption de ces métaux sur des oxyhydroxydes de fer provenant d'autres milieux naturels, par exemple sur des particules en suspension riches en fer dans une rivière (Johnson, 1986) et sur des

sédiments d'un ruisseau de mine, riches en oxyhydroxydes de fer (Chapman et al., 1983)

L'ensemble de ces résultats suggère donc que l'adsorption d'éléments traces se produit sur les oxyhydroxydes de fer naturels et que le modèle de complexation de surface peut être utile pour décrire cette adsorption. Un problème important existe cependant, les valeurs numériques des constantes apparentes d'adsorption sont différentes de celles déterminées en laboratoire (parfois de plus d'un ordre de grandeur) pour l'adsorption sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette divergence; ils ont été discutés dans Tessier (1991). Parmi les facteurs importants, il y a entre autre la nature de l'oxyhydroxyde de fer, sa cristallinité et sa pureté.

1.4 Minéralogie et cristallographie des (oxyhydr)oxydes de fer

Le tableau 1.3 présente les principaux (oxyhydr)oxydes de fer connus. La structure unitaire de base des (oxyhydr)oxydes de fer est un octaèdre ($\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$),

Tableau 1.3: Nomenclature, formule et système cristallin des (oxyhydr)oxydes de fer.

Minéral	Formule	système cristallin
goethite	α -FeOOH	orthorhombique
lépidocrocite	γ -FeOOH	orthorhombique
akaganéite	β -FeOOH	tétraédrique
feroxyhite	δ' -FeOOH	hexagonal
synthétique	δ -FeOOH	hexagonal
hématite	α -Fe ₂ O ₃	hexagonal ou rhomboédrique
maghémite	γ -Fe ₂ O ₃	cubique ou tétraédrique
magnétite	Fe ₃ O ₄	cubique
ferrihydrite	5Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O ou Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O	hexagonal

extrait de Murray (1979)

où chaque atome de Fe est entouré de 6 atomes d'oxygène et/ou de groupements OH. Les ions O et OH sont compactés de façon hexagonale ou tétraédrique et forment des couches s'empilant les unes sur les autres (Murray, 1979). L'arrangement spatial des divers assemblages d'octaèdres mène donc à des systèmes cristallins différents (voir tableau 1.3). Une brève description de la structure des principaux (oxyhydr)oxydes de fer suit.

Il existe 5 polymorphes de FeOOH. La goethite (α -FeOOH) est un oxyhydroxyde de fer commun dans les sols; elle montre une structure de base composée de doubles chaînes d'octaèdres (où Fe occupe la position interne) parallèles à l'axe c et reliées entre elles par le coin des octaèdres (Fig. 1.5). La structure de la goethite peut aussi être vue comme un arrangement hexagonal compact d'atomes d'oxygène et de OH. En laboratoire, la goethite se forme directement dans des systèmes de Fe(III) (par hydrolyse d'un sel ferrique) et de Fe(II) (par oxydation, en présence de CO₂), mais aussi indirectement, via le vieillissement de la ferrihydrite (Schwertmann et Cornell, 1991).

La lépidocrocite (γ -FeOOH), un oxyhydroxyde de fer égale-

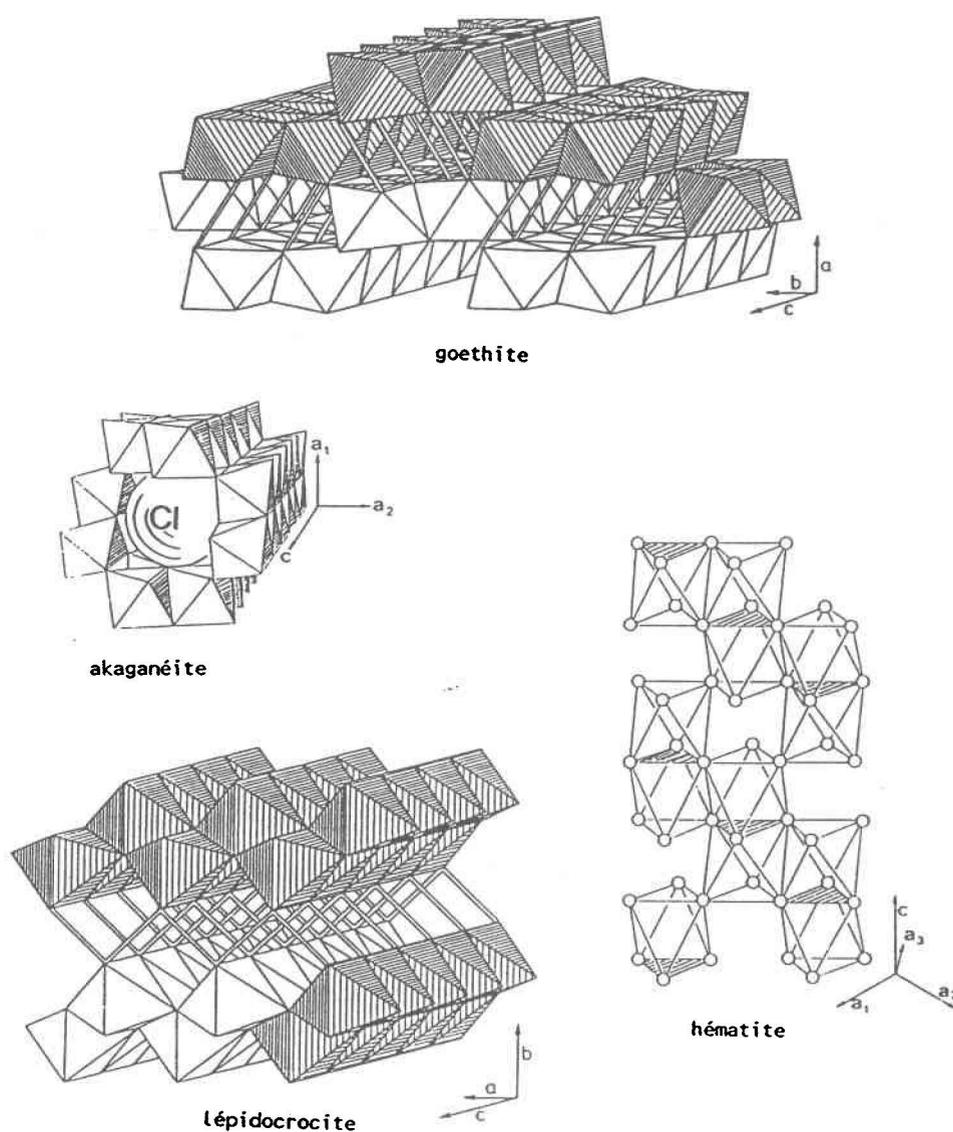


Figure 1.5: Modèle de la structure de la goéthite, l'akaganéite, la lépidocrocite et l'hémateite. Pour la goéthite et la lépidocrocite, les doubles lignes représentent des liens H. (extrait de Schwertmann et Cornell, 1991)

ment important dans les sols, présente aussi une structure de base faite de doubles chaînes d'octaèdres, mais ces dernières sont jointes entre elles par les côtés des octaèdres, donnant ainsi un aspect ondulé aux couches (Fig. 1.5). La structure de la lépidocrocite peut aussi être vue comme un arrangement cubique d'atomes d'oxygène. A l'opposé de la goethite, en laboratoire, la lépidocrocite se forme uniquement via l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) (Schwertmann et Cornell, 1991).

L'akaganéite (β -FeOOH) est un oxyhydroxyde de fer rarement observé en milieu naturel. Sa structure de base diffère légèrement de celle des autres polymorphes, car l'arrangement des octaèdres crée une structure ouverte à tunnels (Fig. 1.5), dont le diamètre des cavités varie de 2.7 à 3.5 Å (Childs et al., 1980). Ces tunnels contiennent généralement des ions Cl^- et/ou F^- . La synthèse de l'akaganéite se fait généralement via l'hydrolyse d'une solution de chlorure ferrique (Schwertmann et Cornell, 1991). Quant à la feroxyhite (δ' -FeOOH), sa structure de base s'apparente à celle de la ferrihydrite, laquelle est décrite plus loin. δ' -FeOOH est généralement produit en laboratoire par oxydation de chlorure ferreux avec H_2O_2 (Schwertmann et Cornell, 1991).

Parmi les oxydes de fer, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la magnétite (Fe_3O_4) constituent les phases les plus répandues en milieu naturel (sols, sédiments, roches). L'hématite montre une structure de base consistant en des assemblages hexagonaux d'atomes d'oxygène (Fig. 1.5), où seulement deux tiers des sites octaédriques sont occupés par le fer. Par conséquent, chaque atome de Fe est entouré de 6 oxygènes et chaque atome d'oxygène est entouré de 4 ions ferriques. L'hématite est souvent le produit de vieillissement de la ferrihydrite ou d'oxyhydroxydes de fer cristallins, comme la goethite (Schwertmann et Cornell, 1991). Quant à la magnétite, elle présente une structure de base cubique composée de 32 atomes d'oxygène, où le Fe peut occuper des sites octaédriques et tétraédriques. En laboratoire, la magnétite est généralement produite lors de l'oxydation à température élevée, d'une solution de FeSO_4 en milieu alcalin (Schwertmann et Cornell, 1991).

La ferrihydrite, dont le nom a été proposé par Chukhrov et al. (1973), est un (oxyhydr)oxyde de fer peu ordonné. La ferrihydrite a toutefois été identifiée dans plusieurs environnements naturels, tels les sols (Schwertmann, 1985). La composition chimique généralement acceptée est

$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La structure de base de la ferrihydrite est vue comme un arrangement hexagonal d'atomes d'oxygène, soit une structure similaire à celle de l'hématite. Elle en diffère toutefois par la présence de molécules de H_2O et de groupements OH occupant la position des atomes d'oxygène dans la structure de l'hématite. De plus, la ferrihydrite présente moins d'atomes de Fe dans la position octaédrique que l'hématite. La ferrihydrite, tout comme la goethite se forme par hydrolyse d'un sel ferrique ou par oxydation de Fe(II) en Fe(III). Dans ce dernier cas, la présence d'agents inhibiteurs de cristallisation (Si, C_{org}) est toutefois requise (Schwertmann et Cornell, 1991).

1.5 Présence des (oxyhydr)oxydes de fer dans l'environnement

Les (oxyhydr)oxydes de fer se retrouvent dans divers milieux: sédiments marins, sédiments lacustres et de rivières, sols, marécages, bassins de drainage minier. Sous des conditions spécifiques, ils se retrouvent aussi dans la colonne d'eau des lacs sous forme colloïdale (voir section 1.2). Des études de Mann et al (1983) et Matsuda et al (1983) rapportent aussi la présence de magnétite à

l'intérieur de certaines bactéries. Les (oxyhydr)oxydes de fer naturels contiennent très souvent des impuretés, telles C_{org} (ex: Tipping et al., 1981; Schwertmann et Murad, 1988), Si (ex: Schwertmann et Fetcher, 1982), SO_4 (ex: Brady et al., 1986), PO_4 (ex: Buffle et al., 1989), ainsi que plusieurs métaux traces (ex: Dymond et al., 1984).

En milieu marin, les (oxyhydr)oxydes de fer sont principalement identifiés dans les nodules ou couches de ferromanganèse se formant à ou près de l'interface sédiments/eau, généralement suite à des processus diagénétiques. Plusieurs travaux portant sur leur composition chimique et minéralogique, ainsi que sur leur association avec des métaux (ex: Cu, Co, Ni, Zn) ont été effectués (c.f. Murad et Schwertmann, 1988; Dymond et al., 1984; Poppe et al., 1984; Elderfield et al., 1981 et autres). Selon Murad et Schwertmann (1988), les formes des (oxyhydr)oxydes de fer sont moins bien connues que celles des (oxyhydr)oxydes de manganèse dans les nodules, car ils sont souvent amorphes ou peu ordonnés. Parmi les phases cristallines identifiées par les auteurs cités précédemment, il y a la ferrihydrite, la goethite, la lépidocrocite, l'akaganéite, la ferroxhyte, l'hématite,

la magnétite et la maghémite. Des accumulations d'(oxyhydr)oxydes de fer et de manganèse d'origine hydrothermale sont aussi observées en milieu marin (Stouff et Boulègue, 1989).

Dans les sédiments de rivières, des nodules ou concrétions de ferromanganèse sont parfois observés, le plus souvent près de l'interface sédiments/eau (cf. étude de Nowlan et al., 1983). Ces minéraux authigènes forment aussi des "coatings" sur les particules détritiques terrigènes composant les sédiments (ex: Buckley, 1989; Carpenter et Hayes, 1980). Dans ces milieux fluviaux, les (oxyhydr)oxydes de Mn sont généralement cristallins (ex: birnessite ($\gamma\text{-MnO}_2$) et tokorodite ($\alpha\text{-MnO}_2$), alors que les (oxyhydr)oxydes de fer sont amorphes ou peu ordonnés, comme la ferrihydrite et la ferroxihite (Childs et al., 1982). Schwertmann et Taylor (1979) ont aussi observé de la lépidocrocite.

Dans les sols, les (oxyhydr)oxydes de fer les plus communs sont la goethite et l'hématite (Schwertmann, 1985), alors que la lépidocrocite et la ferrihydrite se retrouvent surtout dans les sols mal drainés, où il y a présence de Fe(II) dissous (c.f. études de Birnie et Paterson, 1991;

Parfitt et al., 1988; Carlson et Schwertmann, 1981; Schwertmann et Fitzpatrick, 1977). Les (oxyhydr)oxydes de fer ont été largement étudiés dans les sols, car ils contribuent à la coloration des sols (un paramètre de classification des sols) et influencent aussi la disponibilité des éléments nutritifs nécessaires aux plantes. Les (oxyhydr)oxydes de fer sont surtout identifiés dans les nodules de ferromanganèse (Dawson et al., 1985; Childs, 1975), mais ils forment aussi des "coatings". Aux (oxyhydr)oxydes de fer des sols, s'ajoutent les dépôts de surface d'(oxyhydr)oxydes de fer, comme dans les carrières (Carlson et Schwertmann, 1980) et les milieux marécageux (Schwertmann et Murad, 1988; Hemni et al., 1980). Ces travaux indiquent que les (oxyhydr)oxydes de fer identifiés sont peu cristallins (ex: ferrihydrite et ferroxhite).

Dans les bassins de drainage de parcs à résidus miniers, on retrouve aussi des quantités importantes d'(oxyhydr)oxydes de fer. Ces derniers se forment suite à l'altération des résidus miniers (principalement des sulfures de fer) par des processus microbiens. Des études de Bigham et al. (1990), Chapman et al. (1983) et de Ferris et al. (1989) rapportent la présence de goethite,

ferrihydrate, hématite et de minéraux semblables à la jarosite dans de tels dépôts.

Dans les lacs, les (oxyhydr)oxydes de fer ont été principalement étudiés lorsqu'ils formaient des accumulations importantes près de l'interface sédiments/eau. On retrouve surtout des études portant sur la minéralogie et la composition chimique des nodules de ferromanganèse présents dans les sédiments de surface de plusieurs lacs (ex: Sozanski et Cronan, 1979). De tels nodules, mais essentiellement composés d'(oxyhydr)oxydes de Fe, sont observés dans certaines régions du lac Tantaré, un des lacs étudiés dans le présent projet. Les formes d'oxydes de fer les plus souvent rencontrées sont la goethite et les phases amorphes. Des travaux de Manning et al. (1983,1985) ont aussi démontré que la ferrihydrate peut être présente dans les sédiments très riches en fer de certains lacs, et résister à des conditions réductrices. Les sédiments de lacs situés près d'exploitations minières peuvent contenir des quantités importantes d'(oxyhydr)oxydes de fer (soit goethite, ferrihydrate et amorphe), tel que rapporté par Schwertmann et al. (1987). Les (oxyhydr)oxydes de fer se forment aussi près de la barrière redox dans la colonne d'eau de

certains lacs (voir section 1.2). Les particules ainsi formées sont souvent colloïdales et composées d'(oxyhydr)oxydes de fer amorphes ou de lépidocrocite et ferrihydrite. En résumé, la minéralogie et la composition chimique des (oxyhydr)oxydes de fer des sédiments lacustres ont été étudiées pour des cas exceptionnels, lorsque les (oxyhydr)oxydes forment des dépôts visibles à la surface des sédiments (ex: nodules) ou lorsque les sédiments sont très riches en fer (ex: près d'exploitations minières). On connaît cependant peu la minéralogie des oxyhydroxydes de fer diagénétiques dans les sédiments lacustres normalement riches en fer (< 5% Fe).

1.6 Aspects de la chimie de surface des oxyhydroxydes de fer

Dû à leur importance soupçonnée dans les processus d'adsorption, les oxyhydroxydes de fer (surtout les phases amorphes et la goethite) ont été largement étudiés en laboratoire, afin de connaître leur pouvoir d'adsorption face à divers métaux et sous diverses conditions physico-chimiques (cf. Swallow et al., 1980; Forbes et al., 1976). Les propriétés de surface des oxyhydroxydes de fer

ont aussi été étudiées, car elles sont responsables de la réactivité de la surface de ces substrats.

Jusqu'à un passé récent, les données d'adsorption en laboratoire étaient décrites empiriquement de plusieurs façons: coefficient de distribution, isotherme de Langmuir, isotherme de Freundlich. Au cours des 20 dernières années, on a toutefois assisté au développement d'un modèle théorique de l'interface solide-solution des oxydes de métaux, soit le modèle de complexation de surface, lequel est largement accepté dans la communauté scientifique. Dans cette section, certains aspects de ce modèle sont discutés brièvement, il s'agit en fait des aspects utiles pour la caractérisation des oxyhydroxydes de fer naturels, objet principal de ce travail.

1.6.1 Généralités

Lorsque les oxydes de fer sont mis en présence d'eau, leur surface se couvre de groupements OH, suite à la chemisorption de molécules d'eau (Fig. 1.6a) et à un transfert de protons (Fig. 1.6b)

La présence de groupements hydroxyls à la surface des oxyhydroxydes de fer est suggérée notamment par des

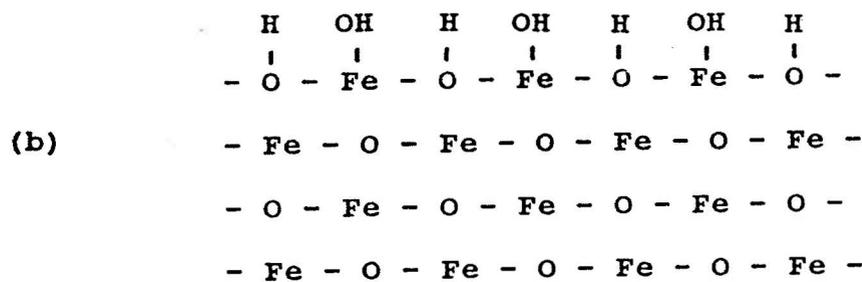
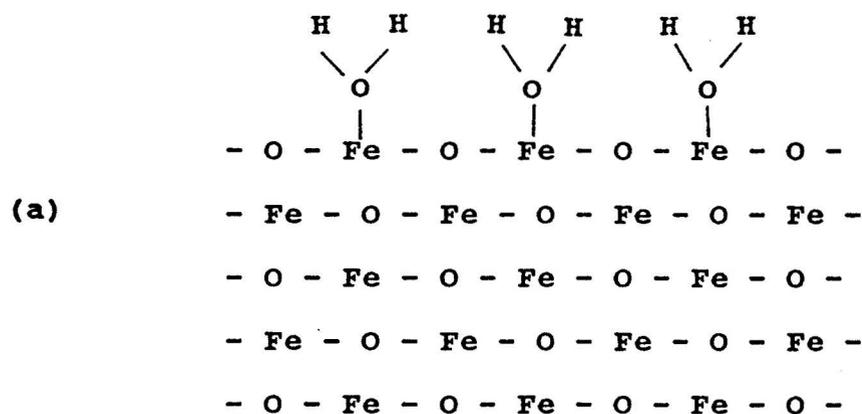


Figure 1.6: Schémas représentant la chemisorption de molécules d'eau à la surface d'un (oxyhydr)oxyde de fer (a) et le développement de groupements hydroxyls (b).

mesures en spectroscopie infra-rouge (Russell et al., 1974). La présence de ces groupements fonctionnels hydroxyls a amené quelques chercheurs (ex: Davis et Leckie, 1978) à suggérer qu'ils peuvent agir comme ligands et donc participer à des réactions de complexation, d'échange de protons et d'échange de ligands (Fig. 1.7a), d'où le nom de modèle de complexation de surface. Il existe plusieurs versions du modèle de complexation de surface qui ont pour nom "couche diffuse" (Stumm et al., 1970), "capacité constante" (Schindler, 1981; Schindler et al., 1976), "triple couche" (Davis et Leckie, 1978) et "quadruple couche" (Bowden et al., 1980)).

Le développement d'une version d'un modèle de complexation de surface a pour point de départ une représentation conceptuelle de la position des ions adsorbés par rapport à la surface de l'oxyde. Par exemple, la Figure 1.7b montre une représentation de la version "couche diffuse", probablement la version la plus simple. D'après cette version, l'interface oxyde/eau comprend deux couches de charges: une couche compacte à la surface et une couche diffuse de contre-ions dans la solution. Tous les ions qui s'adsorbent spécifiquement (i.e. qui forment une liaison avec le groupements hydroxyls) sont placés

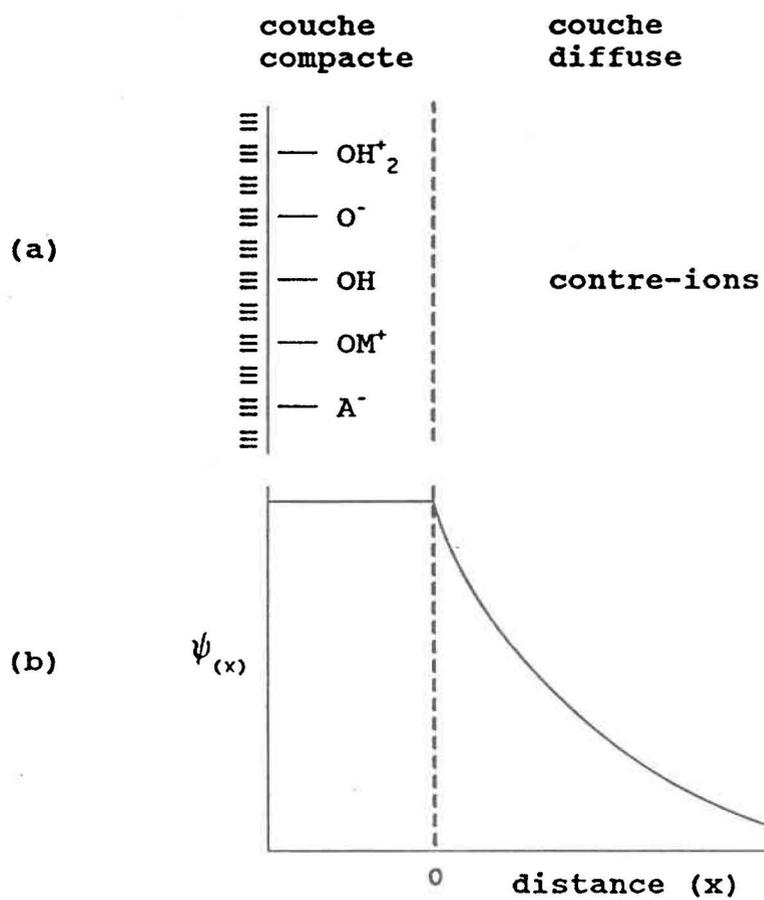


Figure 1.7: Schéma montrant les diverses espèces adsorbées dans la couche compacte et les contre-ions dans la couche diffuse (a) et graphique montrant la relation $\psi_{(x)} = f(x)$ (b). (modifié de Schindler et Stumm, 1987)

conceptuellement dans la couche compacte et ils participent tous à la charge de surface; les autres, qui ne s'adsorbent pas spécifiquement (habituellement les ions des électrolytes indifférents; Na^+ , ClO_4^- , NO_3^-), sont placés dans la couche diffuse. Le choix d'un modèle fixe la relation $\psi_x = f(x)$, où ψ_x est le potentiel à une distance au point x (voir Fig. 1.7b).

Les réactions avec les groupements hydroxyls à la surface de l'oxyde sont décrites par des constantes d'équilibre, au même titre que les réactions de complexation en solution; la seule distinction est la présence, dans l'expression de la constante d'équilibre, d'un terme pour tenir compte des effets électrostatiques à longue distance, causés par la charge à la surface de l'oxyde sur les ions en solution.

L'énergie libre de Gibbs pour l'adsorption ($\Delta G_{\text{ads}}^\circ$) se divise donc en deux termes, soit:

$$\Delta G_{\text{ads}}^\circ = \Delta G_{\text{int}}^\circ + \Delta G_{\text{coul}}^\circ \quad (1.8)$$

où $\Delta G_{\text{coul}}^\circ$ correspond à l'énergie libre requise pour déplacer l'ion du coeur de la solution (potentiel au

coeur de la solution: $\psi_{\infty} = 0$) vers le site d'adsorption ($\psi_{(x)} = \psi$), alors que ΔG°_{int} est le terme qui correspond à l'énergie libre pour la réaction chimique proprement dite.

Toutes les versions du modèle de complexation de surface placent les ions H^+ adsorbés à la surface même de l'oxyde, ce qui n'est cependant pas le cas pour les autres cations et les anions adsorbés. En fait, les différentes versions se distinguent surtout par leur conception de l'endroit (plans situés à plus ou moins grande distance de la surface) où se produit l'adsorption des cations et anions; ces choix fixent ainsi la contribution relative de ΔG°_{coul} et ΔG°_{int} pour un même ΔG°_{ads} . Une autre différence est qu'ils considèrent, dans l'interprétation des résultats d'adsorption, des espèces adsorbées différentes (ex: $\equiv S-OM$; $\equiv S-MOH$; $\equiv S_2-M$, où $\equiv S-$ représente un site d'adsorption). Malgré ces différences, les versions du modèle de complexation de surface ont toutes en commun les principes fondamentaux suivants: i) l'adsorption sur les oxyhydroxydes se fait à des sites bien spécifiques qui sont les groupements hydroxyls; ii) les charges à la surface de oxyhydroxydes sont causées par l'adsorption d'ions (H^+ , M^{2+} , A^-); iii) les réactions avec les groupements hydroxyls sont décrites quantitativement par

des constantes d'équilibre et des équations de conservation (pour les sites et les ions); iv) l'effet de la charge de surface sur l'adsorption est prise en compte par un terme électrostatique.

1.6.2 Acidité de surface

L'ionisation des groupements fonctionnels de surface mène au développement de charges de surface, car il y a transfert de protons (voir Fig. 1.7):



avec

$$K_{a1}^{\text{int}} = \frac{\{\equiv\text{Fe-OH}\} (\text{H}^*)_s}{\{\equiv\text{Fe-OH}_2^+\}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Fe-OH}}}{\gamma_{\text{Fe-OH}_2}} \quad (1.11)$$

$$K_{a2}^{\text{int}} = \frac{\{\equiv\text{Fe-O}^-\} (\text{H}^*)_s}{\{\equiv\text{Fe-OH}\}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Fe-O}}}{\gamma_{\text{Fe-OH}}} \quad (1.12)$$

où $\{\equiv\text{Fe-OH}_2^+\}$, $\{\equiv\text{Fe-OH}\}$ et $\{\equiv\text{Fe-O}^-\}$ sont respectivement les concentrations (moles/g d'oxyde) de sites diprotonés, monoprotonés et déprotonés à la surface de l'oxyde, alors que $(\text{H}^*)_s$ est l'activité des ions H^+ en solution, mais très

près de la surface et K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int} sont les constantes conditionnelles d'acidité intrinsèques; γ_{Fe-OH} , γ_{Fe-O} et γ_{Fe-OH_2} sont des coefficients d'activité pour les espèces de surface $\equiv Fe-OH$, $\equiv Fe-O^-$ et $\equiv Fe-OH_2^+$. On ne sait toutefois pas comment calculer les γ des espèces de surface; on attribue habituellement aux rapports $\gamma_{Fe-OH} / \gamma_{Fe-OH_2}$ et $\gamma_{Fe-O} / \gamma_{Fe-OH}$ une valeur unitaire (Dzombak et Morel, 1990).

D'après la théorie de Gouy-Chapman, la relation entre l'activité d'un ion "i" près de la surface ($(i)_s$) et son activité dans le coeur de la solution ((i)) est la suivante:

$$(i)_s = (i) \exp \{-zF\psi(x)/RT\} \quad (1.13)$$

où F: constante de Faraday (C/mole)

$\psi(x)$: potentiel à une distance au point x de la surface (Volt)

z: valence de l'ion

R: constante des gaz (J/mole-°K)

T: température (°K)

Le terme exponentiel de droite dans l'équation 1.13 correspond au travail nécessaire pour éloigner l'ion "i" de la surface chargée vers le coeur de la solution.

En substituant la relation 1.13 dans les équations 1.11 et 1.12 et en considérant que les rapports γ sont unitaires, on obtient:

$$K_{a1}^{int} = \frac{\{ \equiv \text{Fe-OH} \} (\text{H}^+)}{\{ \equiv \text{Fe-OH}_2^+ \}} \cdot \exp (-F\psi_0/RT) \quad (1.14)$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{\{ \equiv \text{Fe-O}^- \} (\text{H}^+)}{\{ \equiv \text{Fe-OH} \}} \cdot \exp (-F\psi_0/RT) \quad (1.15)$$

où ψ_0 est le potentiel à la surface de l'oxyde de fer. Les constantes d'équilibre ont donc la forme suivante:

$$K^{int} = K^{app} \cdot \text{terme électrostatique} \quad (1.16)$$

soit une forme similaire à celle de l'équation décrivant l'énergie libre de Gibbs pour l'adsorption (équation 1.8).

Les constantes d'acidité apparentes (K_a^{app}) peuvent être mesurées par titrage acide-base et les constantes intrinsèques correspondantes, par extrapolation des K_a^{app} pour une charge nulle à la surface des oxyhydroxydes de fer (voir section 3.3). Le tableau 1.4 présente des valeurs de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} de quelques (oxyhydr)oxydes de

Tableau 1.4: Valeurs^a de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} de quelques (oxyhydr)oxydes de fer synthétiques.

(oxyhydr)oxydes de fer	pK_{a1}^{int}	pK_{a2}^{int}	électrolyte	modèle	réf.
amorphe dérivé de Fe(III)	5.1	10.7	NaNO ₃ (0.1N)	triple couche	(1)
amorphe dérivé de Fe(III)	5.4	10.3	NaNO ₃ (0.1N)	triple couche	(2)
amorphe dérivé de Fe(III)	5.3	10.6	NaNO ₃ (0.1N)	triple couche	(3)
goethite	5.57	9.52	NaNO ₃ (0.1N)	triple couche	(4)
goethite	4.9	10.4	Na, KCl	triple couche	(5)
goethite	4.5	12.0	NaNO ₃ (0.1N)	triple couche	(6)
goethite	4.2	10.8	KNO ₃ (0.1N)	triple couche	(7)
goethite	6.40	9.25	NaClO ₄ (0.1N)	capacité constante	(8)
goethite	6.33	8.93	NaClO ₄ (0.1N)	capacité constante	(9)
lépidocrocite	6.40	8.32	NaClO ₄ (0.1N)	capacité constante	(10)
lépidocrocite	6.05	8.14	NaClO ₄ (0.1N)	capacité constante	(10)
lépidocrocite	5.65	8.13	NaClO ₄ (0.1N)	capacité constante	(10)
(oxyhydr)oxydes de fer	5.0 ± 0.5	10.9 ± 0.5	valeurs moy.	triple couche	(11)

^a:valeurs déterminées en utilisant le modèle mentionné dans le tableau.

- (1) Davis et Leckie, 1978
- (2) Zachara *et al.*, 1987
- (3) Dempsey et Singer, 1980
- (4) Balistrieri et Murray, 1981
- (5) Balistrieri et Murray, 1979
- (6) Hsi et Langmuir, 1985
- (7) Yates, 1975
- (8) Sigg, 1979
- (9) Davies et Morgan, 1989
- (10) Davies, 1986
- (11) Smith et Jenne, 1991

fer synthétiques. Au tableau 1.4, sont aussi présentées les valeurs moyennes de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} des (oxyhydr)oxydes de fer amorphes et cristallins, déterminées par Smith et Jenne (1991).

1.6.3 Concentration et densité de sites

En absence d'adsorption spécifique d'ions autres que H^+ , la concentration totale de sites des oxyhydroxydes de fer ($[≡Fe-O^-]_t$ en mole/l) s'exprime de la façon suivante:

$$[≡Fe-O^-]_t = [≡Fe-OH_2^+] + [≡Fe-OH] + [≡Fe-O^-] \quad (1.17)$$

La concentration de sites (N_s ; moles/g) peut aussi s'écrire:

$$N_s = [≡Fe-O^-]_t \cdot 1/a = \{≡Fe-O\}_t \quad (\text{mole/g}) \quad (1.18)$$

et la densité de sites s'exprimer:

$$^*N_s = N_s \cdot 1/A \quad (\text{mole/m}^2) \quad (1.19)$$

où N_s et *N_s sont respectivement la concentration et la densité de sites; a et A sont respectivement la

concentration de la suspension (g/l) et sa surface spécifique (m²/g). D'après la littérature, les valeurs de concentration de sites et de surface spécifique dépendent du type d'oxyde de fer et parfois, de la technique utilisée (voir tableaux 1.5 et 1.6). De façon générale, les oxyhydroxydes de fer amorphes montrent une plus grande surface spécifique que les formes cristallines et par conséquent, une plus grande quantité de sites par unité de poids.

1.6.4 pH de charge nulle

En absence d'autres ions que H⁺ adsorbés spécifiquement, la charge de surface d'un oxyhydroxyde de fer est nulle lorsque :

$$\{\equiv\text{Fe}-\text{OH}_2^+\} = \{\equiv\text{Fe}-\text{O}^-\} \quad (1.20)$$

Si on combine les équations 1.11, 1.12 et 1.20, on obtient:

$$(\text{H}^+)^2 = K_{a1}^{\text{int}} \cdot K_{a2}^{\text{int}} \quad (1.21)$$

$$\text{d'où: } \text{pH}_{\text{zpc}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1}^{\text{int}} + \text{p}K_{a2}^{\text{int}}) \quad (1.22)$$

Tableau 1.5: valeurs de N_s de quelques (oxyhydr)oxydes de fer synthétiques.

(oxyhydr)oxydes de fer	N_s (mole/g Fe)	méthode	références
crystallins			
goethite	1.99×10^{-3}	tritium	(1)
goethite	1.51×10^{-3}	tritium	(2)
goethite	2.04×10^{-3}	tritium	(3)
goethite	1.61×10^{-3}	tritium	(4)
goethite	0.35×10^{-3}	titrage	(5)
lépidocrocite	$3.66-4.13 \times 10^{-3}$	titrage	(6)
lépidocrocite	3.60×10^{-3}	ads. F^-	(7)
hématite	0.28×10^{-3}	tritium	(1)
amorphes			
$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	31.34×10^{-3}	tritium	(8)
$Fe(OH)_3$	20.09×10^{-3}	tritium	(1)
$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	3.58×10^{-3}	valeur suggérée	(9)

- (1) Hsi et Langmuir, 1985
 (2) Hayes et Leckie, 1986
 (3) Yates, 1975
 (4) Balistrieri et Murray, 1983
 (5) Balistrieri et Murray, 1987
 (6) Sung et Morgan, 1981
 (7) Davies et Morgan, 1989
 (8) Davis et Leckie, 1978
 (9) Dzombak et Mcrel, 1990

Tableau 1.6: Surface spécifique (A) de quelques (oxyhydr)-oxydes de fer synthétiques

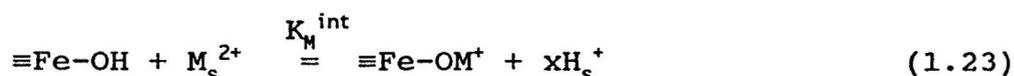
oxyhydroxydes de fer	méthode	A m ² /g	références
FeOOH am	adsorption P	720	(1)
FeOOH am	adsorption nég. Na	270-325	(2)
FeOOH am	BET N ₂	182	(3)
FeOOH am	BET N ₂	320	(4)
FeOOH am	microscopie	250	(5)
FeOOH am	valeur suggérée	600	(6)
goethite	microscopie	11-18	(5)
goethite	BET N ₂	48	(7)
goethite	BET N ₂	71	(8)
lépidocrocite	BET N ₂	171-181	(9)
lépidocrocite	BET N ₂	97-121	(10)
lépidocrocite	BET N ₂	142	(11)

- (1) Anderson et Malotky, 1979
 (2) Davis, 1977
 (3) Davis et Leckie, 1978
 (4) Yates, 1975
 (5) Tipping, 1981b
 (6) Dzombak et Morel, 1990
 (7) Yates et Healy, 1975
 (8) Atkinson et al., 1967
 (9) Sung et Morgan, 1981
 (10) Crosby et al., 1983
 (11) Davies et Morgan, 1989

où pH_{zpc} est le pH de charge nulle. Dans le cas où il y a présence d'ions adsorbés spécifiquement, l'équation d'électroneutralité à la surface de l'oxyde doit en tenir compte et le pH de charge nulle est appelé pH_{iep} . D'après le tableau 1.7, le pH_{zpc} est caractéristique de la forme de l'oxyhydroxyde de fer.

1.6.5 Adsorption des cations et des anions

Les réactions d'adsorption d'un cation (ex. M^{2+}) ou d'un anion (ex. A^{-3}) sur un oxyde de fer peuvent s'écrire:



et



avec les constantes correspondantes qui s'expriment de la façon suivante, si on leur combine l'équation 1.13:

$$K_M^{\text{int}} = \frac{\{\equiv\text{Fe-OM}^+\}}{\{\equiv\text{Fe-OH}\}} \cdot \frac{(\text{H}^+)^x}{(\text{M}^{2+})} \cdot \exp(F\psi_0/RT) \quad (1.25)$$

$$K_A^{\text{int}} = \frac{\{\equiv\text{Fe-A}^{2-}\}}{\{\equiv\text{Fe-OH}\} (\text{A}^{-3}) (\text{H}^+)} \cdot \exp(-2F\psi_0/RT) \quad (1.26)$$

Tableau 1.7: pH_{zpc} de quelques (oxyhydr)oxydes de fer connus.

oxydes de fer	pH_{zpc}	références
goethite	7.55	(1)
lépidocrocite	6.90	(2)
ferrihydrate	8.00	(3)
ferrihydrate naturelle	5.30-7.50	(3)
amorphe dérivé de Fe(III)	7.90	(4)
hématite	8.50	(5)

- (1) Atkinson et al., 1967
 (2) Sung et Morgan, 1981
 (3) Schwertmann et Fetcher, 1982
 (4) Davis et Leckie, 1978
 (5) Parks et DeBruyn, 1962

Les valeurs de K_M^{int} et K_A^{int} sont obtenues par ajustement des données expérimentales d'adsorption des cations et des anions.

1.7 Importance de caractériser les oxyhydroxydes de fer

Plusieurs études ont démontré qu'en milieu naturel, certains composants des particules en suspension et des sédiments servent de substrats dans les réactions d'adsorption. Parmi les types de substrats potentiels, les oxydes de fer et de manganèse, ainsi que la matière organique, pourraient jouer un rôle important dans les réactions d'adsorption (Jenne, 1987; Schindler, 1975).

Il est important de modéliser la répartition des métaux traces entre l'eau et les divers composants des particules naturelles, car les métaux ont un effet sur les organismes, lequel dépend de leur spéciation ((Tessier et al., 1984). De plus, la modélisation servira à prédire les effets sur leur répartition, des changements de conditions environnementales, tels le pH, Eh et la quantité des rejets de ces éléments dans l'environnement.

La modélisation de la répartition d'un métal entre l'eau et les différents composants des particules naturelles est un problème semblable à celui posé par la modélisation de la répartition de ce métal entre plusieurs ligands dissous. Le rôle des ligands dissous est tenu, dans le cas de l'adsorption, par les composants des particules qui, en fait, présentent des groupements fonctionnels susceptibles de complexer les métaux. Si on veut modéliser la complexation en phases aqueuse, on doit connaître $[M_t]$ et, pour chaque ligand, ses valeurs de constantes d'équilibre acide-base (K_a) et de complexation (K_M), ainsi que sa concentration totale ($[L_t]$). Par analogie, si on veut modéliser l'adsorption d'un métal sur plusieurs substrats, on doit connaître M_t et, pour chaque substrat, ses valeurs des constantes d'acidité (K_a) et de complexation (K_M), ainsi que sa concentration totale de sites (N_s). L'analogie est illustrée pour deux systèmes simples (1 ligand ou 1 substrat solide) au tableau 1.8.

Un des problèmes majeurs rencontrés pour la modélisation de l'adsorption en milieu naturel est que les paramètres nécessaires à cette modélisation (ex: K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int} , N_s) n'ont été déterminés que pour des substrats synthétiques purs. On connaît très mal la nature des substrats naturels

Tableau 1.8: Comparaison entre l'adsorption d'un métal bivalent sur un oxyhydroxyde de fer et la complexation en solution du même métal avec un ligand diprotonique

	ADSORPTION	COMPLEXATION
espèces	$\equiv\text{Fe-OH}$, $\equiv\text{Fe-OH}_2^+$, $\equiv\text{Fe-O}^-$, $\equiv\text{Fe-OM}^+$, $\equiv\text{Fe-OMOH}$, M^{2+}	M^{2+} , L^{2-} , HL^- , H_2L , ML , HLM^+
réactions	$\equiv\text{Fe-OH} + \text{M}^{2+} = \equiv\text{Fe-OM}^+ + \text{H}_\text{S}^+$ $K_{\text{M}}^{\text{int}}$ $\equiv\text{Fe-OH}_2^+ = \equiv\text{Fe-OH} + \text{H}_\text{S}^+$ $K_{\text{a1}}^{\text{int}}$ $\equiv\text{Fe-OH} = \equiv\text{Fe-O}^- + \text{H}_\text{S}^+$ $K_{\text{a2}}^{\text{int}}$	$\text{M}^{2+} + \text{L}^{2-} = \text{ML}$ K_{M} $\text{H}_2\text{L} = \text{HL}^- + \text{H}^+$ K_{a1} $\text{HL}^- = \text{L}^{2-} + \text{H}^+$ K_{a2}
constante de complexation	$K_{\text{M}}^{\text{int}} = \frac{(\equiv\text{Fe-OM}^+) \cdot (\text{H}^+)}{(\equiv\text{Fe-OH}) [\text{M}^{2+}]} \exp (F\psi/RT)$	$K_{\text{M}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}^{2+}] [\text{L}^{2-}]}$
constantes d'acidité	$K_{\text{a1}}^{\text{int}} = \frac{(\equiv\text{Fe-OH}) (\text{H}^+)}{(\equiv\text{Fe-OH}_2^+)} \exp (-F\psi/RT)$ $K_{\text{a2}}^{\text{int}} = \frac{(\equiv\text{Fe-O}^-) (\text{H}^+)}{(\equiv\text{Fe-OH})} \exp (-F\psi/RT)$	$K_{\text{a1}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{HL}^-]}{[\text{H}_2\text{L}]}$ $K_{\text{a2}} = \frac{[\text{L}^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{HL}^-]}$
balance de masse	$N_{\text{S}} = [\equiv\text{Fe-O}^-]_{\text{t}} = [\equiv\text{Fe-OH}_2^+] + [\equiv\text{Fe-OH}] + [\equiv\text{Fe-O}^-]$ $[\text{M}]_{\text{t}} = [\text{M}^{2+}] + [\equiv\text{Fe-OMOH}] + [\equiv\text{Fe-OM}^+]$	$L_{\text{t}} = [\text{ML}] + [\text{HL}^-] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{L}^{2-}] + [\text{HLM}^+]$ $M_{\text{t}} = [\text{M}^{2+}] + [\text{ML}] + [\text{HLM}^+]$
balance de charge	$[\equiv\text{Fe-OM}^+] + [\equiv\text{Fe-OH}_2^+] = [\equiv\text{Fe-O}^-]$ $2[\text{M}^{2+}] + [\text{H}^+] + [\text{MOH}^+] = [\text{OH}^-]$	$2[\text{M}^{2+}] + [\text{H}^+] + [\text{HLM}^+] = [\text{HL}^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{L}^{2-}]$

et les valeurs des paramètres, lesquels sont fonction de la forme cristalline des substrats (voir tableaux 1.4, 1.5 et 1.6).

Il est donc crucial d'identifier et de bien caractériser les substrats naturels qui participent aux réactions d'adsorption. On s'attache ici aux oxyhydroxydes de fer naturels d'origine diagénétique, un des substrats soupçonnés d'être importants pour l'adsorption des éléments traces dans les sédiments lacustres.

2. OBJECTIFS

L'objectif général de ce travail est de caractériser les oxyhydroxydes de fer naturels formés dans les sédiments lacustres, par diagénèse. On vise principalement la détermination de:

- leur nature cristalline
- leur morphologie
- leurs propriétés chimiques. Ces propriétés comprennent la concentration de sites, le pH de charge nulle et les constantes d'acidité intrinsèques
- leur composition chimique. Leur association avec certains éléments ou composés peut influencer leurs propriétés de surface et leur évolution cristalline

3. MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1 Synthèse d'oxyhydroxydes de fer

Les phases synthétiques suivantes: goethite, lépidocrocite, oxyhydroxyde de fer amorphe dérivé de Fe(II) et ferrihydrite ont été fabriquées pour les études comparatives avec les échantillons d'oxyhydroxydes de fer naturels, selon les méthodes décrites ci-dessous.

La goethite (α -FeOOH) a été précipitée à partir d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.15N) par addition de KOH (2.5N) jusqu'à $\text{pH} \approx 12$. La solution a ensuite été vieillie au four pendant 24 heures à 60 °C (Atkinson et al., 1967).

La lépidocrocite (γ -FeOOH) a été synthétisée par oxydation par l'air d'une solution de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1N) contenant NaHCO_3 (0.009N), à $\text{pH} \approx 5.75$ (Crosby et al., 1983). Le précipité formé après un court temps (ex: 2 heures) est amorphe en diffraction-X, mais il se transforme après quelques jours (6 jours) en une phase cristalline, dont les pics de diffraction-X correspondent à la lépidocrocite. L'oxyhydroxyde de fer amorphe dérivé de Fe(II) est donc obtenu de la même façon que la

lépidocrocite, mais le précipité est recueilli après seulement quelques heures de bullage (\approx 2 hres).

La ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) a aussi été synthétisée par oxydation d'une solution de Fe(II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.002N), contenant préalablement du Ca (40 mg/l) et du Si (5 mg/l) dissous. La solution était barbottée avec de l'air pendant une heure à pH de 5.80 (Schwertmann et al., 1984).

Une fois la période de vieillissement terminée (i.e. le temps suggéré par les auteurs cités précédemment), tous les oxydes ont été rincés à l'eau Millipore et soit séchés à 60°C ou à la température de la pièce ou gardés en suspension.

L'identification cristallographique de chaque phase a été effectuée par diffraction-X avec un diffractomètre Rigaku Rotaflex (radiation $\text{CuK}\alpha$) au Centre de Recherches Minérales (CRM) du Ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec. La pureté des oxyhydroxydes de fer synthétiques cristallins a également été vérifiée par microscopie électronique à transmission et par diffraction des électrons. L'analyse des résultats montre que l'échantillon de goethite est essentiellement composé de

cristaux en forme de latte de même dimension, donnant des patrons de diffraction des électrons caractéristiques de la goethite. L'échantillon de ferrihydrite est composé de granules de petite taille (quelques nm), donnant un signal diffus et caractéristique de matériel peu ordonné en diffraction des électrons. Pour l'échantillon de lépidocrocite, l'observation microscopique a démontré qu'il s'agit en fait d'un mélange de fines aiguilles (long: 50-100 nm) et de matériel d'aspect amorphe. Seules les aiguilles donnent un patron net de diffraction des électrons, caractéristique de la lépidocrocite. Le matériel à aspect amorphe donne un signal très diffus difficilement associable à la lépidocrocite; les analyses de diffraction-X n'indiquent toutefois pas la présence d'autres minéraux.

3.2 Collecte des oxyhydroxydes de fer naturels

Les oxyhydroxydes de fer naturels d'origine diagénétique se forment généralement dans la couche oxis des sédiments, suite à la diffusion du Fe(II) vers l'interface sédiment/eau, tel que suggéré par les profils de Fe dissous (Fig. 1.4). Dans la zone oxis, le Fe(II) est

oxydé en Fe(III), par réaction avec les oxydants (ex: O₂) et s'hydrolyse pour former des oxyhydroxydes de fer (Froelich et al., 1979).

Jusqu'à un passé récent, l'étude des oxyhydroxydes de fer présents dans les sédiments lacustres était difficile, car les appareils pouvant aider à les caractériser (ex: diffractomètre à rayons-X) ne pouvaient être utilisés directement, étant donné la faible abondance (3-5%) de ces substrats dans les sédiments. Leur faible abondance dans un milieu aussi complexe qu'un sédiment, limitait aussi la détermination des caractéristiques chimiques. Des techniques d'extraction chimique ont été développées (ex: NaOH 5 M; Norrish et Taylor, 1961) pour concentrer les oxydes de fer en éliminant par dissolution d'autres composants du sédiment, mais ces traitements drastiques engendrent des transformations cristallines des oxyhydroxydes de fer peu cristallins (Goodman et al., 1988).

Dans le cadre de cette étude, nous avons préféré utiliser un collecteur synthétique placé dans les sédiments de surface, afin d'isoler les oxyhydroxydes de fer diagénétiques de la matrice environnante. La représen-

tativité des échantillons recueillis sur les collecteurs de Teflon par rapport à ceux présents dans les sédiments superficiels des lacs est traitée dans la section 6.

En insérant un substrat synthétique verticalement dans les sédiments de surface des lacs, on peut imaginer que les oxyhydroxydes de fer d'origine diagénétique, ainsi que les autres composés d'origine diagénétique, pourront y adhérer. Belzile et al. (1989) ont étudié l'efficacité de plusieurs substrats pour recueillir les oxyhydroxydes de fer formés par oxydation du Fe(II). Parmi les substrats synthétiques utilisés, le Teflon est celui qui a donné les meilleurs résultats, quant à la quantité récupérée. Nous nous sommes donc basés sur cette technique pour échantillonner les oxyhydroxydes de fer naturels d'origine diagénétique formés dans les sédiments superficiels des lacs. Les collecteurs utilisés étaient des feuilles de Teflon de 15cm X 15cm X 2mm. Elles ont été insérées verticalement par des plongeurs dans les dix premiers centimètres de sédiments de plusieurs lacs.

Dans le cadre de cette étude, les collecteurs de Teflon ont été mis en place en septembre 1988, juin 1989 et 1990. Les plaques insérées en septembre 1988 sont

demeurées en place 9 mois et ont été recueillies en juin 1989, alors que celles placées en juin 1989 ont été échantillonnées 3 mois (septembre 1989) et 12 mois (juin 1990) plus tard. Des collecteurs supplémentaires ont été installés en juin 1990 et recueillis en septembre 1990 (soit 3 mois plus tard). A chaque site d'échantillonnage, 10 à 30 collecteurs ont été installés.

Lors de leur prélèvement, les collecteurs ont été nettoyés délicatement avec l'eau du lac, afin d'enlever les sédiments et organismes visibles adhérant au Teflon, pour être ensuite placés dans des contenants en plastique remplis d'eau du lac. Les échantillons ont par la suite été gardés à 4°, jusqu'à analyse.

Cette technique permet de recueillir de faibles quantités (\leq mg/plaquette) d'oxyhydroxydes de fer diagénétique, mais le matériel est relativement pur (Belzile et al., 1991; résultats non publiés). Grâce à cette technique, nous pouvons espérer une meilleure caractérisation chimique et cristallographique des oxyhydroxydes de fer naturels d'origine diagénétique.

3.3 Extraction des différentes formes de fer dans les sédiments

Des carottes de sédiments ont été prélevées par un plongeur, avec un tube de plexiglass de 9 cm de diamètre, aux sites suivants du lac Tantaré: station TA-01 (bassin est; ≈ 2.5 m), station TA-02 (bassin du centre; ≈ 3 m) et station TA-03 (bassin ouest; ≈ 4 m). Les carottes ont été extrudées immédiatement, sur la rive, et sectionnées à tous les 0.5 cm pour les premiers 2 cm et ensuite à tous les 1 cm, jusqu'à 15 cm. Les concentrations de Fe total, Fe réactif, Fe lié aux silicates et Fe lié à la pyrite ont été déterminées sur toutes les sections de carottes, selon les méthodes décrites ci-dessous (section 3.3.1).

Des échantillons de sédiments superficiels supplémentaires (premiers 5 mm) ont également été obtenus par les mêmes méthodes d'échantillonnage, afin d'y évaluer les proportions d'oxydes de fer amorphes et cristallins, selon les méthodes décrites à la section 3.3.2.

3.3.1 Extraction du Fe total, réactif, lié aux silicates et lié à la pyrite

Le Fe total est déterminé en attaquant les sédiments lyophilisés (0.5 g) avec plusieurs acides concentrés. La première étape consiste à attaquer les sédiments avec 15 ml de HNO_3 concentré pendant 60 minutes sous reflux. Le surnageant est ensuite évaporé à sec. La deuxième attaque se fait avec 4 ml de HClO_4 concentré, chauffé sous reflux pendant 60 minutes. Après une période de refroidissement, l'acide fluorhydrique (15 ml) concentré est ajouté et le surnageant est évaporé complètement pendant 12-18 heures. Le résidu est ensuite solubilisé à chaud avec HCl 5% pendant 30 minutes et le volume est complété à 50 ml avec HCl 5%. Le dosage du Fe total s'est fait avec un spectrophotomètre à émission plasma à couplage inductif (modèle AtomScan 25 Thermo Jarrell Ash Co.), en utilisant une matrice appropriée pour la calibration.

La procédure d'extraction séquentielle développée par Huerta-Diaz et Morse (1990) permet de séparer le fer en 3 fractions: 1) Fe réactif, 2) Fe lié aux silicates et 3) Fe lié à la pyrite. Brièvement, la procédure est la suivante: 1) 0.25 g de sédiments lyophilisés et broyés, placés dans

des tubes en Teflon, sont extraits avec 10 ml de HCl 1M pendant 16 heures, à la température de la pièce. 2) Le Fe lié aux silicates est extrait avec 30 ml de HF 10M pendant 8 heures. Cette étape est suivie d'une attaque avec de l'acide borique (5 g) pendant 8 heures, afin de redissoudre les fluorures précipités. 3) Le Fe lié à la pyrite est obtenu après digestion avec 10 ml de HNO₃ concentré pendant 2 heures.

Après chaque extraction, les échantillons ont été centrifugés pendant 10 minutes à 10 000 g et le surnageant a été récupéré pour mesurer la concentration de Fe extrait. Le résidu a ensuite été rincé 3 fois à l'eau Millipore et le surnageant jeté après chaque étape de centrifugation. (De l'eau bouillante a été utilisée à la fin de l'étape 2, afin de dissoudre les fluorures de fer).

Les concentrations de Fe ont été déterminées par absorption atomique avec flamme (Varian, modèle spectrAA-20) et par spectrophotométrie à émission plasma à couplage inductif (modèle AtomScan 25 Thermo Jarell Ash Co.), en utilisant les matrices appropriées pour la calibration.

Il faut toutefois noter que la fraction Fe réactif (extraite avec HCl 1M) n'inclut qu'une portion du Fe

présent sous forme de goethite. Nous avons observé en effet qu'il faut 72 heures pour dissoudre complètement la goethite synthétique avec ce réactif. En conséquence, il est probable que la concentration de Fe associé aux silicates soit surestimée.

3.3.2 Extraction du Fe lié aux oxydes de fer amorphes et cristallins

Les extractions visant à évaluer les concentrations de Fe présent dans différentes formes d'oxyhydroxydes de fer ont été faites sur les sédiments de la couche oxique superficielle (5 mm supérieurs). Avant de débiter les extractions, les sédiments ont été préalablement centrifugés (20 min à 10 000 g) pour enlever l'excès d'eau. Une portion de ces sédiments a ensuite été lyophilisée en vue de l'extraction des oxyhydroxydes de fer totaux. Les procédures d'extraction sont les suivantes:

- 1) une quantité connue de sédiments humides (équivalente à 1 g de poids sec) a été placée dans un tube de Teflon de 30 ml et extraite avec 20 ml de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.04M dans CH_3COOH 25% (v/v), à 96° C pendant 6 heures (Belzile et Tessier, 1990). Des travaux effectués avec des oxydes de

fer synthétiques, indiquent que ce réactif dissout complètement les oxyhydroxydes de fer amorphes, la ferrihydrite, la lépidocrocite et partiellement la goethite ($\approx 25\%$) (A. Tessier, communication personnelle).

2) 0.25 g de sédiments lyophilisés ont été mis dans un tube de Teflon contenant 10 ml d'une solution de citrate-bicarbonate ($0.265 \text{ M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ et 0.111 M NaHCO_3) et placés dans un bain d'agitation à 75° C . L'extraction s'est faite pendant 30 minutes, en ajoutant 0.25 g de dithionite de sodium aux 10 minutes (pour un total de 0.75 g) et en agitant constamment. Selon Lord (1982), cette attaque extrait complètement tous les oxydes de fer présents (amorphes et cristallins), à l'exception de la magnétite (Walker, 1983). Ce réactif peut aussi attaquer la nontronite, un silicate contenant du fer (Chao, 1984).

Après chaque extraction, la séparation était effectuée par centrifugation (10 min à 10 000 g). Le surnageant était gardé pour y mesurer la concentration de Fe extrait.

Les concentrations de Fe ont été déterminées par spectrophotométrie à émission plasma à couplage inductif (modèle AtomScan 25 Thermo Jarell Co.) et par absorption

atomique avec flamme (Varian modèle SpectrAA-20), en utilisant les matrices appropriées pour la calibration.

3.4 Caractérisation physico-chimique des oxyhydroxydes de fer

Les caractéristiques physico-chimiques de surface importantes à déterminer pour les adsorbants sont le pH de charge nulle (pH_{zpc}), la concentration de sites (N_s), les constantes d'acidité intrinsèques (K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int}) et la surface spécifique (A). De ces caractéristiques, A , N_s et K_a^{int} sont nécessaires pour décrire et modéliser l'adsorption sur les oxyhydroxydes de fer et elles sont aussi utiles pour identifier ou confirmer l'identification des formes d'oxyhydroxydes (Dzombak et Morel, 1990; tableaux 1.4, 1.5, 1.6 et 1.7). De ces caractéristiques, seule la surface spécifique (A) n'a pu être déterminée sur nos échantillons pour les raisons exposées ci-dessous.

Parmi les techniques utilisées pour déterminer A , il y a l'analyse BET pour l'adsorption de gaz (Brauener et al., 1938), l'adsorption négative (Van den Hull et Lycklema, 1978) et la microscopie électronique (Yates, 1975). L'adsorption BET est la méthode la plus utilisée par les

chercheurs (Davis et Leckie, 1978; Yates et Healy, 1975). Elle consiste à analyser l'isotherme d'adsorption (modèle de Bruauner, Emmett et Teller) de N_2 sur un échantillon séché, en utilisant un appareil conçu à cet effet (ex: Micromeritics Surface Area Analyzer MIC-2220). Nous n'avons pu utiliser cette technique, car elle requiert des grandes quantités de matériel ($\approx 0.1-1.0$ g), qu'il nous était impossible d'obtenir ($<mg/plaquette$). La mesure par microscopie électronique exige de connaître le type de solide (i.e. l'identité cristalline), la densité du matériel et la taille des cristaux. Un examen de plusieurs échantillons en microscopie électronique nous a convaincu de l'impossibilité d'utiliser cette technique pour estimer la surface spécifique de nos échantillons d'oxyhydroxydes de fer naturels, parce qu'il est difficile d'assimiler l'ensemble des oxyhydroxydes de fer naturels à des formes cristallines bien particulières. L'adsorption négative a aussi été écartée, car elle s'applique seulement aux échantillons ayant des surfaces lisses et non poreuses (Van den Hul et Lyklema, 1968), ce qui n'est pas le cas des oxyhydroxydes de fer (Marsh et al., 1984).

Les procédures utilisées pour mesurer N_s , pH_{zpc} et K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int} sont décrites ci-dessous.

3.4.1 Concentration de sites de surface

La concentration de sites (N_s) sur les oxyhydroxydes de fer peut être estimée par différentes techniques: échange rapide de tritium (Yates et Healy, 1976), titrage acide-base (Huang et Stumm, 1973), adsorption d'un métal à pH constant (Dempsey et Singer, 1980), calculs basés sur la surface spécifique du solide et celle occupée par le métal adsorbé (James et Healy, 1972). Pour un même solide, ces techniques donnent cependant des valeurs de N_s parfois inconsistantes (ex: goethite, tableau 1.5).

De façon générale, les valeurs déterminées par titrage chimique sont inférieures à celles obtenues par échange rapide de tritium ou à celles calculées à partir de la structure du cristal (James et Parks, 1982; Davis et al., 1978). Les méthodes utilisant le titrage génèrent des valeurs, souvent fonction du pH et de la force ionique du système (Yates, 1975). La technique de James et Healy (1972) requiert un bon estimé de la surface spécifique du solide et implique que le métal s'adsorbe sur tous les types de sites disponibles, ce qui n'est pas toujours le cas (Benjamin et Leckie, 1981).

D'après Yates (1975), la valeur de N_s déterminée par échange rapide de tritium est celle qui se rapproche le plus de la valeur calculée à partir de la structure des cristaux; d'après ce chercheur, elle donnerait un bon estimé du nombre de sites protonés à la surface du solide. Pour cette raison et parce que c'est la plus utilisée, cette technique a été retenue pour l'étude des oxyhydroxydes de fer naturels.

Cette technique mesure l'échange de tritium avec les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyls de surface des oxyhydroxydes. L'échantillon est mis en contact avec de l'eau tritiée d'activité connue pendant un temps défini. L'échantillon d'oxyhydroxyde marqué est retiré, séché sous vide pendant un temps défini, pour en retirer l'eau retenue physiquement et ensuite remis dans un volume d'eau. On mesure ensuite le tritium remis en solution en fonction du temps et on extrapole à $t = 0$, car la méthode vise l'échange rapide de tritium (voir Fig. 5.2 pour un exemple). Selon Yates (1975), l'échange rapide de tritium donne un bon estimé du nombre de sites de surface impliqués dans les mécanismes d'échange de protons, car ces échanges sont des processus relativement rapides. Toujours selon Yates, la diffusion lente de protons à

l'intérieur des oxyhydroxydes, n'est pas prise en compte, car les sites impliqués ne sont pas nécessairement disponibles pour les réactions d'adsorption.

La concentration de sites (N_s) se calcule de la façon suivante:

$$N_s = A_{t=0}/A_l \quad (\text{mole/g Fe}) \quad (3.1)$$

où $A_{t=0}$: activité du tritium mesurée dans l'eau en contact avec l'oxyhydroxyde marqué à $t = 0$ (cpm/g Fe).

A_l : activité de la solution marquante d'eau tritiée (cpm/mole H).

La technique de Yates, développée pour des oxyhydroxydes de fer préparés en laboratoire et donc disponibles en grandes quantités, a toutefois été modifiée légèrement pour ce travail, afin de l'adapter aux petits échantillons recueillis sur les collecteurs de Teflon. Les modifications apportées et les vérifications de la méthode sont décrites dans la section 5.1.

La procédure suivante a été adoptée pour la mesure de la concentration de sites sur nos échantillons d'oxyhydroxydes de fer:

- les échantillons d'oxyhydroxydes de fer déposés sur le Teflon étaient placés individuellement dans 10 ml d'eau tritiée ($A_1 \approx 1.50 \times 10^9$ cpm/mole H) (dans des tubes de Teflon) pendant 4 jours avec agitation.

- les échantillons étaient ensuite placés individuellement sous vide ($P < 10^{-3}$ Torr) pour une période de 24 heures. Le vide était assuré par une pompe mécanique.

- les échantillons étaient replacés individuellement dans 10 ml d'eau avec agitation, pour une période de 24 heures, pendant laquelle des prélèvements de 1 ml étaient effectués à $t = 1, 2, 4, 6, 8$ et 12 heures.

- l'activité des échantillons d'eau prélevée était mesurée avec un compteur à scintillation liquide Rack-Beta (modèle #1215).

- le dépôt de fer était ensuite mis en solution avec une solution de $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0.04M ou HCl 0.1M et la

concentration de fer était mesurée par spectrophotométrie d'absorption atomique.

En raison de la faible activité des échantillons étudiés, un temps de comptage de 1500 secondes a été choisi, avec un nombre maximum de coups de 5000. La concentration de sites de surface était calculée avec l'équation 3.1.

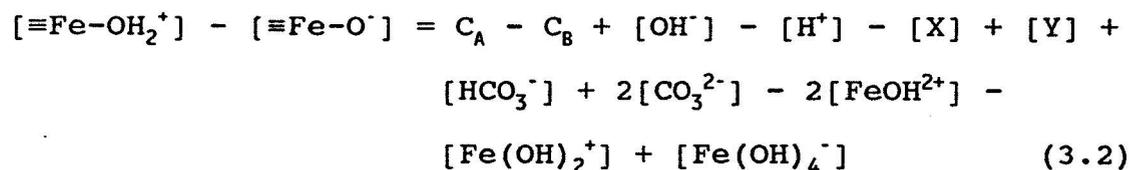
3.4.2 pH de charge nulle

Le pH de charge nulle est généralement déterminé par titrage acide-base (Parks et BeBruyn, 1962) ou par méthodes électrocinétiques (p.e. électrophorèse; Dzombak et Morel, 1991). Différentes versions de la technique proposée par Parks et De Bruyn existent dans la littérature, mais de façon générale, la charge de surface (Q), qui se développe suite à l'addition de base ou d'acide, est donnée par la différence entre le pH lu et la concentration de H^+ (C_A) ou OH^- (C_B) ajoutée. Nous avons préféré la technique du titrage acide-base à la méthode électrocinétique, car cette dernière possède quelques inconvénients, dont la difficulté de convertir la mobilité électrophorétique en potentiel zeta et de relier ce dernier au potentiel de surface (Dzombak et Morel, 1991).

De plus, l'appareil mesurant la mobilité électrophorétique des particules ne nous était pas disponible. La méthode de titrage acide-base est bien documentée et largement utilisée.

Parce que les oxyhydroxydes de fer développent des charges de surface (Fig. 1.7), par échange de protons avec la solution (voir les équations 1.9 et 1.10), il est possible de déterminer la charge en fonction du pH, par titrage acide-base (méthode de Parks et DeBruyn, 1962).

En n'importe lequel point d'une courbe de titrage, la condition d'électroneutralité doit être vérifiée. Pour une suspension pure d'oxyhydroxydes de fer, dans des conditions non-idéales, l'équation d'électroneutralité complète peut s'écrire:



où C_A et C_B sont respectivement les concentrations d'acide et de base ajoutées au système; $[\text{X}]$ représente la concentration de sites sur les parois, qui peuvent réagir

avec H^+ ou OH^- (tel la surface du Teflon qui supporte l'oxyhydroxyde de fer); $[Y]$ représente les concentrations d'acides ou de bases indésirables introduits par l'électrolyte indifférent ou d'autre façon; $[HCO_3^-]$ et $[CO_3^{2-}]$ sont les concentrations d'ions bicarbonate et carbonate dans la solution; $[FeOH^{2+}]$, $[Fe(OH)_2^+]$ et $[Fe(OH)_4^-]$ sont les concentrations de ces espèces en solution, provenant de la dissolution de l'oxyhydroxyde de fer. La contribution de tous ces facteurs a été vérifiée (voir section 5.2).

Suite aux vérifications, l'équation d'électroneutralité dans des conditions idéales (i.e. en absence de dissolution importante de l'oxyhydroxyde, d'adsorption des ions H^+ et OH^- sur les parois ou en absence d'acides ou bases indésirés dans le système) est la suivante:

$$C_B + [H^+] + [≡Fe-OH_2^+] = C_A + [OH^-] + [≡Fe-O^-] \quad (3.3)$$

où $[]$ indique des concentrations en mole/l et C_A et C_B représentent les concentrations respectives d'anion d'acide fort (ex: Cl^-) et de cation de base forte (ex: Na^+) introduits lors du titrage. La concentration de charge (Q , en mole/g Fe) sur l'oxyhydroxyde s'écrit:

$$Q = \frac{[\equiv\text{Fe}-\text{OH}_2^+] - [\equiv\text{Fe}-\text{O}^-]}{a} = \{\equiv\text{Fe}-\text{OH}_2^+\} - \{\equiv\text{Fe}-\text{O}^-\} \quad (3.4)$$

En combinant les équations 3.3 et 3.4, on obtient:

$$Q = 1/a (C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) \quad (3.5)$$

où Q: concentration de charge à la surface des oxyhydroxydes de fer (mole/g Fe)
 a: concentration de la suspension (g Fe/l)
 C_A : concentration de l'acide ajouté (mole/l)
 C_B : concentration de la base ajoutée (mole/l)
 $[\text{H}^+]$: concentration de H^+ (mole/l)
 $[\text{OH}^-]$: concentration de OH^- (mole/l)

Le principe de la méthode est simple. Il s'agit de titrer une suspension de l'oxyhydroxyde de fer dans une solution d'électrolyte indifférent, dont les ions ne s'adsorbent pas spécifiquement et qui ne contribuent donc pas à la charge de surface. Les concentrations d'acide (C_A) ou de base (C_B) ajoutées étant connues et le pH étant mesuré (ce qui nous permet d'obtenir $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$), on calcule Q; le facteur $1/a$ permet de convertir les concentrations de charges à la surface de l'oxyhydroxyde de fer de moles/l

à moles/g. La Figure 5.5 montre, à titre d'exemple, la courbe de titrage, ainsi que celle de pH vs Q, obtenues pour un oxyhydroxyde de fer naturel. La valeur du pH_{zpc} est obtenue du graphique pour $Q = 0$. Parce que les titrages acide-base sont généralement effectués avec des oxyhydroxydes de fer synthétiques, donc avec de grandes quantités d'échantillons (ex: Sigg, 1979), plusieurs modifications ont été apportées pour permettre la détermination du pH_{zpc} de nos petits échantillons (voir section 5.2 pour les modifications et les tests préliminaires).

La procédure utilisée pour le titrage s'apparente à celle de Hayes et al. (1991), en voici les étapes:

- barbottage de l'électrolyte (5 ml NaClO_4) avec N_2 jusqu'à ce qu'un pH stable de 7.00 soit atteint, de façon à éliminer le CO_2 présent; le barbottage avec N_2 se poursuit pendant tout le titrage.

- ajout de l'oxyhydroxyde de fer déposé sur le Teflon; période d'attente d'environ 1 heure, i.e. jusqu'à ce que le pH soit stable.

- acidification de la suspension à $\text{pH} \approx 4.50$, avec un volume connu d'acide (HClO_4 0.01N).
- titrage de la suspension par addition de 2.5, 5 ou 10 μl de NaOH 0.01N jusqu'à $\text{pH} \approx 9.00$.
- ré-acidification de la suspension avec une quantité connue de HClO_4 0.01N pour retourner au pH de départ ($\text{pH} \approx 4.5$).
- changement de la force ionique de 0.01N à 0.1N par addition de sel NaClO_4 solide; attente pour la dissolution du sel.
- second titrage jusqu'à $\text{pH} \approx 9.00$, avec NaOH (0.01N).

Le titrage a été effectué à la température ambiante d'environ 22°C . L'azote était préalablement purifié pour enlever les traces de CO_2 en le faisant passer par un piège contenant une solution de NaOH ($\approx 0.001\text{N}$), suivi d'un piège de H_2O . Les lectures de pH ont été effectuées avec une mini-électrode combinée en verre (modèle Fisher), reliée à un pH -mètre (Fisher Accumet; modèle 805MP). Après chaque addition de titrant, la variation de pH en fonction

du temps était notée; la valeur de pH était retenue lorsque la dérive était ≤ 0.01 unité de pH/min. Le temps de stabilisation variait entre 2 minutes (à pH acides ou basiques) et environ 60 minutes, pour les valeurs de pH près du pH_{zpc} (entre 5.00 et 7.50).

Des tubes de verre (diam:13mm, long:10cm) ont été utilisés lors des titrages, le volume d'électrolyte de support (NaClO_4) était de 5 ml. Les additions de titrant (NaOH et HClO_4) (2.5, 5 et 10 μl) étaient effectuées manuellement, avec une micro-pipette (Gilson P20) préalablement calibrée aux volumes désirés. Le titre des solutions de NaOH et de HClO_4 était vérifié à toutes les 2 semaines.

Avant le titrage, les échantillons d'oxyhydroxyde de fer naturels ont été gardés dans l'eau déionisée quelques jours, sous atmosphère de N_2 , afin de minimiser la présence d'ions adsorbés qui pourraient affecter le pH de la charge nulle.

Une fois le titrage terminé, le fer déposé sur le Teflon était dissous avec une solution de HCl 0.1N ou de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0.04M acidifié avec HCl 1N. La charge Q était calculée avec l'équation 3.5 et un graphique de pH vs Q

permettait d'obtenir le pH_{zpc} , tel qu'indiqué à la Figure 5.5.

3.4.3 Constantes d'acidité intrinsèques

La comparaison des équations 1.14 et 1.15 avec 1.16 permet de déduire que les constantes d'acidité apparentes (K_a^{app}) sont données par:

$$K_{a1}^{\text{app}} = \frac{\{\equiv\text{Fe-OH}\} (H^+)}{\{\equiv\text{Fe-OH}_2^+\}} \quad (3.6)$$

$$K_{a2}^{\text{app}} = \frac{\{\equiv\text{Fe-O}^-\} (H^+)}{\{\equiv\text{Fe-OH}\}} \quad (3.7)$$

où (H^+) est l'activité de l'ion H^+ dans le coeur de la solution (obtenue par mesure du pH). Si on fait l'hypothèse qu'à $\text{pH} < \text{pH}_{zpc}$, $\{\equiv\text{Fe-OH}_2^+\} \gg \{\equiv\text{Fe-O}^-\}$, les équations 1.18 et 3.4 se réduisent à:

$$N_s = \{\equiv\text{Fe-OH}\} + \{\equiv\text{Fe-OH}_2^+\} \quad (3.8)$$

$$Q = \{\equiv\text{Fe-OH}_2^+\} \quad (3.9)$$

En substituant les équations 3.8 et 3.9 dans l'équation 3.6, on obtient:

$$K_{a1}^{app} = \frac{(N_s - Q) (H^+)}{Q} \quad (3.10)$$

Si on fait l'hypothèse qu'à $pH > pH_{zpc}$, $\{ \equiv Fe-O^- \} \gg \{ \equiv Fe-OH_2^+ \}$, les équations 1.18 et 3.4 se réduisent à:

$$N_s = \{ \equiv Fe-OH \} + \{ \equiv Fe-O^- \} \quad (3.11)$$

$$Q = - \{ \equiv Fe-O^- \} \quad (3.12)$$

En substituant les équations 3.11 et 3.12 dans 3.7, on obtient:

$$K_{a2}^{app} = \frac{Q \cdot (H^+)}{(N_s - Q)} \quad (3.13)$$

Les équations 3.10 et 3.13 permettent de calculer les valeurs de K_a^{app} après chaque ajout de titrage acide-base. Les constantes d'acidité intrinsèques sont obtenues en traçant un graphique des pK_a^{app} vs Q et en extrapolant les parties linéaires à $Q = 0$ (voir Fig. 5.6). L'extrapolation de la partie linéaire à $Q = 0$ est justifiée, par le fait que la charge (σ) (à faible densité de charges) est

proportionnelle au potentiel entre la surface du solide et le coeur de la solution, en présence d'un électrolyte indifférent (i.e $\sigma = \text{cte } \psi$) Stumm et Morgan, 1981).

Les valeurs de K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int} des oxyhydroxydes de fer naturels et synthétiques ont été déterminées à partir des titrages effectués à $I = 0.01N$. Les constantes d'acidité intrinsèques demeurent toutefois des constantes conditionnelles; entre autre, on ne sait pas comment tenir compte des coefficients d'activité des espèces à la surface (voir section 1.6.2).

3.4.4 Mesures des "impuretés" associées aux oxyhydroxydes de fer

Les oxyhydroxydes de fer naturels ont été dissous pour mesurer, en plus des concentrations de Fe, celles de Si, Mn, C_{org} , SO_4 , PO_4 , NO_3 et Cl qui leur étaient présumément associées. Plusieurs réactifs ont été utilisés, dépendant des mesures à effectuer sur la solution:

- $NH_2OH.HCl$ (0.04M), préalablement acidifié avec HCl (1N), à une température de 60°C pendant 12 heures. Cet agent

réducteur s'est toutefois avéré peu efficace pour certains échantillons probablement plus cristallins; par exemple, les échantillons d'oxyhydroxydes de fer prélevés sur les plaquettes laissées en place pour une période de 9 et 12 mois étaient difficiles à dissoudre avec ce réactif. Ce réactif a été utilisé pour l'analyse de Fe, Mn et Si.

- l'acide chlorhydrique (HCl 0.1N). De façon générale, la dissolution s'effectue à 60°C pendant 24 heures, cependant quelques échantillons ont nécessité une période de 48 à 72 heures avant d'être complètement dissous. Ce réactif a été utilisé pour l'analyse du Fe, Mn, Si et C_{org}.

- un mélange d'oxalate d'ammonium ((NH₄)₂C₂O₄.H₂O) (0.0035N) et d'acide oxalique ((COOH)₂H₂O) (0.002N), pour l'analyse du contenu en Fe, Cl, SO₄, PO₄ et NO₃. Les échantillons ont été agités dans l'obscurité pendant 24 heures, à la température de la pièce. Nous avons évité les concentrations trop élevées de réactifs, pour minimiser la réponse d'oxalate d'ammonium en chromatographie ionique qui peut masquer celle des anions à analyser.

Le dosage de Fe et Mn a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme

(Varian modèle SpectrAA-20), en utilisant des courbes de calibration préparées avec comme matrice, le réactif utilisé pour la dissolution (soit $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ou HCl). Les concentrations de carbone organique dissous (COD) ont été déterminées avec un système en continu (Technicon Autoanalyzer 11; méthode COD 410.1), en mesurant par conductimétrie, le CO_2 formé par $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, en présence d'irradiation UV. Les échantillons analysés étaient en solution dans HCl 0.1N. Le contenu en Si réactif a aussi été déterminé avec un système en continu (Technicon Autoanalyzer II, Manifold; technique 105-71W/B) sur les échantillons en solution dans HCl 0.1N ou $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0.04M. Quant aux concentrations de chlorures (Cl), sulfates (SO_4), phosphates (PO_4) et nitrates (NO_3), elles ont été mesurées par chromatographie ionique (Auto Ion system 12 analyzer).

3.5 Caractérisation physique/structurale des oxyhydroxydes de fer

Plusieurs techniques instrumentales ont été envisagées pour la caractérisation physique et structurale des oxyhydroxydes de fer naturels. Le tableau 3.1 en donne la liste, ainsi que les informations escomptées.

Tableau 3.1: Techniques instrumentales et renseignements escomptés

Technique	appareil/mode	renseignements
Infrarouge	spectrophotomètre	liaisons atomiques
Mössbauer	spectromètre	formes de Fe (Fe(II), Fe(III), Fe magnétique)
Thermale (TGA)	fournaise	perte de poids (H ₂ O) vs T°
Microscopie électronique	à balayage (MEB)	morphologie vue de surface
	diffraction des électrons	distance entre les plans atomiques (d_{hkl})
	énergie dispersive (EDS)	composition chimique élémentaire qualitative
	à transmission (MET)	morphologie
rayons-X	diffractomètre	d_{hkl}
	caméras (Gandolfi)	d_{hkl}

Les techniques, comme la spectroscopie en infrarouge et Mössbauer, ainsi que la thermogravimétrie (TGA) ont dû être abandonnées, car elles requièrent des quantités importantes d'échantillons (> g), quantités impossibles à recueillir sur les collecteurs de Teflon utilisés. Les techniques de microscopie électronique (MEB/EDS, MET, diffraction des électrons) et de diffraction des rayons-X ont toutefois été utilisées et elles sont décrites ci-dessous.

3.5.1 Microscopie électronique

Nous avons eu la chance d'avoir accès à plusieurs microscopes électroniques de haute performance, dans divers départements de l'Université McMaster, ainsi qu'au Centre de caractérisation des Matériaux (CM²) de l'Université de Montréal. La liste de ces appareils, ainsi que leurs caractéristiques principales sont données au tableau 3.2. Les observations en microscopie électronique ont toujours été effectuées sur des micro-sections, dont la préparation est décrite ci-dessous. On décrit aussi les différents types d'observations effectuées.

Tableau 3.2: Microscopes électroniques utilisés et principales caractéristiques

Type de microscope électronique	principales caractéristiques
JEOL 1200 Ex 11 TEMSCAN (McMaster)	<ul style="list-style-type: none"> - mode transmission/balayage - analyse EDS ($Z \geq 11$) - diam. faisceau EDS: 100-330 nm - diffraction des électrons - grossissement: $\approx 500\ 000$ fois
JEOL 2000 FX (Montréal)	<ul style="list-style-type: none"> - mode transmission/balayage - analyse EDS ($Z \geq 5$) - diam. faisceau EDS: 100 nm - diffraction des électrons - grossissement: $\approx 500\ 000$ fois
VG STEM HB5 (McMaster)	<ul style="list-style-type: none"> - mode balayage - diffraction des électrons - diam. faisceau diff.: 15-25 Å - grossissement: $\approx 5\ 000\ 000$ fois

3.5.1.1 Imprégnation des échantillons

Tous les échantillons d'oxyhydroxydes de fer (naturels ou synthétiques), ont été imprégnés dans une mélamine hydrophile (Nanoplaste FB-101), dans les quelques heures suivant le prélèvement des échantillons naturels ou la préparation des oxyhydroxydes synthétiques. Cette mélamine permet l'imprégnation d'échantillons humides, sans phase de séchage préalable, ce qui réduit les possibilités de transformations structurales. L'imprégnation des échantillons se faisait par déposition d'un mince film (ép. 1-2 mm) sur les oxyhydroxydes de fer adhérant au Teflon. Le durcissement du film de "Nanoplaste" (préparé pour obtenir une dureté moyenne) se faisait en deux étapes, soit en chauffant deux jours à 40°C en présence d'un dessicant et ensuite deux autres jours à 60°C. Le mince film de "Nanoplaste" contenant l'échantillon était ensuite enlevé de la surface du Teflon et imprégné de nouveau dans une résine époxy (Spurr). Le durcissement de la résine époxy, (préparée pour obtenir une dureté moyenne) s'effectuait à 70°C pendant 7 à 9 heures.

3.5.1.2 Préparation des micro-sections

La préparation de micro-sections est nécessaire aux observations morphologiques, afin d'observer les fines structures (nm- μ m) et d'avoir une bonne résolution de l'image. La technique de préparation des micro-sections, utilisée dans cette étude, a été développée par Leppard et al. (1977). Les sections étaient coupées avec un couteau à diamant monté sur un ultramicrotome (LKB Ultratome III). L'épaisseur des sections a été estimée par la méthode des couleurs d'interférence de Peachey (1958). Les sections utilisées pour les observations en microscopie à transmission, ainsi que pour les analyses EDS, avaient une épaisseur d'environ 50 nm. Les minces sections étaient déposées sur des supports en cuivre recouverts d'un film formvar et d'un mince film de carbone. L'étape de micro-sections a été effectuée au Centre Canadien des Eaux Intérieures (Burlington, Ontario). Certaines des micro-sections, où l'on soupçonnait la présence de microorganismes, ont été traitées avec une solution aqueuse d'acétate d'uranyl 1%, pendant 3 heures. L'uranyl se lie principalement aux groupes fonctionnels phosphatés (Watson, 1958). Les solutions contenant du plomb (Pb) n'ont pu être utilisées

pour ce genre de traitement, car elles sont incompatibles avec la mélamine de type Nanoplaste.

3.5.1.3 Analyses morphologiques

La microscopie électronique (mode à balayage et/ou à transmission) est un outil important pour déterminer la morphologie, car elle permet l'observation de particules très petites (nm). Les échantillons naturels recueillis au cours des étés 1989 et 1990 ont été observés par microscopie à transmission, afin de déterminer les différents types de morphologie, en fonction de la provenance et du temps de séjour dans les sédiments (i.e. 3, 9 et 12 mois). Des oxyhydroxydes de fer synthétiques (goethite, lépidocrocite et ferrihydrite) ont aussi été observés par cette technique, afin de les comparer aux phases naturelles et de vérifier leur pureté. Le microscope utilisé pour cette étude est un JEOL 1200 Ex 11 TEMSCAN (STEM) (i.e. à balayage et à transmission).

3.5.1.4 Analyses par énergie dispersive

Pour l'analyse par énergie dispersive, on focalise un mince faisceau d'électrons sur une très petite surface

d'échantillon et on amène ainsi la surface à émettre des rayons-X, dont la longueur d'onde est fonction du numéro atomique (Z) des éléments présents. L'avantage de ce mode d'analyse est qu'il permet de déterminer la composition chimique de petites surfaces, ou de particules individuelles. Les particules, dont la taille est inférieure à celle du diamètre du faisceau, ne peuvent toutefois être analysées individuellement, car le signal enregistré provient également des particules adjacentes. Cette technique demeure plutôt qualitative, à cause des effets de matrice. La détection des éléments de faible poids atomique par analyse EDS dépend du type d'analyseur présent (voir tableau 3.2).

Les analyses par énergie dispersive (EDS) indiquent la présence des éléments majeurs et mineurs, si ces derniers représentent au moins une partie par mille (1/1000) du volume irradié. Tel que mentionné ci-haut, il s'agit toutefois d'une analyse qualitative, car les signaux enregistrés peuvent être altérés par les effets de matrice et par la position du spécimen par rapport au détecteur. Pour les analyses EDS, le mode balayage du microscope est utilisé; le faisceau d'électrons peut être ponctuel (diam. ≈ 100 à 330 nm) ou

balayer la surface. Le temps de comptage pour chaque analyse a été de 100 secondes. A moins d'indication contraire, les analyses EDS ont été effectuées avec le microscope TEMSCAN de l'Université McMaster, lequel permet l'analyse des éléments dont le numéro atomique est supérieur ou égal à 11 (Na). Quelques analyses effectuées à l'Université de Montréal (Centre CM²) avec un microscope à balayage et à transmission (STEM) Jeol JEM-2000 FX, ont permis l'identification des éléments chimiques de numéro atomique 5 et plus.

3.5.1.5 Diffraction des électrons

La diffraction des électrons a été utilisée pour compléter les analyses de diffraction-X, mais aussi pour connaître la nature cristalline des divers types de particules observées par microscopie électronique à transmission. Cette technique permet de calculer la distance entre les plans atomiques (d_{hkl}), en utilisant la loi de Bragg, car une portion des électrons est déviée dans des directions spécifiques, déterminées par la cristallographie du solide. Pour la diffraction des électrons, la loi de Bragg s'exprime de la façon suivante:

$$d_{hkl} = \lambda L/r \quad (\text{\AA}) \quad (3.14)$$

où λ : longueur d'onde des électrons (\AA)
L : constante du microscope i.e. la distance
entre le spécimen et le film photographique (cm)
r : distance entre le faisceau central transmis
et les réflexions enregistrées (μm)

La diffraction des électrons a été effectuée avec un microscope à balayage modifié (VG HB5 Scanning Transmission Electron Microscope), au laboratoire de recherche des matériaux de l'Université McMaster. Ce type de microscope ne permet toutefois pas d'incliner l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons. Ce dernier demeure perpendiculaire à l'échantillon, limitant ainsi la diversité des patrons, car il y a une orientation des cristaux. Les micro-sections montées sur les supports de Cu ont été utilisées pour les analyses. Le mode d'analyse par faisceaux convergents (CBD) a été préféré au mode SAD (selected area diffraction), car il permet une meilleure résolution et l'étude de particules très petites (1-2 nm). La taille du faisceau d'électrons utilisé pour les analyses était de 15-25 \AA , alors que l'ouverture du diaphragme était de 20 μm et le voltage de 100 kV.

Les petites particules d'oxyhydroxydes de fer analysés étant très instables sous le faisceau d'électrons, le patron de diffraction était transitoire et difficile à capter. Une caméra vidéo a été utilisée pour enregistrer les patrons de diffraction lors des premiers essais. Le transfert des images sur papier s'est toutefois avéré difficile avec cette technique. Une caméra 35 mm a ensuite été utilisée pour photographier directement les patrons de diffraction, mais plusieurs essais ont été nécessaires, afin de déterminer le bon temps d'exposition et le type de pellicule photographique adéquats. Les patrons de diffraction obtenus ont finalement été enregistrés avec une caméra 35 mm, sur un film Kodak T-MAX 400 ASA, pour un temps d'exposition de $\frac{1}{2}$ sec.

La valeur de la constante du microscope (L), laquelle est fonction du type de microscope utilisé, a été déterminée par analyse d'un standard d'or (Au), dont les valeurs de d_{hkl} sont connues. Un mince film d'or (ép. 400-600 Å) a donc été déposé sur les échantillons à analyser, pour constituer un standard interne. La valeur moyenne de L (2.691 ± 0.018 cm) a été calculée pour 4 patrons de diffraction différents. La longueur d'onde des électrons était de 0.037 Å, pour un voltage de 100 kV.

Parce que la dimension réelle du patron de diffraction est très petite (diam. ≈ 4 mm), les négatifs ont été agrandis d'un facteur connu, afin de permettre une meilleure mesure de la distance (r) entre les points lumineux.

La lépidocrocite, la goethite et la ferrihydrite synthétiques ont été analysées par diffraction des électrons. Quelques micro-sections d'oxyhydroxydes de fer naturels par station ont aussi été analysées. Toutefois, seulement l'échantillon d'oxyhydroxyde de fer provenant du lac Tantaré (station TA-01) a donné un patron de diffraction net permettant l'identification cristalline. Pour les autres stations, les patrons de diffraction des électrons étaient soit inexistantes ou très diffus, rendant ainsi l'identification cristalline des particules riches en fer très difficile.

3.5.2 Diffraction-X

La diffraction-X, tout comme la diffraction des électrons, permet de déterminer la distance entre les plans atomiques (d_{hkl}), en utilisant la loi de Bragg.

Le diffractomètre à rayons-X souvent utilisé pour identifier des phases cristallines et déterminer certains

paramètres cristallographiques (ex: maille élémentaire) n'a pas été retenu pour l'analyse des oxyhydroxydes de fer synthétique. Pour nos besoins, les techniques faisant usage des caméras, principalement de la caméra Gandolfi, étaient plus avantageuses car elles requièrent très peu d'échantillon (<<mg) et permettent une exposition prolongée aux faisceau de rayons-X. De plus, la caméra Gandolfi minimise les effets d'orientation des cristaux, car l'échantillon monté sur une aiguille tourne sur lui même ainsi qu'autour d'un axe de 45°. Lors d'une vérification, les oxyhydroxydes de fer diagenétiques analysés avec un diffractomètre n'ont pas donné de signal, alors qu'avec la caméra Gandolfi, des faibles réflexions étaient visibles sur le film.

La diffraction par caméra Gandolfi a donc été retenue comme outil d'identification. Notons ici que l'analyse en diffraction-X se fait sur une grande partie de l'échantillon, et non particule par particule comme pour la diffraction des électrons.

Pour les analyses de diffraction-X, les échantillons naturels et synthétiques ont tous été séchés quelques heures à la température de la pièce, avant d'être réduits en poudre en grattant la surface du collecteur de Teflon.

Les analyses ont été effectuées avec une caméra Gandolfi (modèle D1100GC), possédant un axe tournant de 114.6 mm de diamètre, au laboratoire de Géologie de l'Université Laval. Le patron de diffraction-X est enregistré sur un film enroulé autour de la caméra. Un tube au Fe (radiation FeK_α , $V = 40 \text{ kV}$, $I = 16 \text{ mA}$) et un filtre au Mn ont été utilisés lors des analyses. L'exposition au faisceau de rayons-X a été de 3 heures, afin d'enregistrer les faibles réflexions. Les valeurs de d_{hkl} ont été mesurées directement sur le film, en utilisant une règle graduée pour la radiation au Fe.

Un diffractomètre à rayons-X a toutefois été utilisé pour l'étude des sédiments superficiels du lac Tantaré (stations TA-01, TA-02 et TA-03), ainsi que pour les granules d'oxydes de fer (échantillonnés près de la station TA-03). L'appareil utilisé est un modèle Rigaku Rotaflex (radiation CuK_α) du Centre de Recherches Minérales (CRM).

4. SITES DE L'ÉTUDE

Afin de caractériser les oxyhydroxydes de fer naturels, des lacs différents du point de vue physico-chimique ont été choisis. Les critères de sélection étaient le pH du lac, les gradients importants de Fe(II) près de l'interface sédiment/eau et la situation géographique. Les lacs sélectionnés font partie d'une série de lacs des régions de Sudbury et Muskoka en Ontario; ils ont été étudiés par des chercheurs de l'INRS-eau . Pour ces lacs, des profils de Fe, Mn et autres éléments dissous dans l'eau interstitielle, obtenus par dialyse "in situ", étaient disponibles. A l'été 1988, la technique d'échantillonnage des oxyhydroxydes de fer, utilisant des collecteurs de Teflon, a été testée dans plusieurs de ces lacs, permettant ainsi d'identifier les lacs les plus prometteurs, quant à la quantité d'oxyhydroxydes de fer recueillie.

Suite à ces travaux, quatre (4) lacs de la région de Sudbury , trois (3) lacs de la région de Muskoka , ainsi qu'un lac de la région de Québec ont été retenus (tableau 4.1). Tous les lacs étudiés sont situés sur le socle Précambrien, ils montrent une gamme de pH dans l'épilimnion variant de 3.80 à 7.10.

Tableau 4.1: Caractéristiques générales des lacs sélectionnés

lac	latitude longitude	station	profondeur du site (m)	pH
Sudbury, Ontario				
Wavy	46°17'N 81°06'O	WA-02	8.5	4.50
Clearwater	46°22'N 81°03'O	CL-05	6.0	4.80
Silver	46°25'N 81°01'O	SI-02	4.0	3.80
McFarlane	46°25'N 80°57'O	MC-03	5.0	6.90
Muskoka, Ontario				
Gullfeather	45°06'N 79°01'O	GF-01	3.9	6.20
Brady	45°04'N 78°49'O	BY-01	2.7	7.10
Bigwind	45°04'N 79°04'O	BW-02	4.2	6.30
Québec, Québec				
Tantaré	47°04'N 71°32'O	TA-01	2.5	5.65
		TA-02	3.0	
		TA-03	4.0	

Les lacs de la région de Sudbury sont localisés dans une région, où l'activité minière (Ni et Cu) est importante. Les lacs choisis sont situés à 35 km ou moins de l'usine d'extraction des métaux, recevant ainsi des émissions atmosphériques importantes (ex: Fe, Ni, Cu, As etc.). Par exemple entre 1977-1979, l'apport atmosphérique annuel de Fe sur la ville de Sudbury, était de 61 à 684 mg/m² (Jeffries, 1984).

Les lacs situés à proximité de Sudbury, tel Clearwater (≈ 13 km), reçoivent aussi des quantités importantes de fer. Selon Dillon et al. (1988), le lac Clearwater reçoit directement en moyenne par année 215 mg/m² de Fe, via les émissions atmosphériques. L'apport des bassins versants aux lacs est tout aussi important; le lac Clearwater reçoit en moyenne par année 375 mg/m² de Fe et en retient environ 80% (Dillon et al., 1988).

Les lacs de la région de Muskoka sont toutefois moins "affectés" par la pollution industrielle, étant donné leur situation géographique (200 km au sud de Sudbury et 250 km au nord de Toronto). L'apport atmosphérique moyen de Fe, sur la région de Muskoka-Haliburton, se situe autour de 100 mg/m² par année (Jeffries, 1984).

Le lac Tantaré, situé à 40 km au nord de la ville de Québec, se retrouve à l'intérieur d'une réserve écologique. Son bassin versant n'a pas été touché par l'activité humaine depuis environ un siècle. Les apports de fer à ce lac n'ont pas été mesurés.

L'analyse des eaux interstitielles et sus-jacentes (échantillonnées avec des dialyseurs similaires à ceux décrits par Carignan et al., 1985) indique que tous les lacs, à l'exception des lacs Silver et Gullfeather, montrent un pic de Fe dissous sous les premiers centimètres de sédiments (pour un exemple, voir Fig. 1.4). La présence de ce pic, lequel est relié à la réduction des oxyhydroxydes de fer, suggère qu'il y a diffusion verticale de Fe(II) vers les sédiments sus et sous-jacents. La portion de Fe(II) diffusant vers les sédiments de surface est oxydée et précipitée sous forme d'oxyhydroxydes de fer.

Le tableau 4.2 présente quelques caractéristiques chimiques des lacs étudiés, soit la concentration moyenne de Fe, Si, C_{org}, C_{inorg}, SO₄ et Cl au dessus de l'interface sédiments/eau (Tessier, données non publiées).

Tableau 4.2: Concentration moyenne de Fe, Si, C_{org}, C_{inorg}, SO₄ et Cl dans la colonne d'eau, à quelques cm au dessus de l'interface sédiments/eau^a

station	[Fe]	[Si]	[C _{org}]	[C _{inorg}]	[SO ₄]	[Cl]
	nM	μM	μM	mM	μM	μM
WA-02	394	46	165	0.05	134	12
CL-05	143	23	200	0.09	177	265
SI-02	358	85	143	0.06	466	2387
MC-03	394	17	383	0.76	217	1787
GF-01	5402	17	614	0.32	81	22
BY-01	1419	10	523	0.22	75	78
BW-02	1328	3	608	0.42	73	15
TA-01	323	n.m. ^b	n.m.	n.m.	51	7

^a:données obtenues par dialyse "in situ". Les moyennes sont calculées à partir des résultats obtenus pour les cinq compartiments au dessus de l'interface sédiment/eau pour 3 dialyseurs.

^b:n.m. signifie non mesuré

5. RÉSULTATS

5.1 Mesures des concentrations de sites

Les concentrations de sites (N_s) ont été déterminées par la méthode d'échange rapide de tritium (voir section 3.3.1). Étant donné la nature particulière de nos échantillons, la technique développée par Yates (1975) a dû être modifiée légèrement, afin de l'adapter aux petits échantillons recueillis. Les modifications et vérifications effectuées sont décrites ci-dessous.

5.1.1 Choix du temps de séchage sous vide

Dans la technique d'échange rapide de tritium, il existe une étape de séchage sous vide pour enlever l'eau tritiée "adsorbée" physiquement. Dans la procédure originale, le temps de séchage nécessaire pour enlever cette eau tritiée a été déterminé par mesure de la variation de poids, pour des échantillons d'oxydes de fer de l'ordre du gramme (Yates et Healy, 1976). Le temps de séchage a été fixé à 100 heures pour les oxydes de fer, i.e. lorsque le poids des échantillons ne variait plus avec le temps de séchage.

En utilisant ce temps de séchage de 100 heures pour nos petits échantillons, nous avons constaté que la concentration de sites obtenue était de loin inférieure à celles mentionnées dans la littérature pour divers types d'oxydes de fer. Nous avons donc étudié la variation de N_s en fonction du temps de séchage sous vide (1.5 à 72 heures), pour deux oxyhydroxydes de fer synthétiques (lépidocrocite et goethite) déposés sur des collecteurs de Teflon.

D'après la Figure 5.1, la diminution de N_s avec le temps de pompage semble comprendre 2 processus distincts:

1) une baisse importante et rapide de la concentration de sites qui se poursuit sur une période d'environ 20 heures et qui correspond probablement à l'enlèvement de l'eau adsorbée physiquement (Yates, 1975)

2) une diminution beaucoup plus lente qui n'est pas terminée après les 72 heures de l'expérience et qui pourrait s'expliquer, soit par un changement des propriétés de physico-chimiques des oxyhydroxydes de fer en fonction du temps de pompage, soit par un échange isotopique indésirable entre les ^3H des sites des

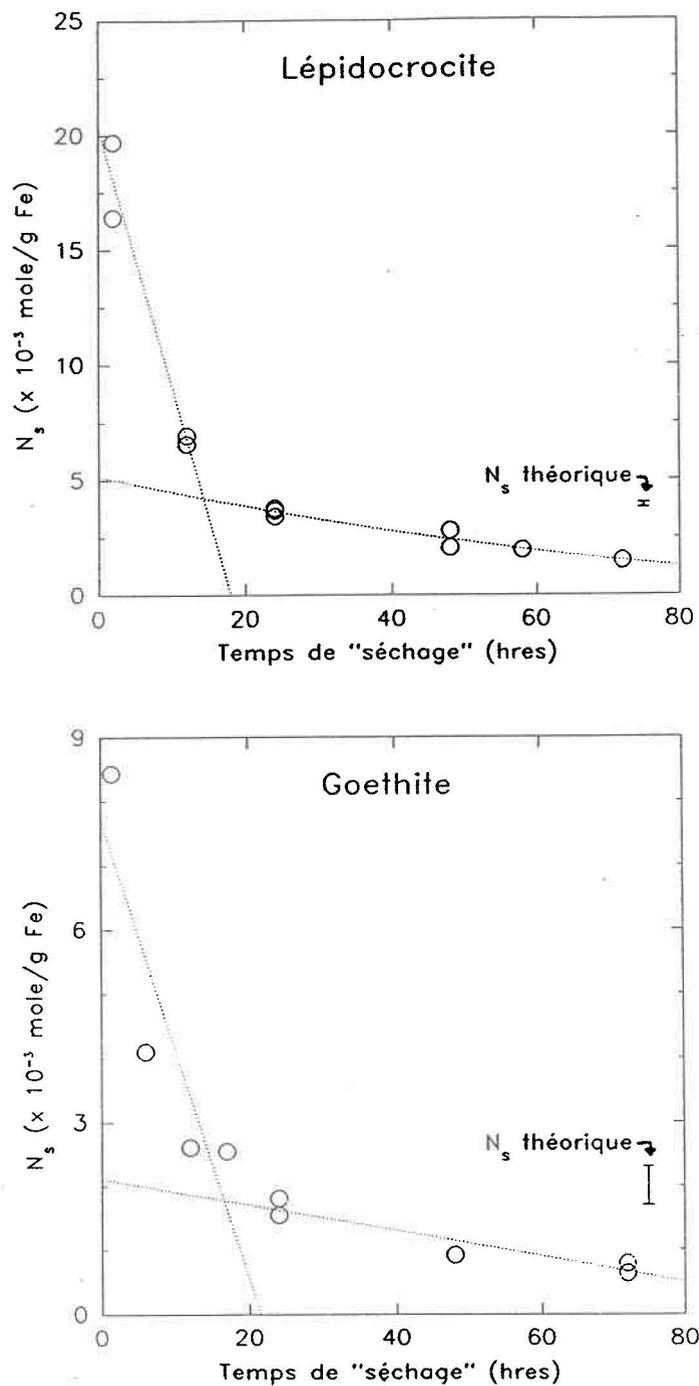


Figure 5.1: Variation, en fonction du temps de pompage sous vide, de la valeur de N_s mesurée pour la lépidocrocite et la goethite synthétiques déposées sur des collecteurs de Teflon. La gamme de valeurs théoriques de N_s est aussi indiquée.

oxyhydroxydes de fer et une source de $^1\text{H}_2\text{O}$ présente dans le système de pompage à vide (eau adsorbée sur les parois de verre; fuites dans le système de pompage).

Afin de vérifier la possibilité d'un échange isotopique indésirable, nous avons introduit simultanément dans le système à vide de la goethite déposée sur des collecteurs de Teflon et de la goethite libre, toutes deux marquées avec la même eau tritiée. Après un temps de pompage de 24 heures, la valeur de N_s était déterminée pour la goethite déposée sur le collecteur de Teflon, selon la méthode habituelle (section 3.4.1). Pour ces expériences, on a varié le rapport {goethite libre / goethite déposée sur le Teflon} de 0 à 82, tout en gardant la quantité de goethite déposée sur le Teflon faible et à peu près constante (voir tableau 5.1). S'il y a un échange isotopique indésirable, on s'attend à une augmentation de N_s avec une augmentation du rapport {goethite libre / goethite déposée sur le Teflon}. Le tableau 5.1 montre clairement que ce n'est pas le cas. On peut donc éliminer l'échange de sites marqués de la goethite avec une source de $^1\text{H}_2\text{O}$ dans le système à vide, comme explication de la diminution de N_s en fonction du temps de pompage. Il est cependant difficile d'expliquer cette diminution de façon définitive. Les

Tableau 5.1: Vérification de l'effet de la quantité d'oxyhydroxyde de fer (goethite) sur la détermination de N_s , pour un temps de pompage de 24 heures^a.

goethite libre (mg Fe)		goethite sur Teflon (mg Fe)	N_s (mole/g Fe) ^b
0	+	1.30	1.26×10^{-3}
5.44	+	0.98	1.16×10^{-3}
38.47	+	1.06	1.09×10^{-3}
42.60	+	0.52	1.36×10^{-3}

^a: la goethite libre et la goethite déposée sur le Teflon ont été introduites simultanément dans le système de pompage.

^b: la concentration de sites a été uniquement déterminée sur l'échantillon de goethite déposé sur le Teflon.

résultats de Yates (1975), basés sur des mesures de variations de poids en fonction du temps de pompage à différentes températures suggèrent que des températures plus élevées que la température de la pièce sont nécessaires pour enlever de l'eau adsorbée chimiquement ou des groupements hydroxyls de la surface de différents oxyhydroxydes de métaux. Les variations de poids impliquées ici seraient cependant faibles (< 1% entre 20 et 72 heures pour la lépidocrocite et la goethite) et pourraient échapper à une analyse de variation de poids en fonction du temps de pompage.

Un changement de forme cristalline en fonction du temps de pompage ne peut être éliminé. Cependant, nous n'avons pas observé de changement de couleur des dépôts d'oxyhydroxydes de fer sur les plaquettes, après séchage sous vide. L'hématite (rouge), la lépidocrocite (orange) et la goethite (brun jaune) possèdent généralement des couleurs caractéristiques (Schwertmann et Cornell, 1991). De plus, la perte d'eau entre 20 et 72 heures de pompage (soit ≈ 0.005 g H₂O / g ox-Fe) est négligeable si on la compare à la perte d'eau structurale (≈ 0.1 g H₂O / g ox-Fe) dans la goethite, nécessaire pour mener à la formation d'hématite.

Yates (1975) a estimé la densité théorique de sites (nb. de sites/nm²) à la surface de la goethite synthétisée par la méthode que nous avons utilisée. Son calcul est basé sur la mesure des dimensions de la goethite par microscopie électronique, une évaluation de la contribution de chaque plan du cristal à la surface totale et d'une représentation des groupements OH sur les mailles unitaires de chacun des plans. Si on utilise la gamme de valeurs de surface spécifique (34-54 m²/g ox-Fe) mesurées par Yates pour la goethite, on calcule que la valeur théorique de N_s devrait se situer entre 1.7 et 2.3 X 10⁻³ moles/g Fe. Avec un calcul similaire, Sung et Morgan (1981) ont déterminé une valeur théorique de N_s pour la lépidocrocite synthétique, laquelle est équivalente à 3.8-4.0 X 10⁻³ moles/g Fe. Ces valeurs théoriques de N_s sont reportées à la Figure 5.1.

D'après la courbe de calibration, le temps de "séchage" idéal pour les échantillons déposés sur le Teflon se situe autour de 24 heures, car c'est après ce temps de pompage que l'eau adsorbée physiquement est enlevée et que les concentrations de sites de la goethite et de la lépidocrocite synthétiques sont comparables aux valeurs théoriques ainsi qu'aux valeurs déterminées par échange

rapide de tritium par différents auteurs (voir tableau 1.5). Les valeurs de N_s de la goethite indiquées au tableau 1.5 proviennent d'études où la goethite a été préparée selon la méthode d'Atkinson et al. (1967), soit la même méthode que nous avons utilisée.

Pour ces raisons, un temps de séchage de 24 heures a été retenu pour les déterminations de N_s des échantillons d'oxyhydroxydes de fer naturels.

5.1.2 Exemple de mesure de N_s pour un échantillon

d'oxyhydroxyde de fer naturel

Une fois que l'échantillon d'oxyhydroxyde de fer marqué au tritium a été séché, il est plongé dans un volume connu de H_2O , pour lui permettre d'échanger ses atomes de tritium. Des aliquotes d'eau sont prélevées à différents temps de contact et l'activité du tritium est déterminée pour chacune.

La Figure 5.2 montre un exemple de courbe de l'activité (A_t), en fonction du temps de contact, pour un échantillon naturel d'oxyhydroxyde de fer du lac Clearwater (CL-05). Tel qu'indiqué sur cette Figure, l'activité est extrapolée

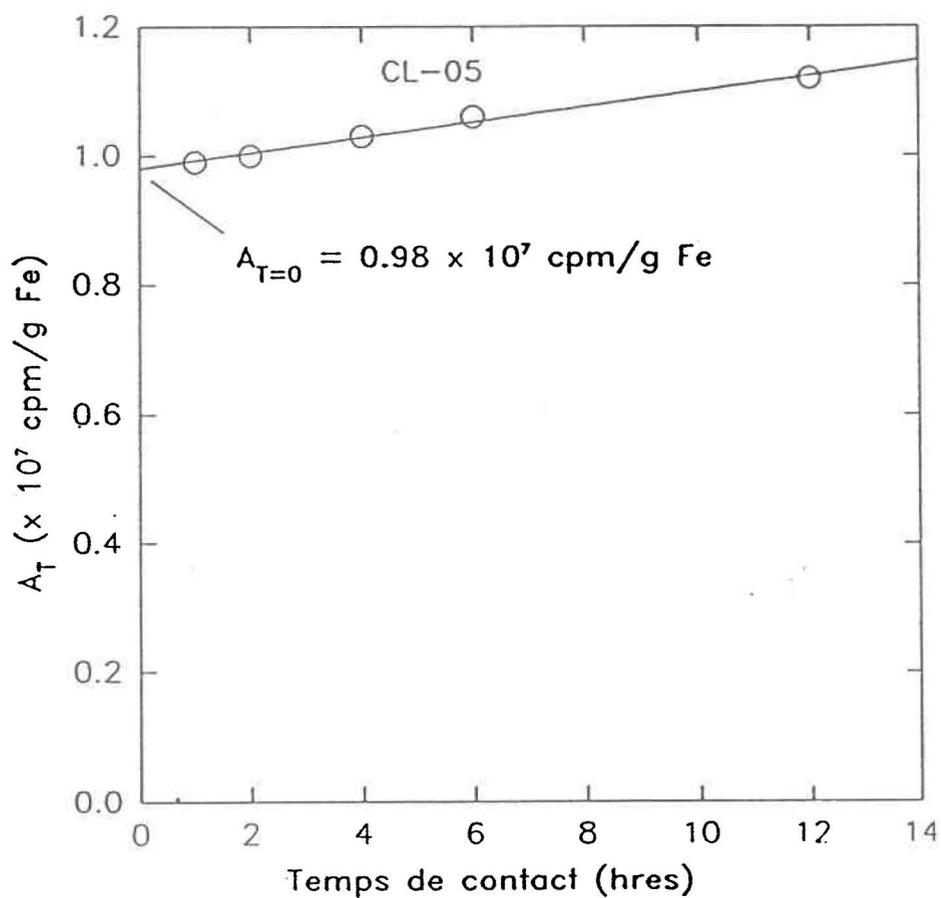


Figure 5.2: Graphique de l'activité (cpm/g Fe) de l'eau en contact avec un échantillon d'oxyhydroxyde de fer marqué au tritium en fonction du temps de contact. Échantillon du lac Clearwater (station CL-05).

à $t = 0$, pour permettre le calcul de N_s , avec l'équation 3.1.

Tous les échantillons naturels se présentant sous forme de dépôts sur une plaquette, nous avons donc vérifié l'effet du Teflon sur l'activité enregistrée. La Figure 5.3 montre que l'activité du Teflon seul est généralement négligeable par rapport à celle de l'échantillon d'oxyhydroxyde naturel déposé sur du Teflon. Cependant, une correction a été effectuée pour les échantillons à très faible dépôt de fer (donc à faible activité), pour prendre en compte la contribution du Teflon. La correction a été faite lorsque le rapport $A_{t=0} \text{ Teflon} / A_{t=0} \text{ échantillon} \geq 5\%$.

5.1.3 Valeurs de N_s pour les oxyhydroxydes de fer naturels

Le tableau 5.2 donne les valeurs moyennes de N_s (pour un séchage de 24 heures) et les écart-types, des oxyhydroxydes de fer naturels déposés sur des plaquettes de Teflon, ayant séjourné 3 et 12 mois dans les sédiments des lacs étudiés. Les valeurs individuelles de N_s ont toutes été obtenues de la façon illustrée à la Figure 5.2.

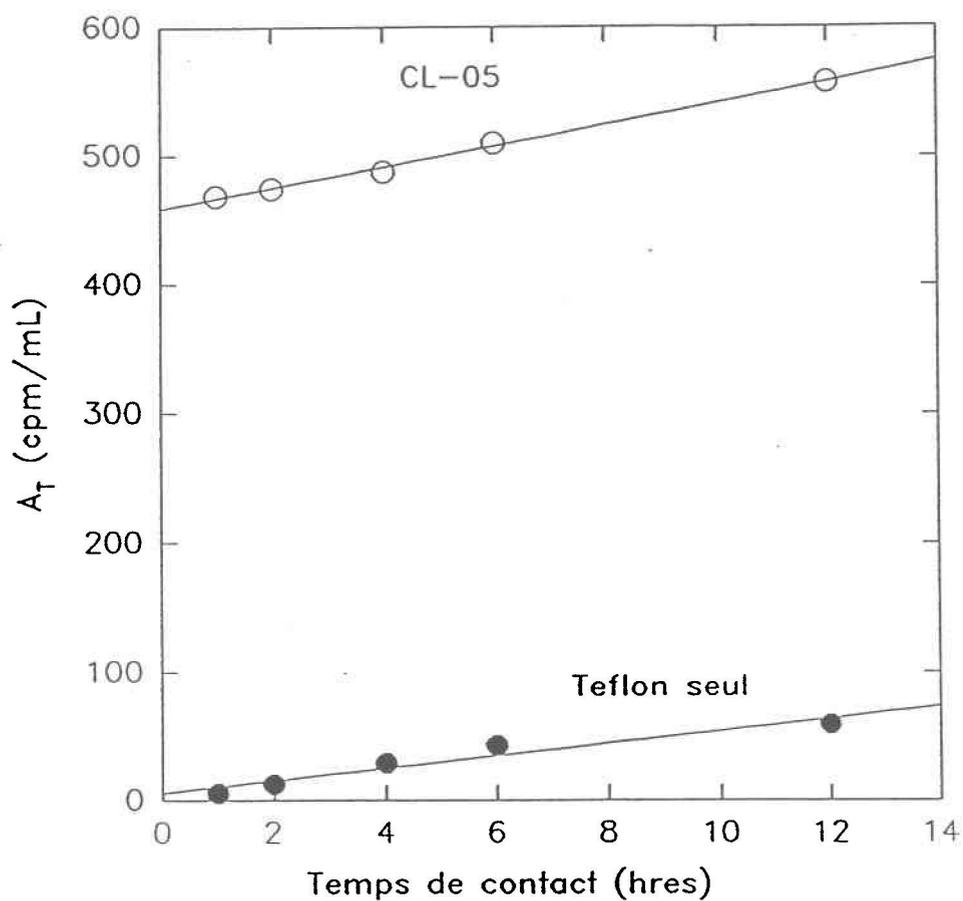


Figure 5.3: Graphique de l'activité (cpm/ml) d'un échantillon naturel du lac Clearwater (CL-05) et du téflon seul vs le temps de contact. La surface des plaquettes de téflon était identique dans les deux cas.

Tableau 5.2: Valeurs moyennes de N_s ($n = 3$) et écart-types pour les oxyhydroxydes de fer naturels déposés sur des plaquettes de Teflon ayant séjourné 3 et 12 mois dans les sédiments des lacs étudiés. Quelques valeurs pour des oxydes de fer synthétiques sont présentées à titre comparatif.

site	N_s (10^{-3} mole/g Fe) ^a	
	3 mois (1990) ^b	12 mois (1990) ^b
CL-05	6.34 ± 0.55	4.17 ± 0.39
WA-02	2.61 ± 0.78	3.43 ± 1.07
SI-02	8.19 ± 0.30	3.13 ± 0.29
MC-03	2.21 ± 0.44	n.m. ^c
BY-01	2.57 ± 0.04	2.30 ± 0.15
BW-02	4.10 ± 0.56	3.33 ± 0.55
GF-01	3.32 ± 0.29	1.72 ± 0.46
TA-01	7.56 ± 1.03	5.16 ± 1.30
lépidocrocite	3.66-4.13	Sung et Morgan (1981)
goethite	1.61	Balistrieri et Murray (1981)
Fe ₂ O ₃ · H ₂ O am	31.34	Davis et Leckie (1978)
hématite	0.28	Hsi et Langmuir (1985)

^a:valeurs de N_s obtenues après 24 heures de pompage.

^b:temps de séjour des plaquettes de Teflon dans les sédiments et année de prélèvement entre parenthèses

^c:n.m. signifie non mesuré

A titre comparatif, quelques valeurs pour des oxydes de fer synthétiques, sont présentées dans le même tableau.

D'après le tableau 5.2, les oxyhydroxydes de fer naturels montrent une concentration moyenne de sites (N_s) inférieure à 10×10^{-3} mole/g Fe, soit des valeurs relativement faibles par rapport à celles des phases amorphes synthétiques. L'écart-type associé aux valeurs moyennes est généralement plus élevé que celui associé aux valeurs elles-mêmes (voir tableau 5.1), indiquant possiblement une grande variation à l'intérieur des groupes d'échantillons de même origine.

De façon plus détaillée, les valeurs moyennes de N_s des oxyhydroxydes de fer recueillis après 3 mois, varient de 2.21 à 8.19×10^{-3} mole/g Fe, alors que celles des échantillons recueillis après 12 mois, se situent entre 1.72 et 5.16×10^{-3} mole/g Fe. Pour chaque station, les valeurs de N_s ne sont toutefois pas significativement différentes entre les deux temps de séjour dans les sédiments ($0.08 \leq p \leq 0.38$; test de Mann-Whitney, intervalle de confiance de 95%).

Le même test statistique indique aussi que les valeurs de N_s des oxyhydroxydes de fer naturels diffèrent de celle de

la goethite synthétique (déterminée par différents auteurs) ($p = 0.028$), à l'exception des échantillons des lacs McFarlane et Gullfeather ($0.19 \leq p \leq 0.51$). De plus, les valeurs de N_s des échantillons naturels des sites WA-02, SI-02, MC-03, BW-02 et GF-01 ne sont pas différentes de celle de la lépidocrocite synthétique (valeur déterminée par Sung et Morgan, 1981) ($0.06 \leq p \leq 0.89$; test de Mann-Whitney).

La comparaison des valeurs inter-sites (avec un test Mann-Whitney pour chaque paire de stations) est indiquée au tableau A (en annexe).

5.2 Titrage acide-base des oxyhydroxydes de fer

Les titrages acide-base sont les procédures opérationnelles qui permettent d'estimer les valeurs de pH_{zpc} et de K_a^{int} des oxyhydroxydes de fer naturels. Avant d'adopter la procédure mentionnée à la section 3.3.2, plusieurs vérifications ont été effectuées, afin de vérifier la validité des déterminations des valeurs de pH_{zpc} et des K_a^{int} .

5.2.1 Vérification de l'effet de concentration de la suspension

Tel que mentionné à la section 3.3.2, la méthode de titrage suggérée par Parks et DeBruyn (1962) a été miniaturisée, afin de l'adapter à la petite quantité d'échantillon d'oxyhydroxydes de fer naturels. Malgré la diminution de volume, les concentrations d'oxyhydroxydes de fer naturels à titrer étaient faibles, car la quantité recueillie sur les collecteurs était petite. Parce que les concentrations obtenues pour les échantillons étaient inférieures à celles habituellement utilisées (≈ 6 g /l; Sigg, 1979), nous avons vérifié l'effet de la concentration de suspension sur la détermination du pH_{zpc} et des K_a^{int} . Pour ce faire, nous avons titré diverses concentrations de goethite synthétique et nous avons déterminé le pH de charge nulle et les constantes d'acidité intrinsèques, selon les méthodes décrites aux sections 3.3.2 et 3.3.3.

Le tableau 5.3 montre que les valeurs de pH_{zpc} et de $\text{p}K_{a1}^{\text{int}}$ et $\text{p}K_{a2}^{\text{int}}$ varient très peu avec la concentration de suspension utilisée, du moins entre 3 et 160 mg Fe/l. Lors des titrages d'oxyhydroxydes de fer naturels, les

Tableau 5.3 : Vérification de l'effet de concentration de la suspension sur la détermination du pH_{zpc} et des K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int} de la goethite.

concentration (mg Fe/l)	pH_{zpc}	pK_{a1}^{int}	pK_{a2}^{int}
159.10	7.70	6.07	9.61
31.80	7.50	6.15	9.17
15.90	7.54	6.36	9.10
9.54	7.56	6.12	9.22
3.18	7.58	6.40	9.29
littérature	7.55 ± 0.15^a	6.40^b	9.25^b

^a: Atkinson *et al.* (1967)

^b: Sigg (1979)

Tableau 5.4: Vérification de l'effet de l'état de dispersion de l'oxyhydroxyde de fer (lépidocrocite) sur le pH_{zpc}

lépidocrocite	pH_{zpc}
en suspension	6.96^a
déposée sur Teflon	6.86^a

^a: valeur moyenne pour $n = 2$

concentrations variaient entre 5 et 200 mg Fe/l. Enfin, notons ici que les valeurs obtenues pour différentes concentrations de goethite sont semblables à celles mentionnées dans la littérature (tableau 5.3).

5.2.2 Vérification de l'effet de l'état de dispersion de l'oxyhydroxyde de fer

Les échantillons d'oxyhydroxydes de fer naturels sont déposés sur des collecteurs de Teflon et non pas dispersés dans une solution lors du titrage. Nous avons donc comparé les mesures du pH_{zpc} de la lépidocrocite synthétique en suspension et déposée sur un collecteur, afin de vérifier l'effet de la dispersion du solide. Le tableau 5.4 ne montre pas d'effet sur la valeur de pH_{zpc} de la lépidocrocite.

5.2.3 Vérification de l'effet du Teflon et de l'électrolyte

Les oxyhydroxydes de fer étant déposés sur le Teflon et titrés avec ce dernier dans une solution d'électrolyte, nous avons vérifié si le Teflon et les impuretés dans l'électrolyte consommaient des ions H^+ ou OH^- pendant le

titrage. Pour ce faire, nous avons titré une solution d'électrolyte seul et une autre de l'électrolyte + Teflon.

La Figure 5.4 montre que l'électrolyte seul (NaClO_4 0.01N) et le Teflon dans le même électrolyte se comportent de la même façon pendant le titrage. De plus, en comparant le pH lu au pH attendu d'après l'ajout d'acide, on constate qu'ils consomment des quantités négligeables de H^+ ou de OH^- . A titre comparatif, une courbe de titrage d'un échantillon naturel d'oxyhydroxyde de fer déposé sur le Teflon est présenté à la Figure 5.4; cette dernière indique en fait, que l'échantillon d'oxyhydroxyde de fer consomme des protons et des ions OH^- .

Cette vérification nous permet de négliger les termes [X] et [Y] de l'équation d'électroneutralité (équation 3.2).

5.2.4 Vérification de la contribution de la dissolution des oxyhydroxydes de fer

D'après l'équation 1.2 et celles concernant la formation d'hydroxo-complexes de fer (III) mentionnées au tableau 1.2, la dissolution des oxyhydroxydes de fer peut consommer des H^+ et des OH^- . La solubilité des oxydes de

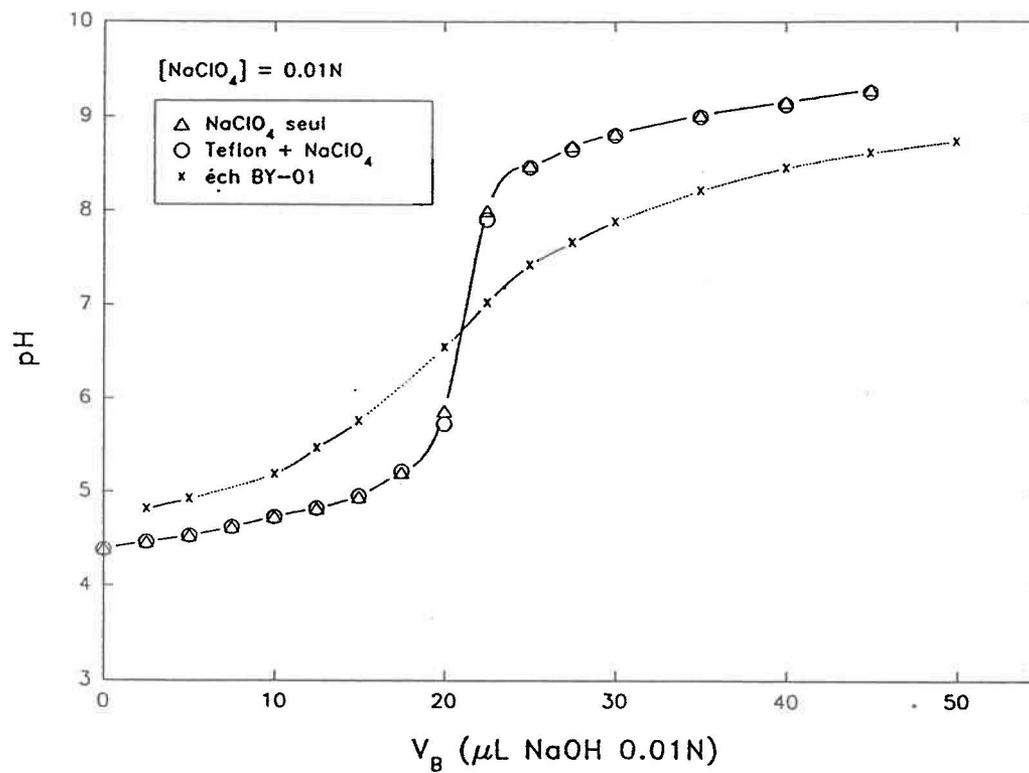


Figure 5.4: Comparaison des courbes de titrage de l'électrolyte (NaClO₄ 0.01N) seul, du collecteur de Teflon dans l'électrolyte et d'un échantillon naturel du lac Brady (BY-01) déposé sur le Teflon.

fer est toutefois faible dans la gamme de pH 4.50 à 9.00, i.e. celle utilisée pour le titrage des oxyhydroxydes de fer naturels. A pH de 4.5, les concentrations maximum des espèces $[\text{FeOH}^{2+}]$ et $[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]$ sont respectivement de $10^{-8.5}$ et $10^{-7.1}$ moles/l, alors que celle de $[\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$ à pH de 9.0, est de $10^{-9.5}$ moles/l. Ces trois termes ont donc été négligés dans l'équation 3.2, car ils sont inférieurs à la charge calculée à ces pH ($Q \geq 10^{-5}$ moles/l).

5.2.5 Vérification de l'effet de CO_2

Même si le système est barbotté en continu avec de l'azote, du CO_2 peut y pénétrer pendant le titrage, créant ainsi une hystérèse dans la courbe de titrage. Un tel effet a été observé par Yates (1975) et Davis (1977), lors du titrage d'oxyhydroxydes de fer amorphes synthétiques dans des systèmes non purgés adéquatement. Dans notre cas, ce problème était à peu près inexistant, puisque la concentration d'acide nécessaire pour retourner au pH de départ (pH \approx 4.50) était presque toujours identique à celle de la base ajoutée. Les termes $[\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{HCO}_3^-]$ dans l'équation 3.2 ont donc été négligés.

5.2.6 Exemple de courbes de titrage d'un échantillon d'oxyhydroxyde de fer naturel

La Figure 5.5a montre un exemple de courbes de titrage (pH vs V_B) pour un échantillon naturel du lac Tantaré (TA-01), à deux forces ioniques différentes (0.1 et 0.01N). La Figure 5.5b montre la transformation des courbes de titrage du même échantillon, sous la forme d'une courbe de pH vs la charge de surface (Q). La transformation des données a été effectuée avec l'équation 3.5.

En principe, seules les réactions amphotériques sont responsables de la charge à la surface, mais comme il est impossible d'affirmer que la charge calculée est le résultat de l'adsorption de H^+ et de OH^- seulement (les ions de l'électrolyte peuvent contribuer à la charge de surface), le pH_{zpc} est généralement donné par l'intersection d'au moins deux courbes de titrage correspondant à des forces ioniques différentes (Huang, 1981). Pour la détermination du pH_{zpc} des oxyhydroxydes de fer naturels, nous avons utilisé cette procédure.

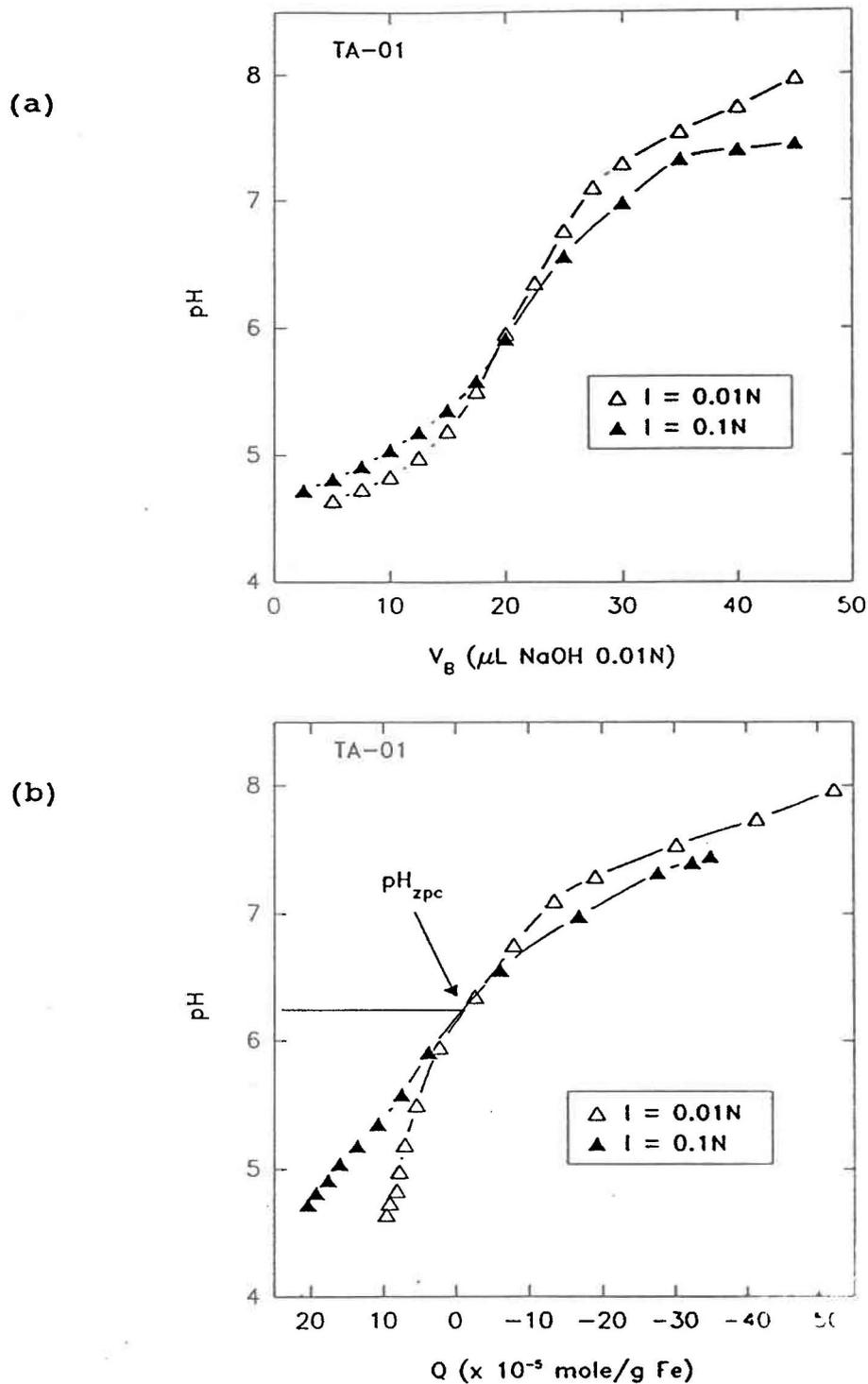


Figure 5.5: Courbes de titrage d'un échantillon naturel du lac Tantaré (TA-01) (a) et graphique de la concentration de charge (Q) vs pH du même échantillon, à $I = 0.01$ et 0.1N (b).

5.2.7 Valeurs de pH de charge nulle (pH_{zpc}) pour les oxyhydroxydes de fer naturels

Le tableau 5.5 donne les valeurs moyennes de pH_{zpc} et les écart-types obtenus pour toutes les stations et tous les temps de séjour des plaquettes dans les sédiments. Les valeurs individuelles de pH_{zpc} ont été déterminées de la façon indiquée à la Figure 5.5b, soit en utilisant le pH correspondant à l'intersection des deux courbes de titrage (pour $I = 0.01\text{N}$ et 0.1N). Entre 2 et 6 échantillons ont servi à établir les valeurs moyennes. La faible quantité d'oxyhydroxydes de fer déposée sur les collecteurs a limité dans certains cas (ex: plaquettes recueillies après 9 mois en 1989) l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons, d'où $n = 2$. A titre comparatif, les valeurs de pH_{zpc} de quelques oxyhydroxydes de fer synthétiques sont aussi présentées au tableau 5.5.

De façon générale, le pH_{zpc} moyen des oxyhydroxydes de fer naturels est inférieur à celui des oxydes de fer synthétiques ; les valeurs moyennes obtenues par titrage, pour les phases naturelles, sont inférieures à 7.00, elles se situent entre 4.83 et 6.78 pour les 8 lacs étudiés, avec un écart-type variant de 0.03 à 0.40.

Tableau 5.5: pH_{zpc} moyen et écart-type des oxyhydroxydes de fer naturels pour divers sites et pour divers temps de séjour des plaquettes de Teflon dans les sédiments. Quelques valeurs pour des oxydes de fer synthétiques, sont présentées à titre comparatif.

site	pH_{zpc} moyen			
	3 mois (1989) ^a	3 mois (1990) ^a	9 mois (1989) ^a	12 mois (1990) ^a
CL-05	5.27 ± 0.15 (n = 4)	5.33 ± 0.12 (n = 3)	5.05 ± 0.07 (n = 2)	4.83 ± 0.13 (n = 3)
WA-02	5.19 ± 0.11 (n = 4)	5.52 ± 0.24 (n = 3)	5.20 ± 0.40 (n = 2)	4.98 ± 0.03 (n = 3)
SI-02	5.55 ± 0.13 (n = 4)	5.70 ± 0.15 (n = 3)	4.98 ± 0.11 (n = 2)	5.02 ± 0.08 (n = 3)
MC-03	5.35 ± 0.49 (n = 2)	6.78 ± 0.10 (n = 3)	5.90 ± 0.07 (n = 2)	n.m. ^b
BY-01	6.37 ± 0.07 (n = 3)	6.50 ± 0.05 (n = 3)	5.53 ± 0.04 (n = 2)	6.15 ± 0.17 (n = 3)
BW-02	5.92 ± 0.14 (n = 3)	6.18 ± 0.32 (n = 3)	5.55 ± 0.07 (n = 2)	5.95 ± 0.20 (n = 3)
GF-01	6.53 ± 0.20 (n = 3)	6.13 ± 0.10 (n = 3)	5.45 ± 0.07 (n = 2)	5.50 ± 0.10 (n = 3)
TA-01	6.58 ± 0.30 (n = 6)	6.28 ± 0.13 (n = 3)	n.m.	6.32 ± 0.10 (n = 3)
goethite	7.60 ± 0.10 7.55 ± 0.15	(n = 6) ce travail Atkinson <i>et al.</i> , (1967)		
lépidocrocite	6.95 ± 0.06 6.90	(n = 5) ce travail Sung et Morgan (1981)		
amorphe dérivé de Fe(III)	8.09 ± 0.01 7.90	(n = 3) ce travail Davis et Leckie (1978)		

^a: temps de séjour des plaquettes de Teflon dans les sédiments et année de prélèvement entre parenthèses

^b: n.m. signifie non mesuré

Pour un site donné, les valeurs moyennes de pH_{zpc} calculées pour différents temps de séjour des plaquettes de Teflon dans les sédiments ne sont pas différentes l'une de l'autre ($0.06 < p < 0.99$; test de Mann-Whitney; intervalle de confiance de 95%). Cependant, le même test indique que les valeurs moyennes de pH_{zpc} des oxyhydroxydes de fer naturels diffèrent de façon hautement (i.e. $p \leq 0.01$) et très hautement significative (i.e. $p \leq 0.001$) de celles des oxyhydroxydes de fer synthétiques, comme la goethite ($0.0002 \leq p \leq 0.001$), la lépidocrocite ($0.001 \leq p \leq 0.02$) et les formes amorphes dérivées de Fe(III) ($0.0008 \leq p \leq 0.04$). Cette différence est possiblement reliée à la pureté des oxyhydroxydes de fer synthétiques, lesquels contiennent peu d'anions ou cations (adsorbés) pouvant affecter le pH de charge nulle (Dzombak et Morel, 1990), comparativement aux oxyhydroxydes de fer naturels.

Quant à la comparaison des valeurs de pH_{zpc} inter-sites, le test de Mann-Whitney (effectué pour chaque paire de stations, voir tableau B en annexe) montre que les oxyhydroxydes de fer naturels se divisent en 2 groupes distincts. Les échantillons provenant des sites SI-02, WA-02 et CL-05 forment un groupe, dont le pH_{zpc} diffère de façon très hautement significative de celui du groupe

composé des stations GF-01, BY-01, BW-02 et TA-01. Les oxyhydroxydes de fer du lac McFarlane (MC-03) montrent un pH_{zpc} similaire à celui des deux groupes (voir tableau C).

5.2.8 Valeurs de K_a^{int} pour les oxyhydroxydes de fer naturels

Les valeurs de K_a^{app} des oxyhydroxydes de fer naturels ont été déterminées avec les équations 3.10 et 3.13, en utilisant les valeurs moyennes de N_s apparaissant au tableau 5.2 et les valeurs de charge (Q) calculées avec l'équation 3.5. Les valeurs de $\text{p}K_a^{\text{app}}$ ont été tracées en fonction de Q et les valeurs de $\text{p}K_{a1}^{\text{int}}$ et $\text{p}K_{a2}^{\text{int}}$ ont été obtenues par extrapolation à $Q = 0$, des parties linéaires des courbes $\text{p}K_a^{\text{app}}$ vs Q , tel que l'indique la Figure 5.6, pour un échantillon naturel du lac Gullfeather (GF-01). Les points près de la concentration de charge (Q) nulle s'écartent en général de la linéarité et ils n'ont pas été considérés. Leur écart de la linéarité s'explique par le fait que les hypothèses 3.8, 3.9, 3.11 et 3.12 ne tiennent plus lorsqu'on se rapproche de $Q = 0$, puisqu'alors $\{\equiv\text{Fe}-\text{OH}_2^+\}$ et $\{\equiv\text{Fe}-\text{O}^-\}$ prennent des valeurs comparables. Il faut noter ici que le calcul des $\text{p}K_a^{\text{app}}$ a été fait à partir des données des titrages déterminés à faible force ionique

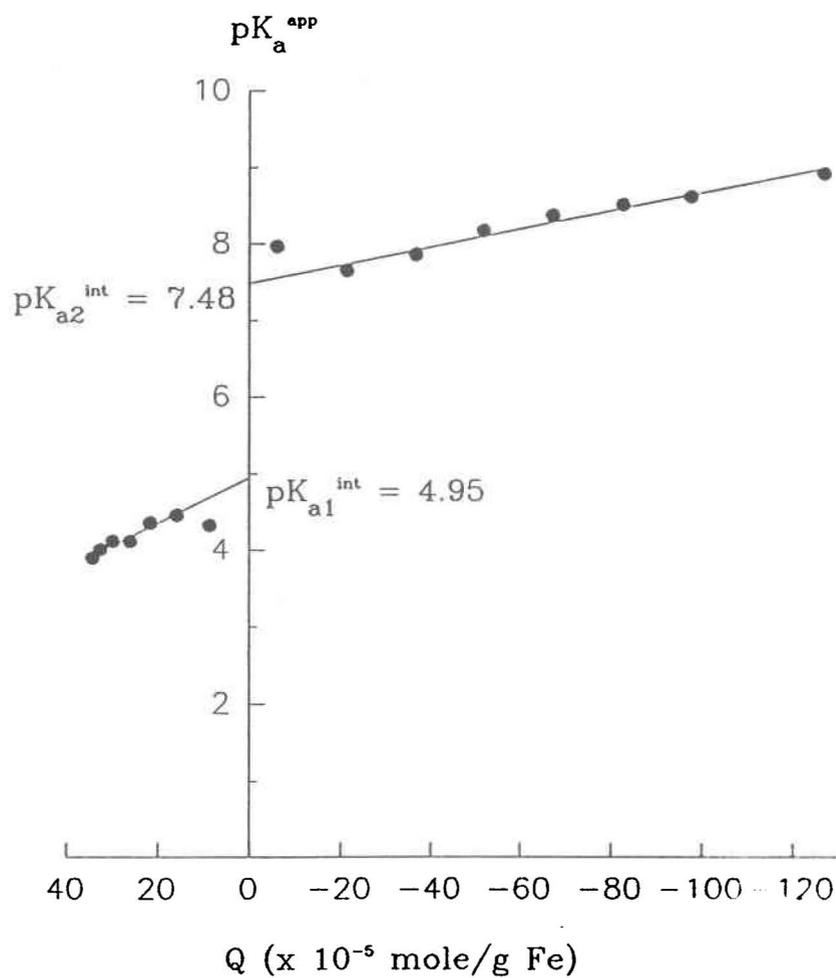


Figure 5.6: Graphique de pK_a^{app} vs Q pour un échantillon d'oxyhydroxyde de fer du lac Gullfeather (GF-01) à $I = 0.01N$.

($I = 0.01N$). La variation associée à la valeur de N_s (même si cette dernière est parfois élevée) n'engendre toutefois pas une erreur très importante sur la détermination des pK d'acidité intrinsèques (pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int}), car il s'agit d'une valeur logarithmique (voir tableau 5.6 pour un exemple).

Le tableau 5.7 donne les valeurs moyennes de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} et les écart-types obtenus pour les diverses stations et les divers temps de séjour des plaquettes de Teflon dans les sédiments. Les valeurs de pK_a^{int} de trois oxyhydroxydes de fer synthétiques obtenues avec le modèle de capacité constante, sont aussi données au tableau 5.7, pour fins d'information.

Les valeurs moyennes de pK_{a1}^{int} des oxyhydroxydes de fer naturels se situent entre 2.41 et 5.97 (avec un écart-type de 0.07 à 1.20), alors que celles de pK_{a2}^{int} varient de 6.03 à 8.94, avec un écart-type de 0.07 à 0.52.

Pour une même station, les valeurs moyennes des constantes d'acidité intrinseques calculées pour deux temps de séjour des plaquettes de Teflon dans les sédiments ne sont pas significativement différentes l'une de l'autre (pK_{a1}^{int} ,

Tableau 5.6: Effet de l'erreur associée à N_s sur le calcul de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} . (Exemple pour la station WA-02 (3 mois 1990): $N_s = 2.61 \times 10^{-3}$ moles/g Fe. Les valeurs de pK_a^{int} ont été obtenues en utilisant respectivement $N_s - \sigma$, N_s et $N_s + \sigma$).

N_s (mole/g Fe)	pK_{a1}^{int}	pK_{a2}^{int}
1.83×10^{-3}	4.82	7.90
2.61×10^{-3}	4.67	8.08
3.39×10^{-3}	4.56	8.19
	4.68 ± 0.13	8.06 ± 0.15

Tableau 5.7 : Valeurs moyennes ($n = 3$) de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} et écart-types des oxyhydroxydes de fer naturels déposés sur des plaquettes de Teflon ayant séjourné 3 et 12 mois dans les sédiments des divers lacs étudiés. Quelques valeurs pour des (oxyhydr)oxydes synthétiques sont présentées à titre comparatif.

site	3 mois (1990) ^a		12 mois (1990) ^a	
	pK_{a1}^{int}	pK_{a2}^{int}	pK_{a1}^{int}	pK_{a2}^{int}
CL-05	3.30 (± 0.41)	7.82 (± 0.34)	2.41 (± 0.25)	7.18 (± 0.07)
WA-02	4.34 (± 0.56)	7.37 (± 0.62)	3.72 (± 0.14)	6.03 (± 0.04)
SI-02	4.23 (± 0.79)	7.61 (± 0.48)	3.57 (± 0.27)	6.80 (± 0.52)
MC-03	5.90 (± 1.20)	8.00 (± 0.16)	n.m. ^b	n.m. ^b
BY-01	5.97 (± 0.12)	8.03 (± 0.29)	4.71 (± 0.49)	8.22 (± 0.33)
BW-02	4.73 (± 0.13)	8.04 (± 0.07)	4.72 (± 0.15)	7.46 (± 0.08)
GF-01	4.87 (± 0.09)	7.86 (± 0.44)	4.36 (± 0.13)	6.78 (± 0.42)
TA-01	4.19 (± 0.44)	8.94 (± 0.21)	4.63 (± 0.29)	8.45 (± 0.37)
lépidocrocite	5.65-6.40	8.13-8.32	Davies (1986)	
goethite	6.40	9.25	Sigg (1979)	
amorphe	7.29 ± 0.10	8.93 ± 0.07	Dzombak et Morel (1990)	

^a: temps de séjour des plaquettes de Teflon dans les sédiments et année de prélèvement

^b: n.m. signifie non mesure

$0.08 \leq p \leq 0.50$ et pK_{a2}^{int} , $0.08 \leq p \leq 0.99$; test de Mann-Whitney; intervalle de confiance de 95%). Pour l'ensemble des stations étudiées, la comparaison inter-sites des valeurs de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} (avec un test de Mann-Whitney pour chaque paire de stations) est indiquée au tableau C en annexe. D'après les tests statistiques, les paires de stations suivantes BW-02 et GF-01, MC-03 et BY-01, BY-01 et BW-02 et, WA-02 et SI-02 présentent des valeurs similaires de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} , alors que les stations CL-05 et TA-01 diffèrent de toutes les autres.

5.3 Impuretés associées aux oxyhydroxydes de fer naturels

Le tableau 5.8 donne les principales "impuretés" associées aux oxyhydroxydes de fer naturels, lesquelles sont présentées sous forme de rapport molaire moyen par rapport au Fe.

La comparaison des rapports molaires de chaque "impureté" entre les divers sites (effectuée avec un test de Mann-Whitney pour chaque paire de stations) est indiquée aux tableaux D à J (en annexe). Brièvement, les tests montrent que les oxyhydroxydes de fer du lac McFarlane (MC-03) diffèrent des échantillons des autres stations par leur

Tableau 5.8: "Impuretés" associées aux oxyhydroxydes de fer naturels

site	Rapports molaires moyens						
	C _{org} /Fe	SO ₄ /Fe (X100)	PO ₄ /Fe (X100)	Cl/Fe (X100)	NO ₃ /Fe (X100)	Si/Fe (X100)	Mn/Fe (X100)
CL-05	2.15 ^a (± 1.02) ^b [16] ^c	1.52 (± 1.12) [11]	n.d. ^d	1.24 (± 0.99) [11]	0.60 (± 0.45) [11]	3.19 (± 1.08) [15]	n.d.
WA-02	5.44 (± 2.16) [12]	1.80 (± 1.14) [6]	n.d.	2.45 (± 1.68) [6]	1.45 (± 0.96) [6]	5.04 (± 2.18) [12]	n.d. *
SI-02	3.98 (± 1.85) [10]	4.37 (± 1.35) [10]	0.89 (± 0.31) [10]	4.31 (± 2.21) [10]	1.04 (± 0.66) [10]	5.00 (± 1.81) [13]	n.d.
MC-03	2.73 (± 1.11) [4]	0.71 (± 0.34) [3]	9.10 (± 1.88) [3]	5.69 (1.21) [3]	1.38 (± 0.38) [3]	17.93 (± 10.25) [7]	7.08 (± 3.81) [7]
BY-01	3.12 (± 1.88) [8]	1.57 (± 1.01) [5]	n.d.	5.02 (± 3.49) [5]	1.46 (± 0.96) [5]	7.76 (± 4.59) [8]	4.53 (± 2.11) [8]
BW-02	3.59 (± 1.64) [8]	0.61 (± 0.50) [8]	1.20 (± 0.39) [8]	2.01 (± 1.72) [8]	0.89 (± 0.70) [8]	4.88 (± 3.33) [9]	3.05 (± 1.98) [9]
GF-01	4.17 (± 2.28) [15]	0.28 (± 0.19) [9]	0.60 (± 0.34) [9]	1.29 (± 1.06) [9]	0.53 (± 0.35) [9]	5.80 (± 2.83) [11]	1.50 (± 0.76) [11]
TA-01	4.02 (± 2.17) [13]	0.26 (± 0.04) [7]	n.d.	1.83 (± 1.14) [7]	1.64 (± 0.99) [7]	2.98 (± 1.40) [14]	1.29 (± 0.99) [14]

^a: rapport molaire moyen

^b: écart-type

^c: nb. d'échantillons analysés

^d: n.d. signifie non détecté

contenu en Si et PO_4 . Il en va de même pour les oxyhydroxydes de fer du lac Silver (SI-02), lesquels présentent un rapport molaire SO_4/Fe différent de celui des autres stations. Quant aux autres "impuretés" (C_{org} , Cl, NO_3 et Mn), les différences inter-stations sont moins évidentes.

5.4 Observations et mesures en microscopie électronique

Dans cette section, on présente les observations microscopiques qui ont été effectuées sur des micro-sections (≈ 50 nm d'épaisseur) d'oxyhydroxydes de fer naturels; elles comprennent la morphologie des particules, leur taille et leur composition chimique qualitative (EDS), ainsi que les analyses de diffraction des électrons. Avant de présenter ces résultats, on discute d'une expérience conçue pour vérifier l'effet du collecteur de Teflon sur la morphologie des particules.

5.4.1 Effet du collecteur de Teflon sur la morphologie des oxyhydroxydes de fer

Afin de vérifier si le dépôt sur des plaquettes de Teflon pouvait avoir un effet sur la morphologie des

oxyhydroxydes de fer, nous avons préparé deux oxyhydroxydes de fer synthétiques (lépidocrocite et ferrihydrite) dans des bechers, où étaient suspendues des plaquettes de Teflon. Des échantillons des deux solides ont été recueillis sur les collecteurs de Teflon et parmi les particules déposées au fond du becher, ayant précipité librement. Tous les échantillons ont été imprégnés et sectionnés selon la technique décrite aux sections 3.4.1.1 et 3.4.1.2.

L'observation microscopique de ces oxyhydroxydes de fer synthétiques ne montre pas d'évidence d'une influence du collecteur de Teflon sur la morphologie générale des oxyhydroxydes de fer synthétiques (voir Fig. 5.7 et 5.8). La lépidocrocite et la ferrihydrite déposées librement présentent respectivement, des aiguilles (Fig 5.7b) et des granules (Fig. 5.8b), dont la forme et la taille sont similaires à celles du même solide déposé sur le Teflon (Fig. 5.7a et 5.8a). La nature cristalline des solides a été vérifiée par diffraction-X.

Ces expériences suggèrent donc que le collecteur de Teflon agit comme un substrat plutôt passif vis-à-vis les oxydes de fer synthétiques. Il est cependant quasi impossible de



Figure 5.7: Lépidocrocite synthétique déposée sur un collecteur de Teflon (a) et précipitée librement (b). Noter la similarité entre la forme et la taille des aiguilles des 2 échantillons.

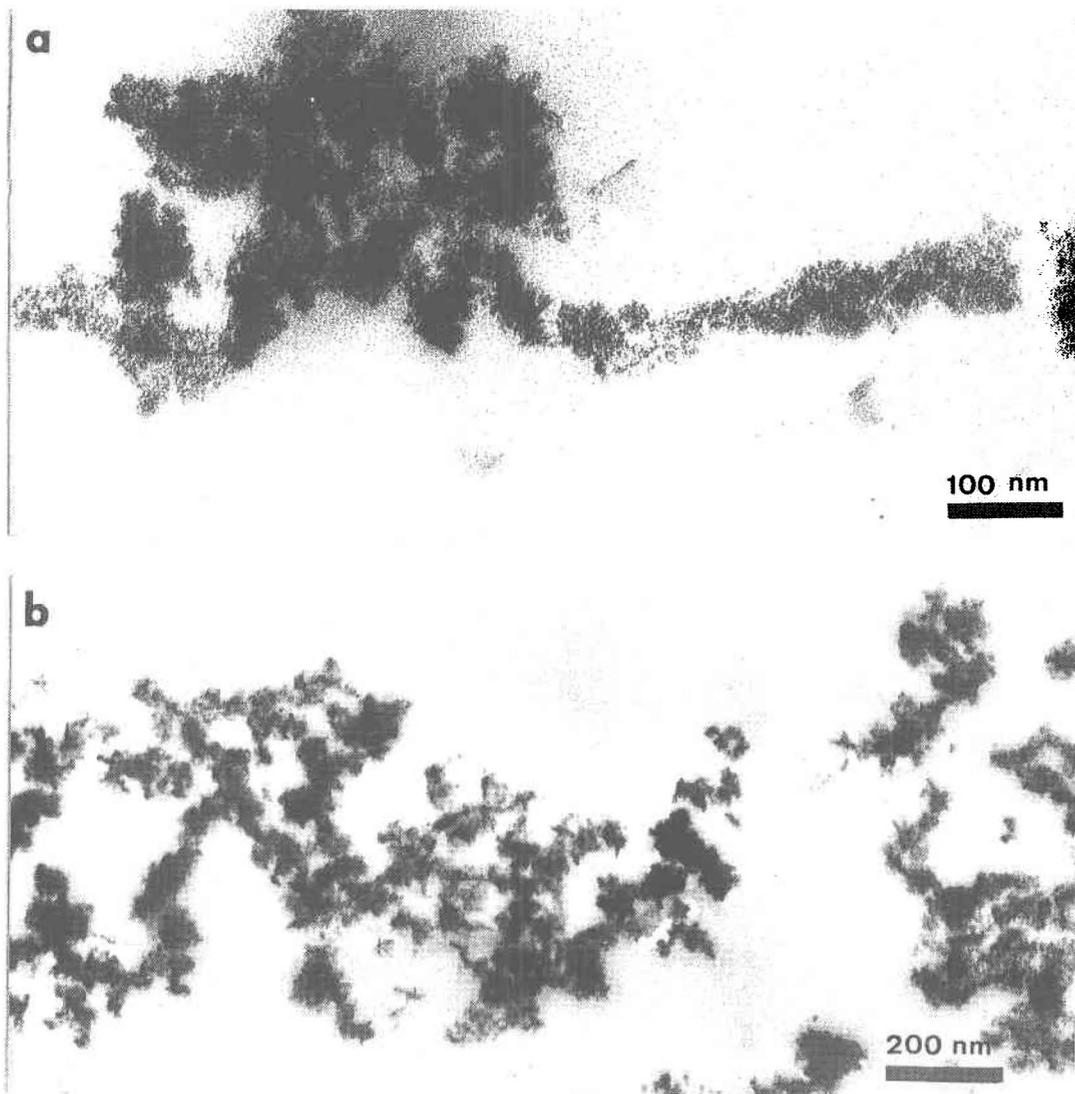


Figure 5.8: Ferrihydrite synthétique déposée sur un collecteur de Teflon (a) et précipitée librement (b). Noter que le même aspect granulaire se retrouve dans les 2 échantillons.

comparer la morphologie des oxyhydroxydes de fer diagénetiques dans les sédiments lacustres à celle des oxyhydroxydes déposés sur les collecteurs de Teflon insérés dans les mêmes sédiments, car les quantités d'oxyhydroxydes de fer présentes dans les sédiments sont minimales, donc extrêmement difficiles à repérer par microscopie électronique. Par contre, le fait que des particules de morphologie très semblable à celles qu'on recueille sur les collecteurs insérés dans les sédiments aient été observées dans la colonne d'eau, par oxydation de Fe(II) (Tipping et al., 1981;1989), suggèrent que les collecteurs de Teflon échantillonnent des particules d'oxyhydroxydes de fer semblables à celles formées par diagenèse dans les sédiments. De plus, des formes semblables (amorphe dispersé, nodules, aiguilles et filaments) ont été observées récemment sur des substrats naturels des sédiments (racines de plantes; St-Cyr, Commun. pers.).

5.4.2 Morphologie, composition et identification

cristalline de particules d'oxyhydroxydes de fer naturels

L'étude morphologique des particules d'oxyhydroxydes de fer naturels découle de l'observation d'environ 200

photographies de micro-sections d'échantillons (obtenus aux diverses stations pour différents temps de séjour des plaquettes dans les sédiments), prises avec un microscope électronique à transmission.

Le point commun de toutes ces observations est que les oxyhydroxydes de fer naturels déposés sur des plaquettes de Teflon constituent un matériel hétérogène d'un point de vue morphologique. Le dépôt global d'oxyhydroxydes de fer est composé d'un mélange de différents types de morphologie (voir Fig. 5.9); le dépôt est poreux et peu compact et son épaisseur varie entre 0.5 et 20 μ m. Les oxyhydroxydes de fer naturels se présentent essentiellement sous quatre formes différentes: des aiguilles, du matériel dense et amorphe, des filaments et des nodules. Ces différents types de morphologie sont présents en proportion variable dans les dépôts d'oxyhydroxydes de fer naturels aux différentes stations. A ces particules riches en Fe, s'ajoutent quelques microorganismes (possiblement des bactéries) et fragments d'organismes, ainsi que quelques cristaux, dont la présence est difficile à expliquer. Chaque type de particules est décrit individuellement, en faisant intervenir au besoin, les analyses EDS et les résultats de

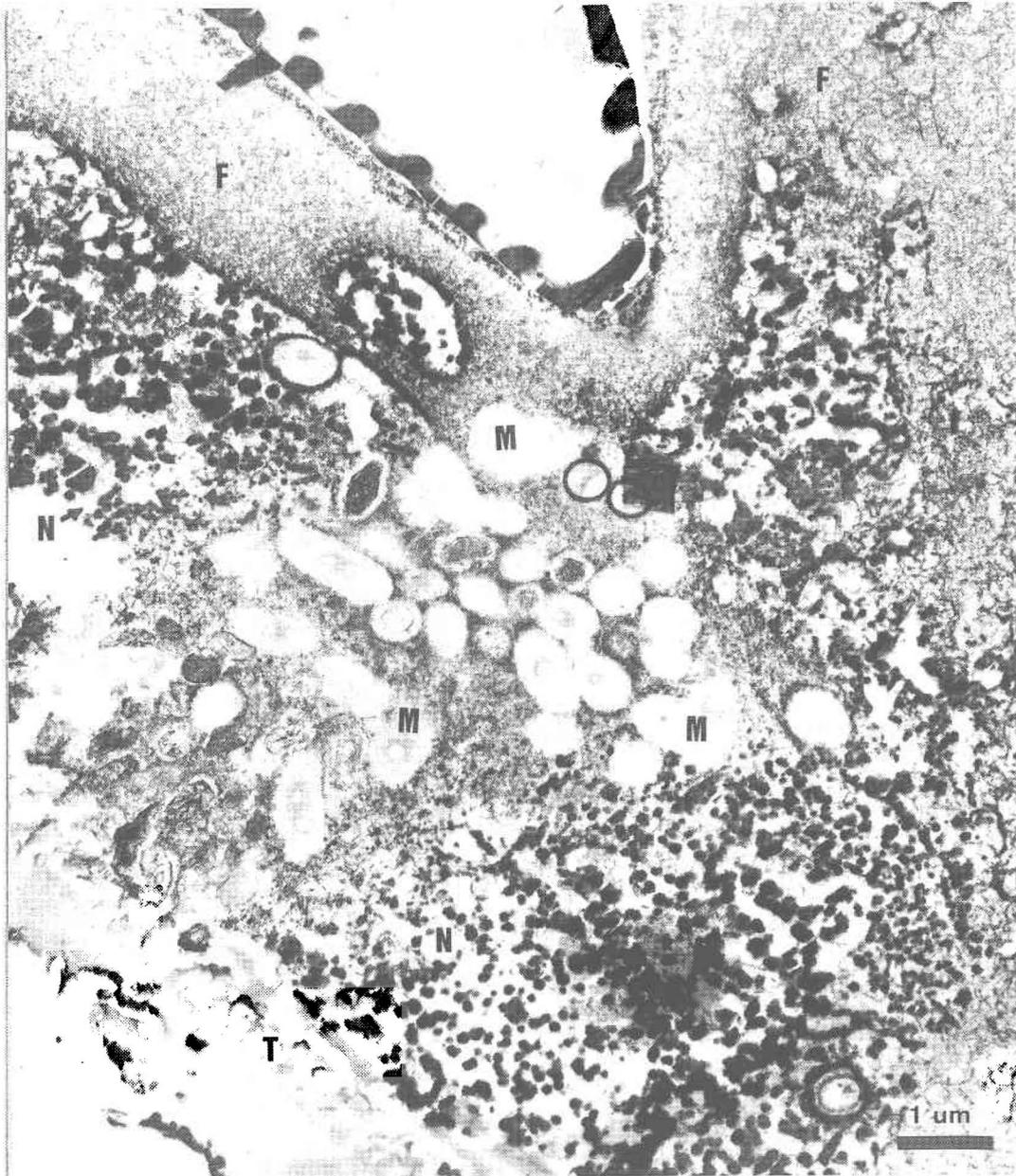


Figure 5.9: Micro-section d'un dépôt d'oxyhydroxydes de fer naturels (lac Bigwind, station BW-02) montrant l'hétérogénéité du matériel recueilli sur le collecteur de Teflon (T: indique l'ancienne surface du collecteur). Noter la présence de nodules foncés (N), de filaments (F) et de "trous", suggérant la présence de microorganismes (M).

diffraction des électrons. Un tableau récapitulatif de l'abondance relative de chaque type de morphologie est ensuite présenté pour l'ensemble des stations étudiées (voir tableau 5.9).

5.4.2.1 Aiguilles

Les aiguilles présentes dans les dépôts d'oxyhydroxydes de fer montrent un diamètre moyen de 1-5 nm et une longueur apparente d'environ 50 nm (voir Fig. 5.10). Elles sont faiblement compactées et presque toujours associées à du matériel dense et amorphe. Le temps de séjour des plaquettes dans les sédiments ne semble pas affecter la morphologie, la taille et l'abondance des aiguilles. Les aiguilles ont été observées dans presque tous les échantillons étudiés, à l'exception de ceux provenant des lacs McFarlane et Gullfeather (voir tableau 5.9). Elles sont plus abondantes dans les échantillons des lacs Brady (station BY-01) et Tantaré (station TA-01) que dans ceux des autres lacs.

Les analyses EDS ont démontré qu'elles sont principalement composées de Fe et O et de quelques éléments traces comme Si, K, Ca, Al, Na, S et Cl (voir spectre associé à la Fig.

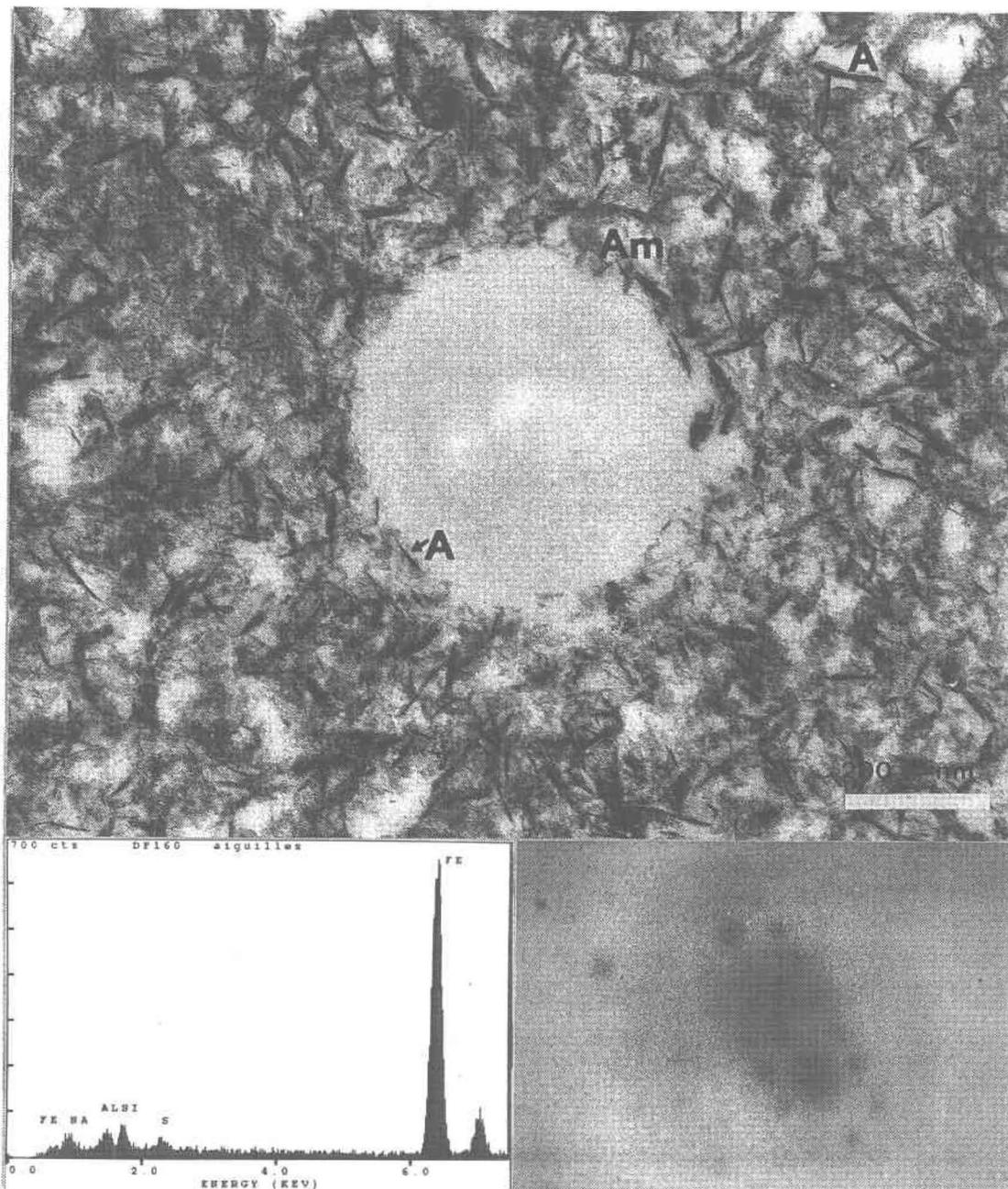


Figure 5.10: Masse de fines aiguilles (A) et de matériel amorphe (AM) présents dans un échantillon du lac Tantaré (station TA-01). Le "trou" circulaire indique possiblement l'emplacement d'un microorganisme. Le spectre EDS correspond aux aiguilles, alors que le patron de diffraction des électrons (analyse effectuée sur une seule aiguille) est caractéristique de la lépidocrocite. Le patron a été agrandi 16.9 fois.

5.10 pour un exemple). Il faut mentionner ici, que les analyses EDS n'ont pu être effectuées sur une seule aiguille, car la taille du faisceau d'électrons du microscope excède le diamètre des aiguilles. Par conséquent, les éléments traces observés peuvent provenir des autres particules analysées simultanément (p. ex. du matériel amorphe dispersé).

Des analyses par diffraction des électrons d'aiguilles individuelles d'un échantillon du lac Tantaré (station TA-01; échantillon ayant séjourné 12 mois dans les sédiments) montrent que ces aiguilles sont cristallines (voir Fig. 5.10 pour un exemple de patron). La qualité photographique des patrons de diffraction n'est peut-être pas très bonne; ceci résulte en fait de l'instabilité des fines aiguilles sous le faisceau d'électrons. Les patrons sont néanmoins assez nets pour permettre la mesure de r . Les valeurs de d_{hkl} ont été calculées à partir des valeurs de r et de la constante du microscope, avec l'équation 3.14. Les réflexions observées sont situées à 3.21, 2.69, 2.49, 1.923 et 1.496 Å et sont caractéristiques de la lépidocrocite.

5.4.2.2 Matériel dense et amorphe

Le matériel dense et amorphe ne présente pas de structures ou textures particulières à fort grossissement. Il se retrouve principalement entre les aiguilles et filaments (voir Fig. 5.10 pour un exemple), mais peut former, par endroit, la majorité du dépôt (ex: station SI-02, voir tableau 5.9). Dans certains échantillons, il se retrouve aussi à la base (accolé à la surface de Teflon) du dépôt d'oxyhydroxydes de fer (voir Fig. 5.12). Le matériel amorphe a été observé dans tous les échantillons (voir tableau 5.9). Les analyses EDS ont démontré qu'il s'agissait de matériel riche en Fe et O, contenant parfois des éléments traces comme Si, K, Ca, Al, Na, S et Cl.

L'absence de structures semble caractéristique de matériel diagénétique peu ou pas ordonné; des conditions non propices au développement de matériel cristallin, comme la présence d'impuretés (C_{org} , Si) dans le milieu et/ou un taux d'oxydation rapide de Fe(II), peuvent être à l'origine de la nature amorphe de l'oxyhydroxyde de fer (Schwertmann, 1985).

5.4.2.3 Filaments

Les filaments observés dans plusieurs échantillons (voir Fig. 5.11 pour un exemple) sont généralement très délicats (diam. \approx 1-5 nm) et de longueur variable (\approx 100-500 nm). Dans certains échantillons, les filaments sont parfois plus grossiers (diam. \approx 10-20 nm) et ressemblent à la limite, à des petits nodules allongés (voir Fig. 5.11, tout près des "trous"). Ils forment très souvent des masses de matériel enchevêtré. Les filaments sont riches en Fe et O (voir spectre EDS associé à la Fig. 5.11, pour un exemple) et contiennent généralement du Si, K, Na et Cl en trace. Tout comme pour les aiguilles, les pics enregistrés peuvent provenir en partie du matériel environnant, car les analyses EDS n'ont pas été faites sur un seul filament, à cause de leur taille. Les filaments se retrouvent en abondance dans les échantillons des lacs Bigwind (BW-02) et Gullfeather (station GF-01) et en plus faible proportion dans ceux des lacs Wavy (station WA-02) et McFarlane (MC-03) (voir tableau 5.9). Ils ne sont pas observés dans les dépôts d'oxyhydroxydes de fer des lacs Clearwater (station CL-05), Silver (station SI-02), Brady (station BY-01) et Tantaré (station TA-01). La composition cristalline des filaments demeure inconnue, car il n'y a pas eu d'analyses de diffraction des électrons.

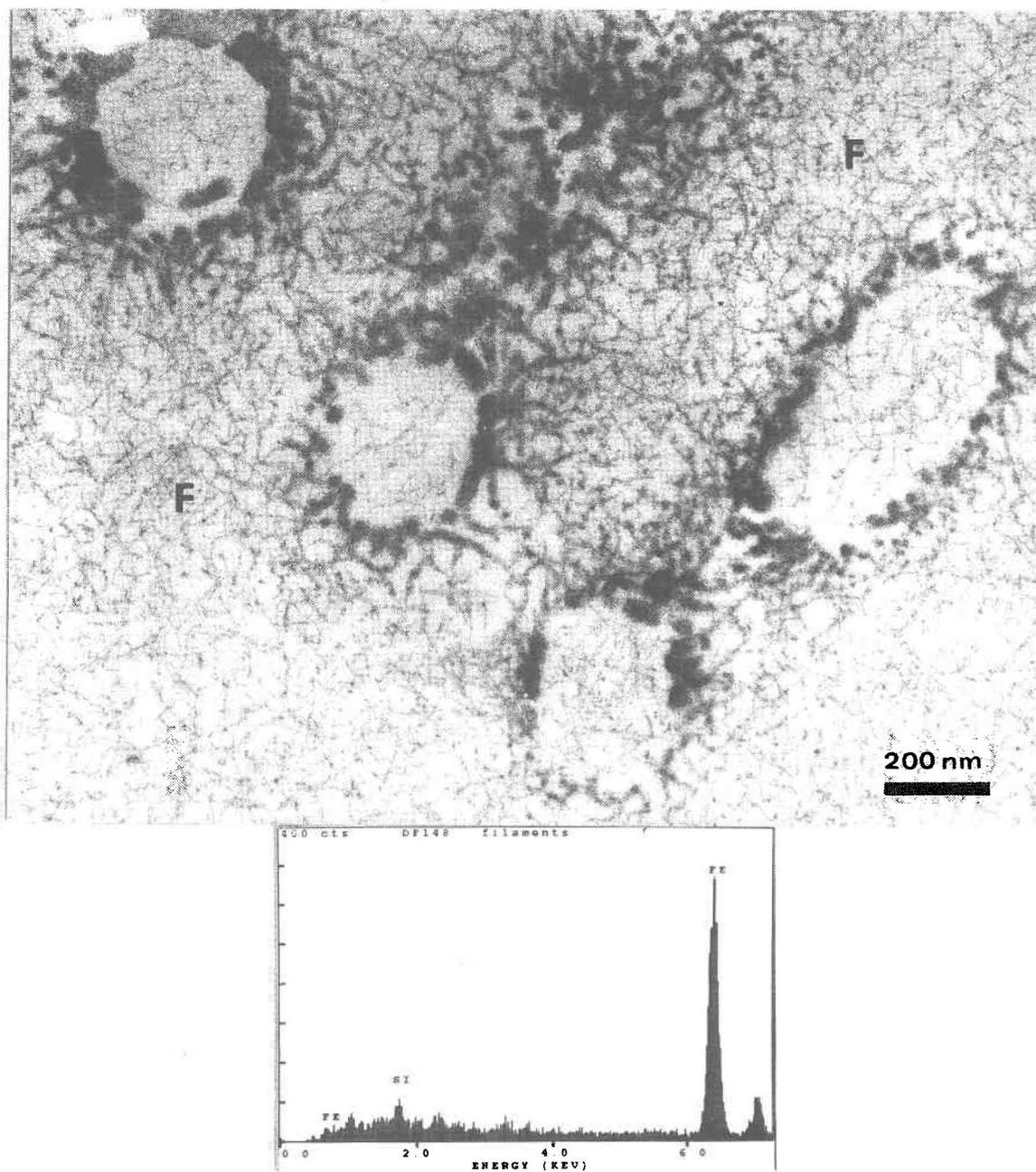


Figure 5.11: Masse de fins filaments (F) riches en Fe (voir spectre EDS) présents dans un échantillon du lac Gullfeather (station GF-01).

La morphologie particulière de ces oxyhydroxydes de fer naturels semble être dictée par un substrat sous-jacent, comme des polymères extracellulaires. En milieu naturel, certains microorganismes (bactéries) produisent une grande variété de polymères extracellulaires (généralement chargés négativement), sans arrangement particulier (Ghiorse, 1984). L'association oxyde de fer - polymères extracellulaires est connue (cf. Ferris et al., 1989; Ghiorse et Hirsch, 1979), mais le mécanisme par lequel les oxydes de fer s'associent aux polymères (extracellulaires ou de surface) est encore sous étude (Beveridge, 1989). D'après Ghiorse (1984), l'attraction électrostatique entre les polymères chargés négativement et les formes colloïdales de fer, possiblement chargés positivement, serait le mécanisme le plus plausible. Les filaments observés dans les échantillons naturels pourraient donc être des polymères organiques recouverts d'oxyhydroxydes de fer; le rôle joué par les substrats serait passif, d'après Ghiorse (1984). Ceci pourrait expliquer les quantités importantes de C_{org} associées aux oxyhydroxydes de fer naturels (tableau 5.8).

5.4.2.4 Nodules

Les nodules sont des composants mineurs des dépôts d'oxyhydroxydes de fer naturels, à l'exception des échantillons du lac McFarlane (station MC-03), où ils sont très abondants (voir tableau 5.9). Ils montrent une taille variable (diam: 50 à 500 nm) et se présentent généralement sous forme sphérique ou légèrement allongée (voir Fig. 5.12). Pour l'ensemble des échantillons, les nodules montrent une distribution hétérogène dans le dépôt. Quant à la composition chimique, l'analyse EDS (mode ponctuel) montre que les nodules sont riches en Fe et O et qu'ils contiennent quelques impuretés, telles Si, K, Ca, Na, Al, S, P et Cl. Le Si, S, K et Ca (faible intensité de pic) sont présents dans toutes les analyses, peu importe l'origine de l'échantillon. Les phosphates (P) semblent limités aux échantillons du lac McFarlane (station MC-03), alors que l'aluminium (Al) se retrouve dans les nodules des lacs Tantaré et Bigwind. D'après Tipping et al. (1989), la présence d'impuretés associées aux nodules pourrait être le résultat de processus d'adsorption pendant la précipitation des oxydes de fer. Le Na et le Cl proviennent possiblement des chlorures ferriques associés aux oxyhydroxydes de fer (voir section 5.4.2.6.).

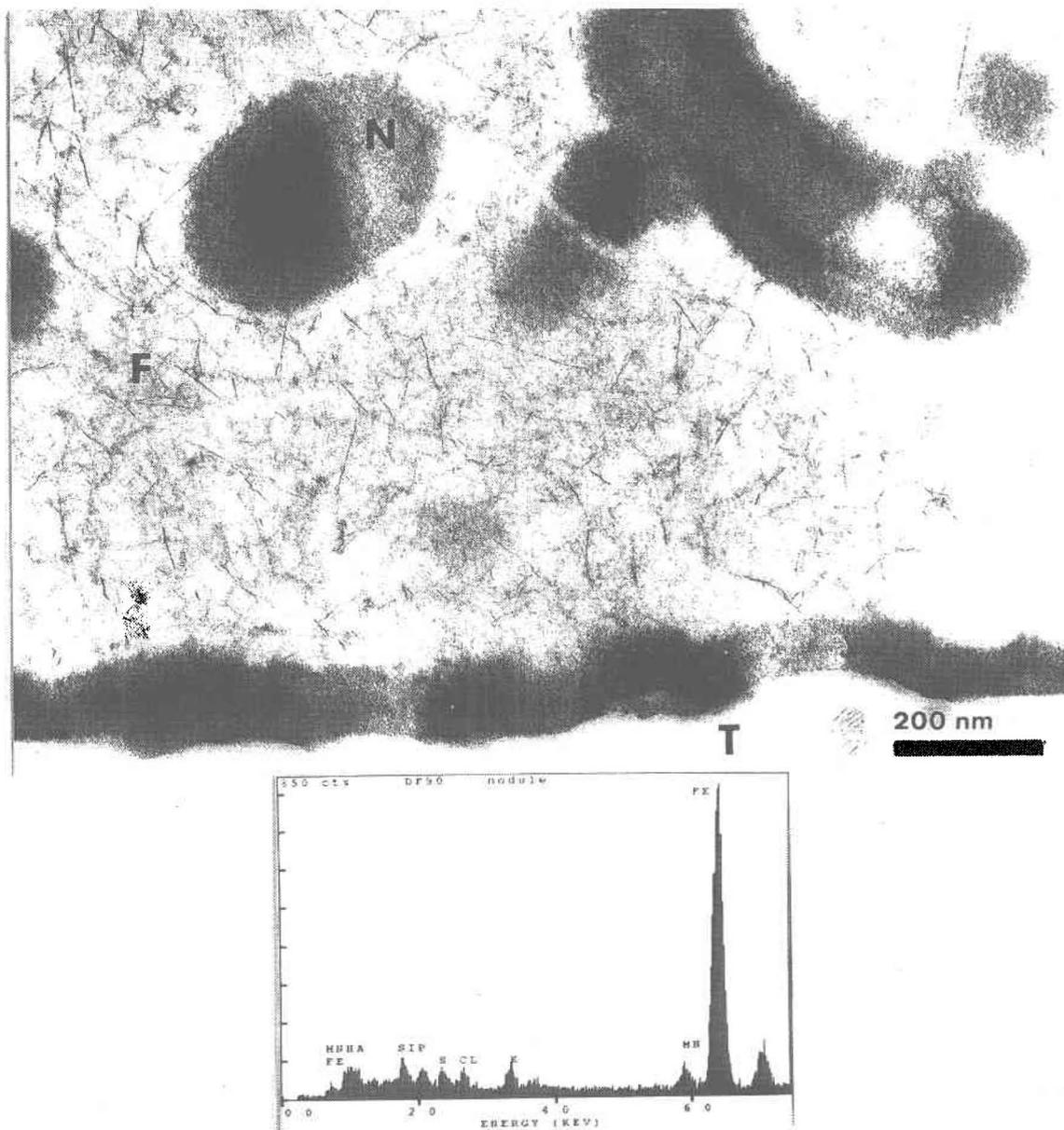


Figure 5.12: Dépôt d'oxyhydroxydes de fer d'un échantillon du lac McFarlane (station MC-03) déposé sur un collecteur de Teflon (T). Noter la présence de nodules (N) ronds et allongés, de fins filaments (F) et d'un mince film dense à la base du dépôt. Le spectre EDS a été obtenu pour un nodule.

Il existe une grande similarité physique (i.e. taille et forme) entre des nodules d'oxyhydroxydes de fer formés dans une zone redox de la colonne d'eau (Tipping et al., 1989; Leppard et al., 1988; Buffle et al., 1989) et ceux retrouvés dans la présente étude, dans les dépôts d'oxyhydroxydes de fer formés dans les sédiments de surface des lacs. La composition chimique, i.e. la présence de phosphates, silicates, calcium et aluminium associés au Fe, a aussi été notée dans ces études. La présence d'autres impuretés (Na, K et S) associées aux nodules dans la présente étude reflète possiblement des environnements de formation différents (i.e. composition chimique différente des eaux interstitielles et de la colonne d'eau). Ce genre de similarité n'est sûrement pas fortuit.

Selon Tipping et al. (1989), l'origine des nodules peut être chimique et/ou biologique. Les nodules seraient des particules primaires résultant d'une précipitation lente à partir de solutions légèrement sursaturées par rapport à la phase oxyde, et non un agrégat de petites particules (diam: 2-10 nm) de ferrihydrite, tel que proposé par Süsser et Schwertmann (1983). Les observations microscopiques à très fort grossissement (2 000 000 X) de

nos échantillons suggèrent la présence de micro-particules (diam: 1-3 nm), comme particules primaires composant les nodules, tel qu'observé par Leppard et al. (1989) pour des nodules formés dans la colonne d'eau. Tipping et al. (1989) excluent la possibilité que les nodules soient en fait des bactéries recouvertes d'oxyde de fer, car des nodules d'oxydes de fer similaires (formés lors de l'oxygénation d'eau lacustre synthétique et/ou naturelle anoxique) peuvent être obtenus en laboratoire, lorsque la solution est stérilisée chimiquement. En accord avec ces observations, l'examen de nos micro-sections (ép: 50-70 nm) à fort grossissement n'indique pas la présence de microorganismes à l'intérieur des nodules. Cependant, il est possible que les microorganismes (vivants ou morts) relâchent du matériel qui puisse servir de noyau de nucléation pour le développement des nodules.

Tipping et al. (1989) ont montré que les nodules formés dans la colonne d'eau, mais montrant un aspect physique similaire à ceux retrouvés dans la présente étude pour des oxyhydroxydes de fer formés dans les sédiments oxiques lacustres, sont composés de ferrihydrite. Pour nos échantillons, nous n'avons pu effectuer d'analyse de diffraction des électrons sur ces particules indivi-

Tableau 5.9: Résumé des observations microscopiques (MET) concernant les divers types de morphologie et leur abondance relative dans les dépôts d'oxyhydroxydes de fer naturels provenant des 8 sites étudiés.

type de morphologie et abondance relative (%) ^a				
site	aiguilles	filaments	nodules	amorphe
CL-05	25	-	17	58
WA-02	8	19	12	61
SI-02	5	-	-	95
MC-03	-	5	95	-
BY-01	53	-	2	45
BW-02	14	46	7	33
GF-01	-	47	20	33
TA-01	35	-	1	64

^a: l'abondance relative de chaque type de morphologie découle de l'observation de 3 à 4 photographies par station pour un grossissement de 75 000 fois. Le pourcentage a été estimé en superposant aux photographies une grille de même dimension, présentant 40 points distribués de façon aléatoire (sur une possibilité de 396 points au total). Chaque point coïncidant avec une particule (ou en étant le plus près) lui était attribué.

duelles, pour confirmer les observations de Tipping et al (1989). Cependant, les analyses en diffraction-X de nos échantillons montrent systématiquement la présence de ferrihydrite (voir section 5.5.2). Il resterait à confirmer que la ferrihydrite est bien associée aux nodules.

5.4.2.5 Organismes et fragments d'organismes

A l'intérieur des dépôts d'oxyhydroxydes de fer naturels, des "trous" plus ou moins circulaires sont observés par endroit (voir Fig. 5.9, 5.10 et 5.11). Leur diamètre varie de 0.2 à 1.0 μm . Ces "trous", transparents sous le faisceau d'électrons, sont parfois bordés ou remplis partiellement de matériel riche en Fe (Fig. 5.9 et 5.11). Ils ont été observés dans presque tous les échantillons des diverses stations, mais ils sont généralement peu abondants. Leur distribution est hétérogène à l'intérieur du dépôt.

La coloration de certaines micro-sections, avec l'acétate d'uranyle (voir la section 3.5.1.2) a toutefois fait ressortir, à l'intérieur des "trous", des structures s'apparentant à celles de microorganismes, possiblement

des bactéries Gram-négatives (Fig. 5.13) (comm. pers. G.G. Leppard).

Ghiorse et Hirsch (1979) ont montré, au laboratoire à un pH près de 7.0, que des "trous" semblables montrant une couche externe d'oxyde de fer sont des débris de bactéries (ou fossiles) complètement recouverts d'oxydes de fer. D'après ces auteurs, les polymères anioniques présents à la surface des cellules (et ayant une charge négative) servent de substrats à l'accumulation des oxyhydroxydes de fer (chargés positivement), suite à une attraction électrostatique, soit un mécanisme semblable à celui responsable de l'encroûtement des polymères extracellulaires (filaments). Il mentionne aussi que le rôle joué par les bactéries dans la déposition des oxydes de fer serait passif. A des pH basiques à légèrement acides, l'oxydation serait d'ordre chimique seulement, car les bactéries ne compétitionnent pas de façon efficace avec l'oxydation chimique.

Cependant, le rôle des microorganismes dans l'oxydation du Fe(II), dans les lacs acides comme Silver (station SI-02), Clearwater (station CL-05) et Wavy (station WA-02), n'est pas à écarter, car la cinétique d'oxydation du Fe(II) à ces bas pH est lente et peut difficilement expliquer la

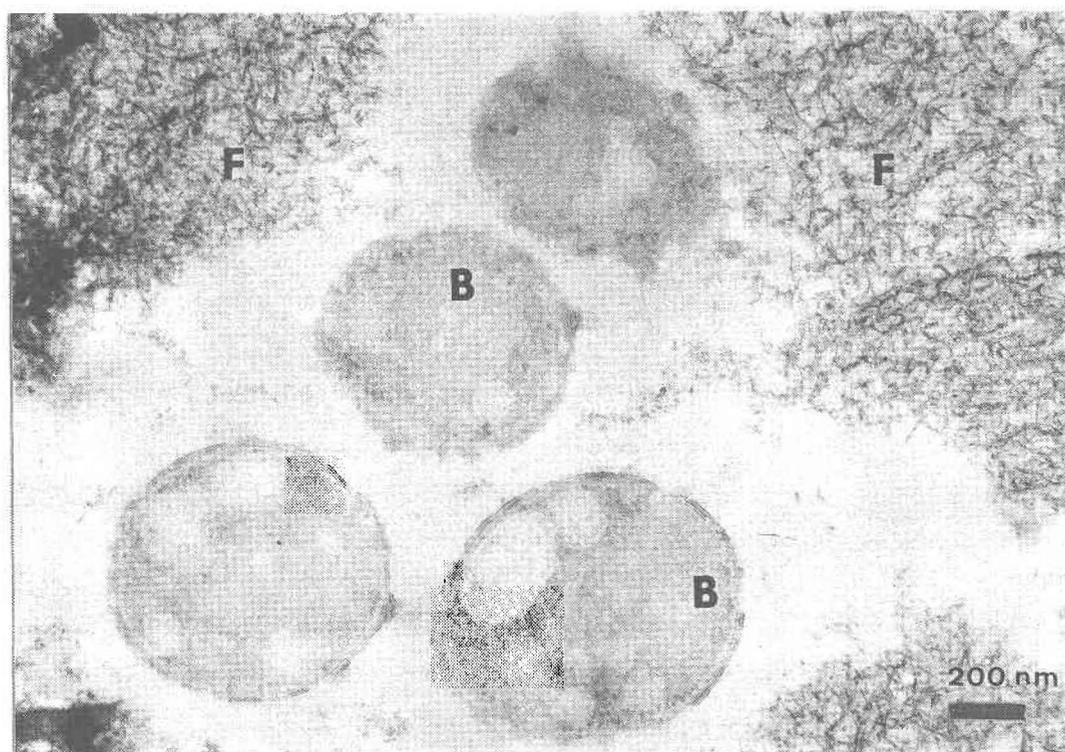


Figure 5.13: Micro-section colorée d'un échantillon du lac Brady (station BY-01) montrant des structures circulaires faiblement contrastées, suggérant la présence de bactéries (B). Ces microorganismes se retrouvent à l'intérieur d'une masse de filaments (F).

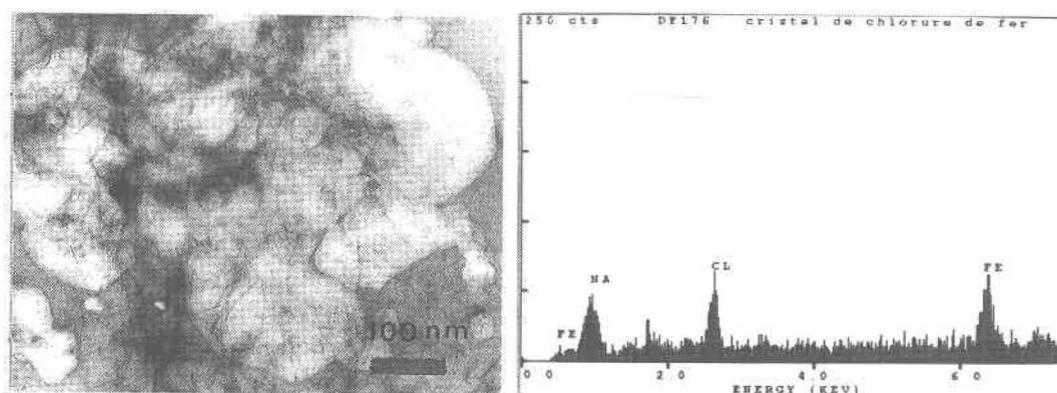


Figure 5.14: Cristaux transparents de chlorure de fer (voir spectre) parfois présents à l'intérieur des dépôts d'oxyhydroxydes de fer (éch. du lac Tantaré, station TA-01).

quantité d'oxyhydroxydes de fer recueillis sur les collecteurs de Teflon, laquelle est comparable à ce qui est recueilli dans les lacs plus neutres (ex. lac Brady). Seulement certaines bactéries (ex: *Thiobacillus ferroxidans*) dérivent leur énergie de l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et participent activement à la précipitation d'oxydes de Fe(III) (Lazaroff et al., 1982). Elles sont souvent retrouvées dans les rivières polluées par les rejets de mines (Crerar et al., 1979). Nous n'avons pu identifier les bactéries associées aux oxyhydroxydes de fer formés dans les sédiments des lacs étudiés, car le type de mélamine utilisée pour imprégner les oxyhydroxydes de fer (i.e. Nanoplaste) est incompatible avec plusieurs solutions colorantes permettant de faire ressortir les structures des bactéries. Il serait toutefois intéressant d'identifier les bactéries présentes dans les oxyhydroxydes de fer, particulièrement ceux des lacs acides, et de préciser leur rôle dans l'oxydation du fer.

Les types d'oxyhydroxydes de fer cristallins associés aux bactéries et/ou aux polymères extracellulaires qui ont été identifiés sont la ferrihydrite, dans des sédiments associés à des rejets miniers (Ferris et al., 1989) et la lépidocrocite, dans de l'eau marine synthétique (Ghiorse,

1984). Pour nos échantillons, nous n'avons pu effectuer d'analyses de diffraction des électrons sur ces particules individuelles, pour confirmer ces observations. Par contre, les analyses en diffraction-X montrent la présence de ces deux formes cristallines (voir section 5.5.2)

5.4.2.6 Cristaux

A l'intérieur du film d'oxyhydroxydes de fer de quelques échantillons, des plages transparentes à contours irréguliers ou anguleux sont visibles (Fig. 5.14); leur taille varie de 20 à 600 nm. Ces plages renferment parfois du matériel dense sous le faisceau d'électrons. Elles sont généralement peu abondantes et distribuées irrégulièrement dans le dépôt d'oxyhydroxydes de fer provenant des diverses stations. D'après les résultats de diffraction des électrons, il s'agit d'un chlorure ferrique, possiblement $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. L'analyse EDS de ces plages ou cristaux confirme la présence de Fe et Cl, mais indique parfois la présence de Na, comme composant majeur (voir spectre EDS associé à la Fig. 5.14). Ces micro-cristaux de chlorure ferrique peuvent expliquer le pic de Cl observé dans la plupart des analyses EDS effectuées sur les divers types de particules riches en Fe, étant donné que la

taille des particules individuelles (ex: aiguilles). De plus, la présence d'un chlorure ferrique expliquerait la présence de Cl dans les analyses effectuées sur les mises en solution des oxyhydroxydes de fer (voir tableau 5.8).

5.5 Patrons de diffraction-X

Les analyses de diffraction-X des oxyhydroxydes de fer naturels déposés sur des collecteurs de Teflon ont toutes été effectuées avec une Caméra Gandolfi. Nous avons observé que tous les patrons de diffraction-X obtenus pour les oxyhydroxydes de fer naturels montraient plusieurs réflexions dont l'intensité est faible, exception faite de celle à 4.80-4.90 Å, qui est plus intense (voir Fig. 5.15, 5.16 et 5.17). Parce que cette réflexion intense n'est pas caractéristique des (oxyhydr)oxydes de fer connus et qu'elle est absente des patrons de diffraction-X des sédiments (ex: TA-03), nous avons vérifié si le collecteur de Teflon affectait la nature des particules cristallines recueillies. Les vérifications sont décrites à la section 5.5.1.

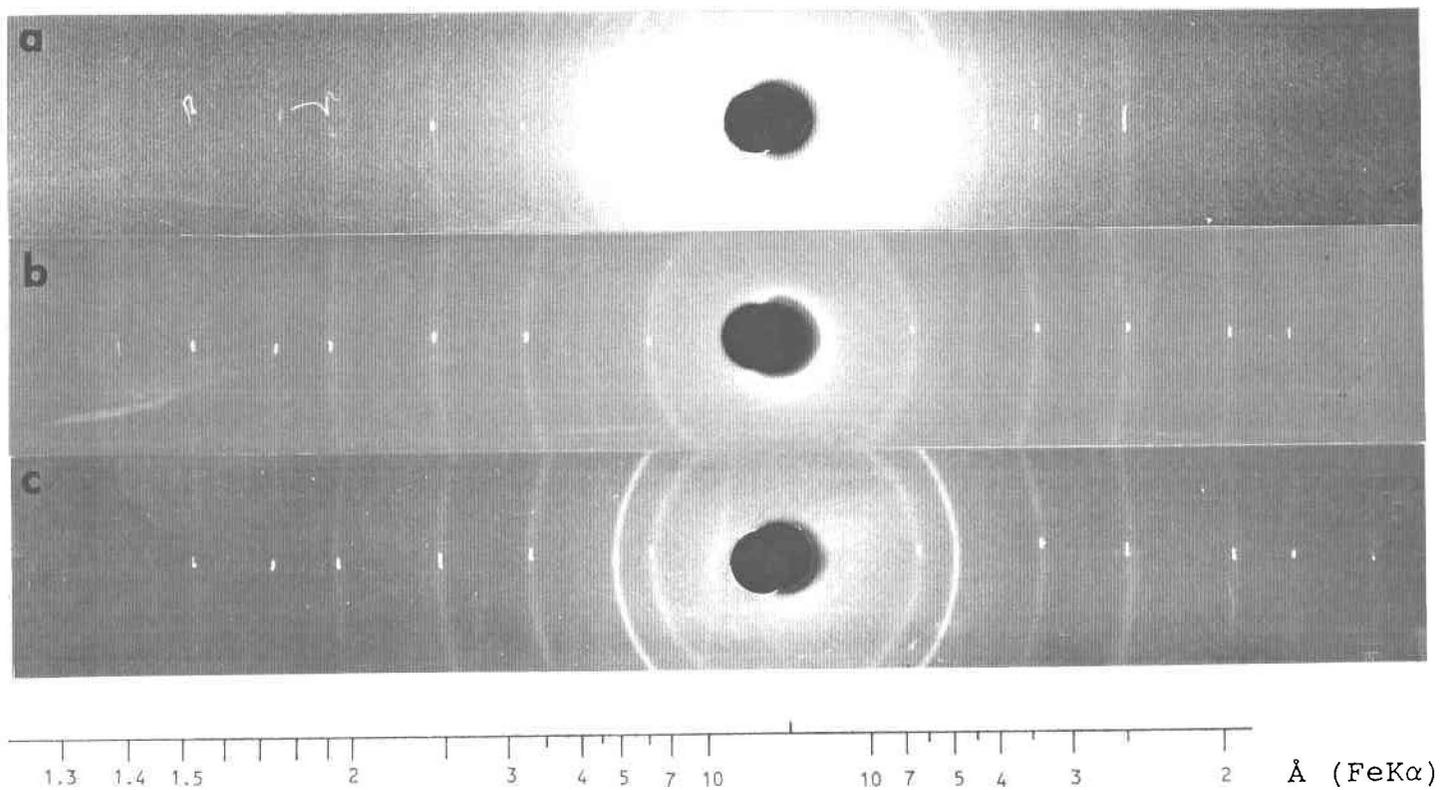


Figure 5.15: Patrons de diffraction-X de la lépidocrocite synthétique déposée sur un collecteur de Teflon (a) et déposée librement (b) et d'un échantillon du lac Tantaré (station TA-01) déposé sur un collecteur de Teflon (c). Noter la réflexion intense à 4.80-4.90 Å pour les échantillons déposés sur le Teflon (radiation FeK α).

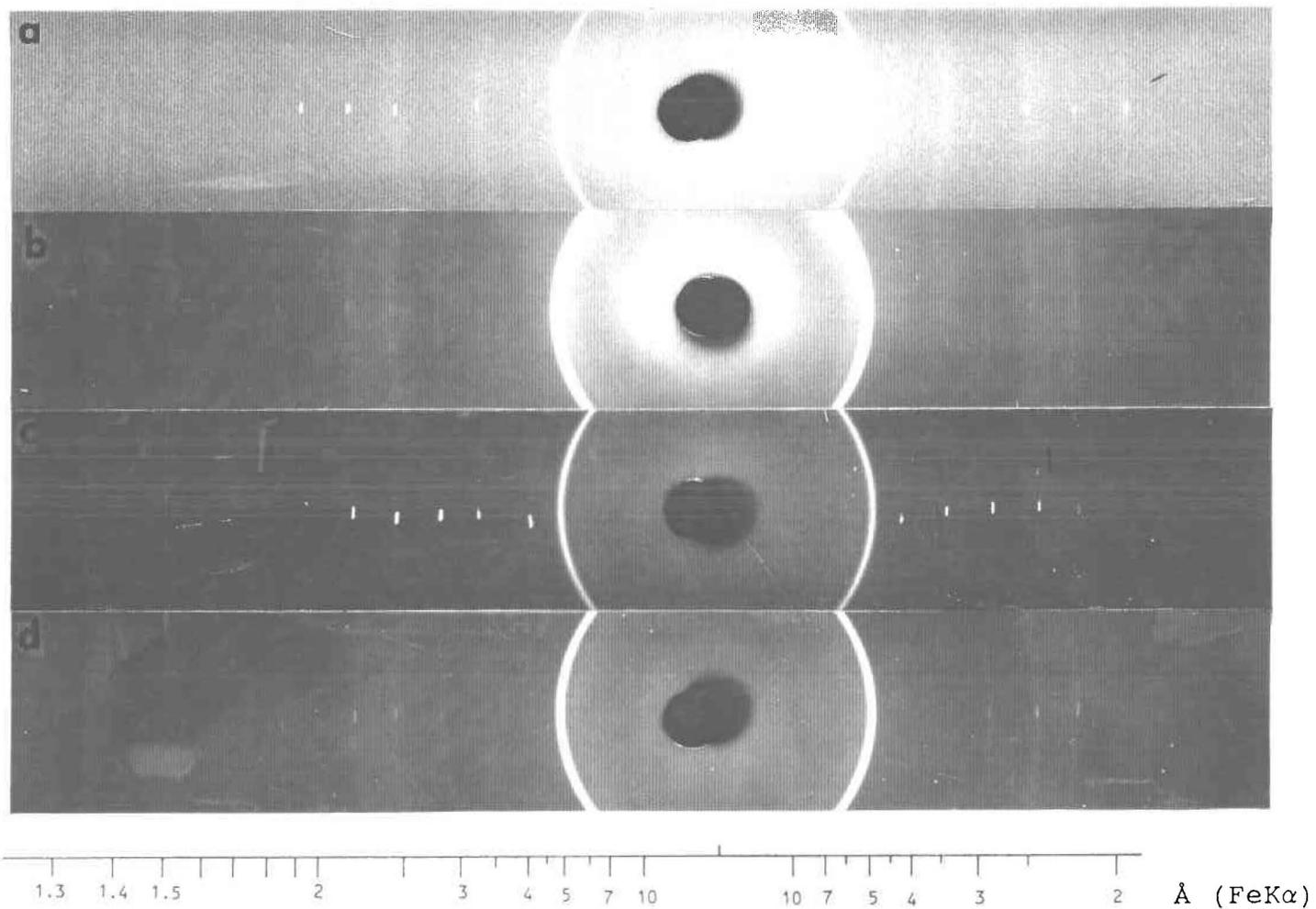


Figure 5.16: Patrons de diffraction-X des oxyhydroxydes de fer naturels des stations CL-05 (a), WA-02 (b), SI-02 (c) et MC-03 (d).

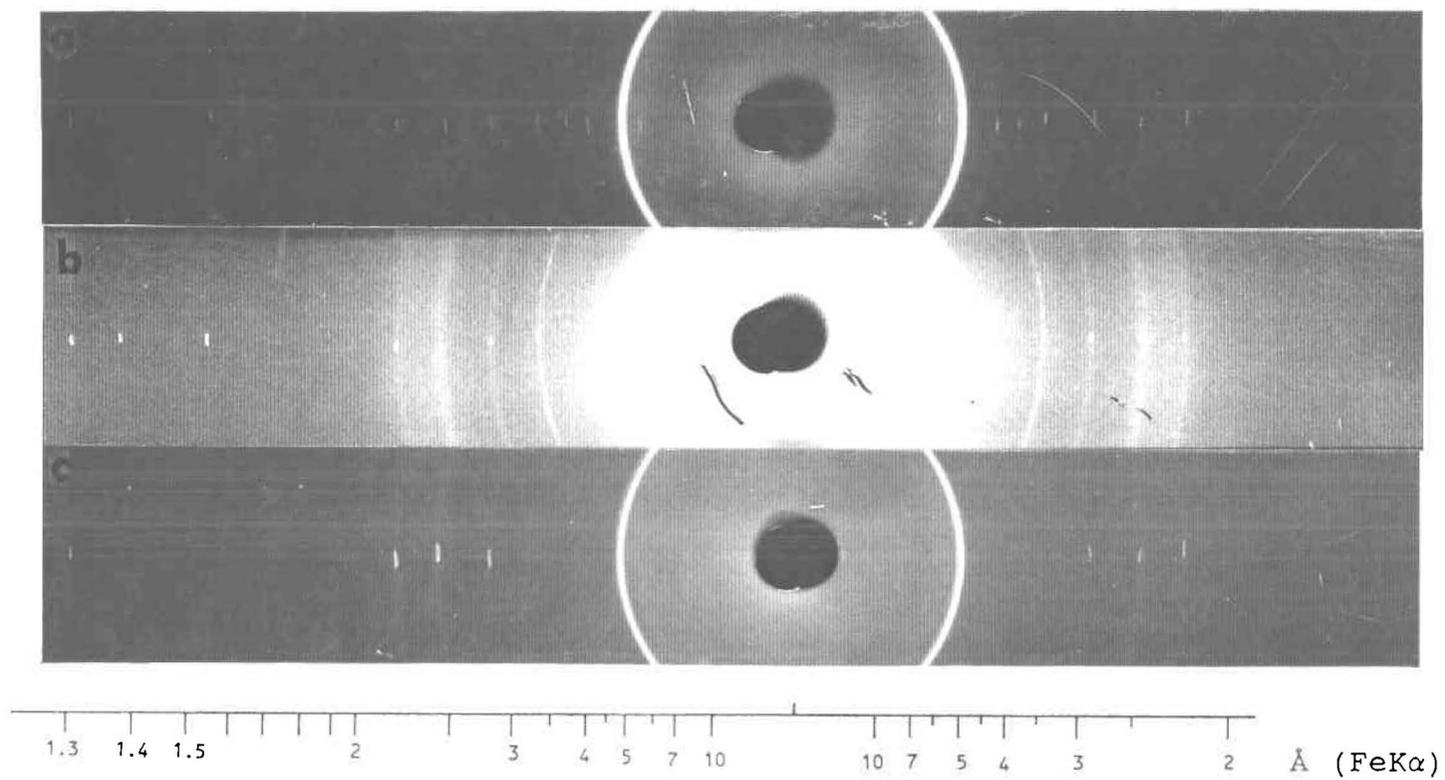


Figure 5.17: Patrons de diffraction-X des oxyhydroxydes de fer naturels des stations BY-01 (a), BW-02 (b) et GF-01 (c).

5.5.1 Effet du collecteur de Teflon sur les particules cristallines recueillies

Pour vérifier l'effet du collecteur de Teflon, nous avons comparé les patrons de diffraction-X de deux oxyhydroxydes de fer synthétiques (lépidocrocite et ferrihydrite) qui ont été respectivement déposés en même temps sur des collecteurs de Teflon et/ou de Plexiglass et précipités librement. La comparaison des valeurs de d_{hkl} obtenues pour les divers échantillons indique que la réflexion à 4.90 Å, ainsi que celles à 4.10 et 2.85-2.80 Å, sont uniquement présentes lorsque le collecteur de Teflon est utilisé (tableau 5.10). L'erreur associée à la mesure de d_{hkl} est aussi indiquée au même tableau. On peut constater que l'erreur est plus élevée lorsque l'angle θ est petit, i.e. lorsque d_{hkl} est grand.

L'ensemble des réflexions non caractéristiques des oxyhydroxydes de fer (i.e. la plus intense à 4.90 Å, et celles à 4.10, 2.80-2.85 Å ainsi que celles à 5.20, 4.80, 3.70 et 2.15 Å observées pour des échantillons naturels correspondent possiblement à un chlorure ferrique, de formule générale: $FeCl_3 \cdot 2H_2O$. Au tableau 5.11, sont indiquées les réflexions non caractéristiques des

Tableau 5.10: Réflexions principales observées pour deux types d'échantillons d'oxyhydroxydes de fer synthétiques déposés sur un collecteur de Teflon et de Plexiglass et précipités librement. Les réflexions en caractères foncés n'appartiennent pas aux oxyhydroxydes de fer étudiés. L'erreur sur la mesure de d_{hkl} est aussi indiquée^a.

d_{hkl} (Å)				
Lépidocrocite			Ferrihydrite	
collecteur Teflon	collecteur Plexiglass	précipitée librement	collecteur Teflon	précipitée librement
6.25 ± 0.09	6.25 ± 0.09	6.25 ± 0.09		
4.90 ± 0.05			4.90 ± 0.05	
4.10 ± 0.04				
3.30 ± 0.02	3.30 ± 0.02	3.30 ± 0.02		
2.80 ± 0.017			2.85 ± 0.018	
2.45 ± 0.012	2.50 ± 0.015	2.50 ± 0.015	2.45 ± 0.012	2.50 ± 0.015
			2.20 ± 0.010	2.20 ± 0.010
1.94 ± 0.008	1.94 ± 0.008	1.94 ± 0.008		
1.74 ± 0.006	1.74 ± 0.006	1.74 ± 0.006		
1.53 ± 0.004	1.54 ± 0.004	1.54 ± 0.004		1.52 ± 0.0036

^a: basée sur une erreur de lecture de ± 0.5 mm sur la règle.

Tableau 5.11: Comparaison des réflexions étrangères aux oxyhydroxydes de fer et de celles caractéristiques de $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

d_{hkl} (Å)		
échantillons déposés sur collecteur de Teflon	$\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I (%)
	5.60	60
5.20	5.10	8
4.80-4.90	4.80	100
	4.51	50
4.10	4.08	20
3.70	3.70	6
	3.50	60
	3.30	12
	3.12	12
	3.05	40
	2.97	16
2.80-2.85	2.92	6
	2.55	36
	2.41	20
2.15	2.15	6
	1.86	12

oxyhydroxydes de fer et celles caractéristiques du minéral $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il faut noter ici que la réflexion à 2.80-2.85 Å est différente de celle à 2.92 Å du chlorure de fer. Elle pourrait correspondre à la réflexion principale de NaCl (i.e. 2.82 Å). La présence de quelques faibles réflexions à 1.63, 1.41 et 1.30 Å (observées dans les échantillons naturels) appuie cette hypothèse.

Il faut noter ici, que même s'il y a formation de composés indésirables lors de l'utilisation du collecteur de Teflon, les réflexions caractéristiques de la lépidocrocite et de la ferrihydrite déposées sur un collecteur de Teflon sont présentes.

Le Teflon que nous avons utilisé comme collecteur est de type PTFE (classification de Norton Company); sa composition chimique est $(\text{CF}_2)_n$, soit 76% F et 24% C. Selon les analyses effectuées par la compagnie qui le fabrique, il s'agit de la structure chimique de base des fluoropolymères, il n'y a pas de Cl le long des chaînes de polymères. Afin de vérifier la composition chimique du Teflon, nous avons effectué quelques analyses par énergie dispersive (EDS). Ces analyses n'ont toutefois pas révélé la présence de Cl (car [Cl] est possiblement plus petite que 0.1%).

Par la suite, des analyses en spectroscopie infrarouge ont été faites, sur de minces tranches de Teflon non lavées et lavées dans HNO_3 , en utilisant le mode réflectance. Les spectres obtenus n'indiquent pas de différence entre les deux échantillons de Teflon analysés et ils se comparent aux spectres du Teflon publiés dans la littérature (Humecki, 1988). L'étude des spectres IR obtenus ne permet pas de confirmer l'existence de Cl le long des chaînes de polymères (Comm. pers. de Pierre Audet, département de Chimie de l'Université Laval).

Actuellement, il nous est donc impossible d'identifier la source de Cl à l'origine de la formation du composé $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présent dans les oxyhydroxydes de fer naturels et synthétiques.

5.5.2 Valeurs de d_{hkl} des oxyhydroxydes de fer naturels

Les valeurs de d_{hkl} observées pour les échantillons naturels qui sont caractéristiques des oxyhydroxydes de fer sont indiquées aux tableaux 5.12 à 5.19 (voir aussi les patrons de diffraction-X d'un échantillon de chaque

Tableau 5.12: Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Clearwater (CL-05) pour diverses périodes de temps.

d_{hkl} (Å)			
3 mois ^a (1989)	3 mois ^a (1990)	9 mois ^a (1989)	12 mois ^a (1990)
6.25			
3.30	3.30	3.30	3.30
2.45	2.40	2.45	2.45
2.20	2.18		2.18
1.94	1.92	1.94	1.94
	1.84		1.86
			1.26

^a: temps de séjour des plaquettes de Teflon dans les sédiments et année de prélèvement (idem pour les tableaux 5.13 à 5.19).

Tableau 5.13: Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Wavy (WA-02) pour diverses périodes de temps.

d_{hkl} (Å)			
3 mois ^a (1989)	3 mois ^a (1990)	9 mois ^a (1989)	12 mois ^a (1990)
			3.30
2.45	2.45	2.45	2.45
	2.20	2.20	2.18
			1.84
			1.86
			1.26

Tableau 5.14: Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Silver (SI-02) pour diverses périodes de temps.

d_{hkl} (Å)			
3 mois ^a (1989)	3 mois ^a (1990)	9 mois ^a (1989)	12 mois ^a (1990)
3.30	3.30	- ^b	
2.45	2.45		2.45
	2.18		
			1.86

^b: absence de réflexions

Tableau 5.15: Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac McFarlane (MC-03) pour diverses périodes de temps.

d_{hkl} (Å)			
3 mois ^a (1989)	3 mois ^a (1990)	9 mois ^a (1989)	12 mois ^a (1990)
- ^b		3.30	n.m. ^c
	2.45	2.40	
	2.18	2.20	
	1.86		

^b: absence de réflexions

^c: n.m. signifie non mesuré

Tableau 5.16: Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Brady (BY-01) pour diverses périodes de temps.

d_{hkl} (Å)			
3 mois ^a (1989)	3 mois ^a (1990)	9 mois ^a (1989)	12 mois ^a (1990)
			3.30
2.45	2.45	2.45	2.45
2.20	2.20	2.20	2.20
			1.92
	1.84		
	1.53		1.54
	1.36		
	1.26		1.255

Tableau 5.17: Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Bigwind (BW-02) pour diverses périodes de temps.

d_{hkl} (Å)			
3 mois ^a (1989)	3 mois ^a (1990)	9 mois ^a (1989)	12 mois ^a (1990)
- ^b	3.30	3.30	3.30
	2.425	2.45	2.45
	2.18	2.20	2.20
		1.54	1.54
		1.37	1.38
		1.255	
			1.20
			1.185

^b: réflexions absentes

Tableau 5.18: Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Gullfeather (GF-01) pour diverses périodes de temps.

d_{hkl} (Å)			
3 mois ^a (1989)	3 mois ^a (1990)	9 mois ^a (1989)	12 mois ^a (1990)
2.40	2.45	2.40	2.45
2.20	2.20	2.20	2.20

Tableau 5.19: Réflexions (d_{hkl}) caractéristiques des oxyhydroxydes de fer déposés sur des plaquettes de Teflon laissées dans les sédiments du lac Tantaré (TA-01) pour diverses périodes de temps.

d_{hkl} (Å)			
3 mois ^a (1989)	3 mois ^a (1990)	9 mois ^a (1989)	12 mois ^a (1990)
n.m. ^c	6.25	n.m. ^c	6.25
	3.30		3.30
	2.45		2.50
	1.94		
	1.73		
	1.53		

^c: n.m. signifie non mesuré

station aux Figures 5.15, 5.16 et 5.17). Pour une question de clarté, les valeurs de d_{hkl} caractéristiques de $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été omises. Quelques réflexions observées rarement à 2.30, 1.82, 1.66, 1.29 et 1.155 Å, et indiquant possiblement la présence de SiO_2 (quartz), sont également omises dans les tableaux. L'intensité relative de chaque réflexion appartenant aux oxyhydroxydes de fer n'a toutefois pu être mesurée.

Un résumé des différents types d'oxyhydroxydes de fer cristallins présents dans les échantillons naturels des diverses stations étudiées est présenté au tableau 5.20.

Les faibles réflexions enregistrées par diffraction-X indiquent la présence de deux types d'oxyhydroxydes de fer cristallins: lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) et ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Aucune réflexion ne suggère la présence de goethite.

Des valeurs de d_{hkl} à 6.25, 3.30, 2.50, 2.45, 1.92-1.94, 1.84-1.86, 1.73, 1.53-1.54, 1.38, 1.36-1.37, 1.255-1.26, 1.20 et 1.185 Å sont caractéristiques de la présence de lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), tout particulièrement celle à 6.25 Å, car il s'agit de la réflexion principale de cet

Tableau: 5.20:Résumé des divers types d'oxyhydroxydes de fer cristallins identifiés par diffraction-X pour l'ensemble des 8 sites étudiés.

site	type d'oxyhydroxydes de fer cristallins		
CL-05	L ^a	+	F ^b
WA-02	L	+	F
SI-02	L? ^c	+	F
MC-03	L?	+	F
BY-01	L	+	F
BW-02	L	+	F
GF-01			F
TA-01	L	+	F?

a: L lépidocrocite
 b: F ferrihydrite
 c: ? présence incertaine

oxyhydroxyde de fer (voir tableaux 5.12, 5.19 et 5.21). L'absence de la réflexion à 6.25 Å n'élimine pas automatiquement la présence de lépidocrocite. En effet, selon Schwertmann et Taylor (1979), la réflexion à 6.25 Å peut être absente d'échantillons de lépidocrocite mal cristallisée ou mal ordonnée, la réflexion suivante à 3.30 Å est alors habituellement utilisée comme étant caractéristique de la lépidocrocite. Cependant dans notre cas, les chlorures de fer présents dans le dépôt d'oxyhydroxydes de fer naturels montrent aussi une réflexion à 3.30 Å; l'intensité de cette réflexion est toutefois faible (12%) par rapport à celle de la lépidocrocite (90%). La réflexion de la lépidocrocite à 1.86 Å peut aussi appartenir au chlorure ferrique.

Les réflexions caractéristiques de la ferrihydrite sont à 2.40-2.45-2.50, 2.18-2.20, 1.53 et 1.48 Å (voir tableaux 5.12 à 5.19 et 5.21). La réflexion à 2.18-2.20 Å indique clairement la présence de ferrihydrite (voir tableau 5.21), même si la réflexion principale (2.50 Å) est absente (Schwertmann et Taylor, 1979). Dans notre cas, cette dernière peut être masquée par celle de la lépidocrocite à 2.45-2.50 Å. Le chlorure ferrique possède aussi une réflexion à 2.41 Å, mais l'intensité relative

Tableau 5.21: Réflexions (Å) et intensités relatives de quelques oxyhydroxydes de fer.

Lépidocrocite		Ferrihydrite		Goethite	
d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I
(Å)	(%)	(Å)	(%)	(Å)	(%)
6.26	100			4.98	12
				4.18	100
				3.38	10
3.29	90			2.69	35
				2.58	12
2.47	80	2.50	100	2.45	50
				2.25	14
		2.21	80	2.19	18
1.94	70	1.96	80	1.92	5
1.84	20				
1.73	40	1.72	50	1.72	20
1.566	20			1.564	10
1.535	20				
1.524	40	1.51	70		
1.496	10	1.48	80		
1.449	10				
1.433	20				
1.418	10				
1.389	10				
1.367	30				
1.261	10				
1.213	10				
1.196	20				
1.189	20				

est faible (20%), lorsque comparée à celle de la ferrihydrite (100%). L'autre réflexion de la ferrihydrite à 1.50 Å, laquelle est un doublet à 1.53 Å et 1.48 Å, peut être masquée par celle de la lépidocrocite à 1.53 Å. Enfin, le nombre de réflexions de la ferrihydrite dépend fortement de l'ordre cristallin du matériel. D'après les d_{hkl} mesurés ici, la ferrihydrite présente dans les échantillons naturels d'oxyhydroxydes de fer semble faiblement ordonnée. Quant à la goethite, elle n'est pas identifiée par diffraction-X dans les échantillons d'oxyhydroxydes de fer naturels, si l'on se base sur l'absence de ses 2 réflexions principales (soit 4.18 et 2.69 Å).

La présence de lépidocrocite est confirmée sans ambiguïté par l'association de plusieurs réflexions, dont certaines ne sont pas communes à la ferrihydrite et au chlorure ferrique (indiquées en caractères foncés) pour les lacs suivants:

- Clearwater (CL-05) par les réflexions à 6.25, 3.30, 2.45, 1.94, 1.92, 1.84 et 1.26 Å (tableau 5.12)
- Wavy (WA-02) par les réflexions à 3.30, 2.45, 1.84, 1.36 et 1.255 Å (tableau 5.13)
- Brady (BY-01) par les réflexions à 3.30, 2.45, 1.92, 1.84, 1.53-1.54, 1.36 et 1.255-1.26 Å (tableau 5.16)

- Bigwind (BW-02) par les réflexions à 3.30, 2.45, 1.54, 1.37-1.38, 1.255, 1.20 et 1.185 Å (tableau 5.17)
- Tantaré (TA-01) par les réflexions à 6.25, 3.30, 2.45, 1.94, 1.73 et 1.53 Å (tableau 5.19).

Pour les lacs Silver (SI-02), McFarlane (MC-03) et Gullfeather (GF-01), aucune des réflexions observées ne peut être attribuée sans ambiguïté à la lépidocrocite.

Par ailleurs, la présence de ferrihydrite est confirmée par la réflexion à 2.18-2.20 Å dans tous les lacs étudiés, à l'exception du lac Tantaré (TA-01).

En plus des phases cristallines observées, il existe probablement des oxyhydroxydes de fer amorphes dans les échantillons des 8 lacs étudiés. D'après les observations microscopiques, des masses de matériel amorphe riche en Fe sont associées aux aiguilles, filaments et nodules. La présence de matériel amorphe mélangé aux phases cristallines et le faible degré d'arrangement cristallin des oxyhydroxydes de fer expliquent possiblement la faible intensité des réflexions enregistrées par diffraction-X.

5.5.3 Diffraction-X des sédiments de surface du lac

Tantaré

Les sédiments de surface (5 mm) du lac Tantaré (station TA-03), ainsi que des granules recueillis à la surface des sédiments (près de la station TA-03) ont été analysés par diffraction-X, afin de connaître leur composition en oxyhydroxydes de fer. Les granules retrouvés à la surface des sédiments ont probablement une origine diagenétique, tout comme les nodules de ferromanganèse décrits à la section 1.5.

Les spectres obtenus sont présentés à la Figure 5.18, alors que les principales réflexions et les intensités relatives des pics identifiés sont indiquées au tableau 5.22.

Le signal le plus intense des sédiments oxiques superficiels appartient au quartz (voir réflexions intenses à 3.34 et 4.25 Å au tableau 5.22). Les faibles réflexions à 4.18 Å et 2.46 Å peuvent appartenir à la goethite, mais le manque d'intensité de la réflexion principale (4.18 Å) ne permet pas de confirmer sa présence. De plus, l'autre réflexion à 2.46 Å peut

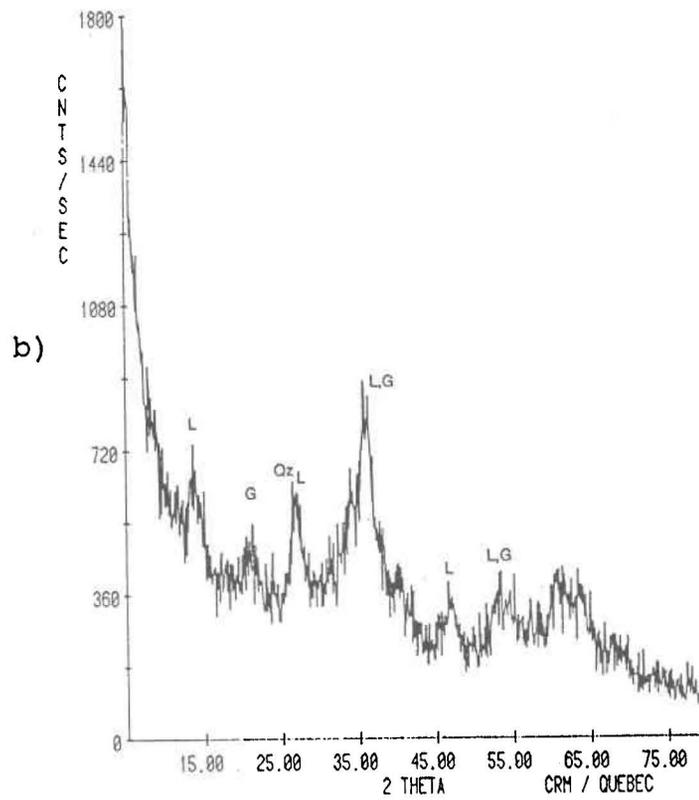
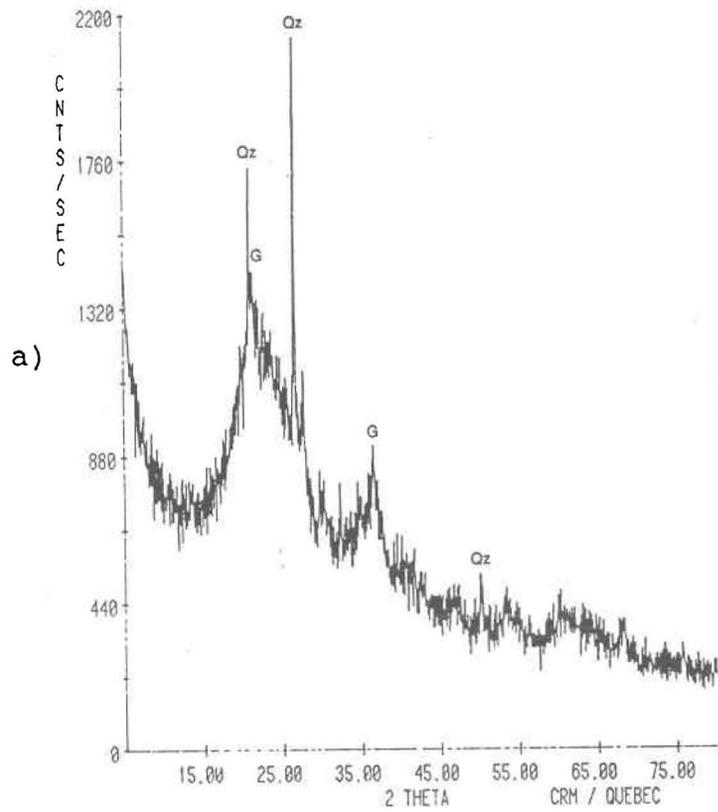


Figure 5.18: Spectres de diffraction-X des sédiments de surface du lac Tantaré (TA-03) (a) et des granules d'oxydes de fer (b). L: lépidocrocite, G: goethite et Qz: quartz.

Tableau 5.22: Principales réflexions (Å) et intensités relatives (%) obtenues lors de l'analyse par diffraction-X des sédiments de surface et des granules du lac Tantaré (TA-03).

sédiments		granules	
d_{hkl} (Å)	I (%)	d_{hkl} (Å)	I (%)
4.25 (Qz)	55	6.26 (L)	44
4.18 (G)	28	4.18 (G)	17
3.34 (Qz)	100	3.34 (Qz)	62
2.46 (G)	19	3.28 (L)	48
1.81 (Qz)	18	2.49	100
		2.46 (G,L)	94
		1.94 (L)	51
		1.73 (L,G)	31

où: (L) lépidocrocite, (G) goethite, (Qz) quartz

appartenir à plusieurs minéraux, dont des oxyhydroxydes de fer. L'allure générale du spectre laisse plutôt supposer la présence de matériel amorphe ou mal cristallisé.

Quant au spectre des granules, les réflexions enregistrées indiquent clairement la présence de lépidocrocite comme principal oxyhydroxyde de fer, alors que la faible réflexion à 4.18 Å suggère la présence de traces de goethite. D'autres réflexions indiquent la présence d'impuretés comme le quartz, mica et feldspath potassique. De plus, l'allure générale du spectre suggère la présence de matériel amorphe dans les granules. Comme l'indique le tableau 5.22, la présence des silicates influence grandement l'intensité relative des réflexions appartenant aux oxyhydroxydes de fer. Cependant, la présence de la lépidocrocite est confirmée par la réflexion intense 6.26 Å et celle à 3.28 Å. Quant à la goethite, elle semble mal cristallisée, d'après la faible intensité de sa réflexion principale.

5.6 Concentration de différentes formes de fer dans les sédiments du lac Tantaré

Les concentrations de différentes formes de fer ont été déterminées dans les sédiments du lac Tantaré en utilisant

des extractions "sélectives" . On présente d'abord les résultats concernant les concentrations de différentes formes d'oxydes de fer présents dans les sédiments superficiels (0.5 cm supérieurs) et, ensuite, les profils verticaux de fer total.

5.6.1 Concentration de différentes formes de fer présent dans les sédiments superficiels

Le tableau 5.23 donne les concentrations de fer extraites avec le citrate-dithionite de sodium (Fe_d) et l'hydrochlorure d'hydroxylamine (Fe_h), ainsi que le Fe total (Fe_{tot}) des sédiments de surface de 3 stations du lac Tantaré.

D'après les vérifications mentionnées à la section 3.3.2, tous les oxydes de fer (amorphes et cristallins, exception faite de la magnétite) sont extraits avec citrate-dithionite, alors que l'hydroxylamine extrait surtout les oxydes de fer amorphes, la ferrihydrite et la lépidocrocite. La fraction d'oxydes de fer plus cristallins (comme la goethite et l'hématite) est donc estimée par différence ($Fe_d - Fe_h$). D'après les résultats présentés au tableau 5.23, la concentration

Tableau 5.23: Concentrations ($\mu\text{mole/g}$ séd.) des différentes formes de fer dans les sédiments de surface (0.5 cm) du lac Tantaré.

site	Fe_d	Fe_h	Fe_{tot}	$\text{Fe}_d - \text{Fe}_h$	$\text{Fe}_d / \text{Fe}_{\text{tot}}$	$\text{Fe}_h / \text{Fe}_{\text{tot}}$
TA-01	628	310	708	318	88.7%	43.8%
TA-02	830	417	948	413	87.6%	44.0%
TA-03	1679	569	1700	1110	98.8%	33.5%

Fe_d : Fe extrait avec citrate-dithionite : oxyhydroxydes de fer amorphes et cristallins

Fe_h : Fe extrait avec hydroxylamine: oxyhydroxydes de fer amorphes, ferrihydrite et lépidocrocite

Fe_{tot} : Fe total extrait avec HClO_4 , HF et HNO_3 concentrés

$\text{Fe}_d - \text{Fe}_h$: Fe des oxydes de fer cristallins (goethite et hématite)

d'oxyhydroxydes de fer extractible avec l'hydroxylamine est similaire à la concentration des oxyhydroxydes de fer plus cristallins dans les sédiments oxiques de surface des stations TA-01 et TA-02, alors qu'elle est relativement plus faible à la station TA-03. Fait intéressant, le Fe total présent sous forme d'oxyhydroxydes (Fe_d) dans les sédiments de surface représente de 87 à 99% du fer total dosé, alors que le fer présent sous forme d'oxyhydroxyde amorphe, de ferrihydrite et de lépidocrocite (Fe_h) représente de 33 à 44% du fer total.

5.6.2 Profils verticaux de Fe total

La Figure 5.19 montre les profils verticaux de concentration de fer total dans les sédiments de trois sites du lac Tantaré. En plus des concentrations de Fe-total, les concentrations de Fe-réactif, Fe-silicates et Fe-pyrite de ces mêmes sédiments sont présentées au tableau K en annexe. Tel que décrit à la section 3.3.1, la fraction Fe-réactif correspond principalement à la somme des oxydes de fer (sauf la goethite) et des mono-sulfures diagénétiques.

Le tableau K indique qu'il y a enrichissement de fer réactif dans les sédiments de surface des trois stations,

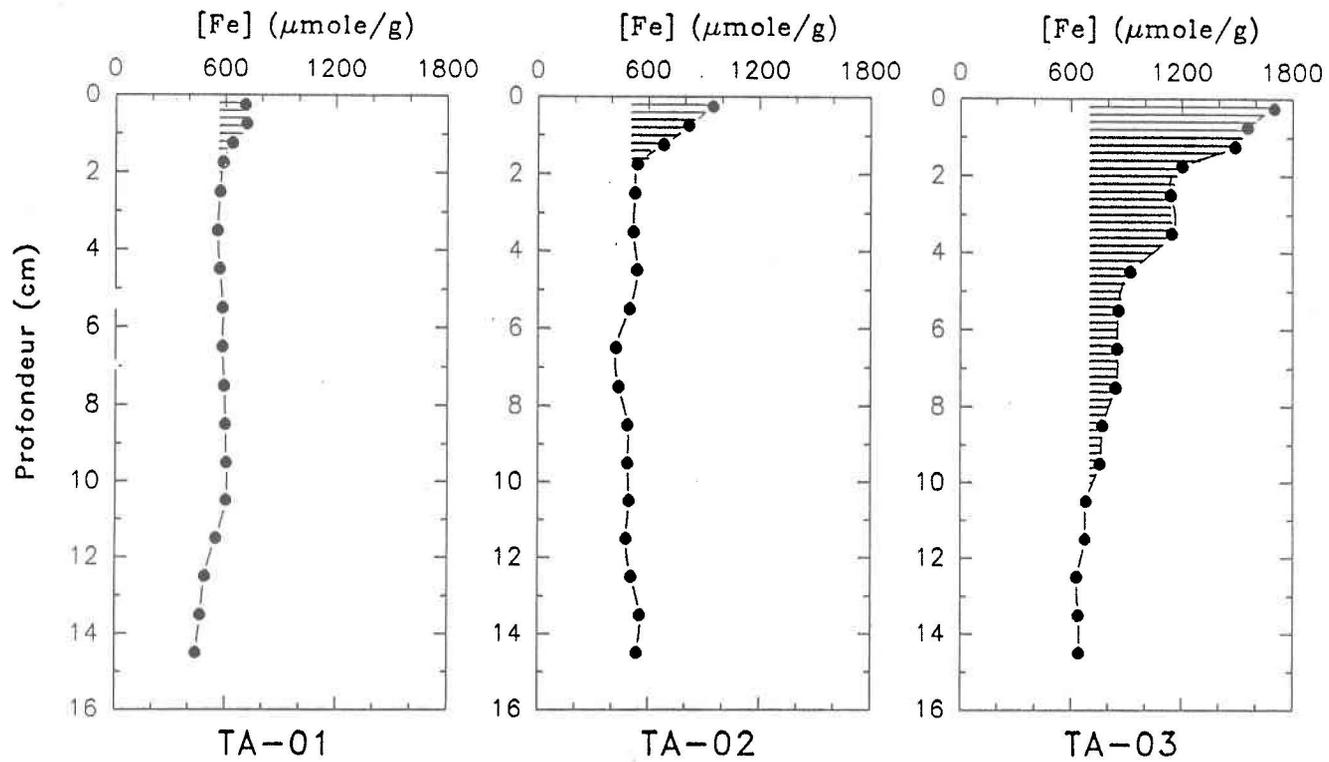


Figure 5.19: Profils de concentration de Fe total des sédiments de 3 stations du lac Tantaré. La zone hachurée représente l'enrichissement en Fe diagenétique.

alors que la concentration de Fe-silicates demeure relativement stable avec la profondeur. Quant à la fraction Fe-pyrite, elle est peu importante par rapport aux deux autres fractions. La somme des 3 fractions donne approximativement la concentration de fer total dosé (voir tableau K), suggérant ainsi que la fraction de Fe associé à la matière organique est peu importante au lac Tantaré.

Les profils de fer total obtenus pour les trois stations du lac Tantaré (principalement TA-01 et TA-02) sont comparables à ceux publiées dans d'autres études (c.f. White et al., 1989; Carignan et Tessier, 1988; Cornwell, 1985), i.e. qu'ils montrent un maximum de concentration à la surface des sédiments (de 708 à 1700 μ moles de Fe/g séd.; voir tableau K).

6.0 DISCUSSION DES RÉSULTATS

6.1 Validité de l'échantillonnage avec des plaquettes

Au laboratoire, la lépidocrocite et la ferrihydrite synthétiques déposées sur Teflon ont la même forme (Figures 5.7 et 5.8) que les solides précipités librement (et formés en même temps que ceux déposés sur le Teflon); les analyses par diffraction-X indiquent que la déposition sur le Teflon n'influence pas la forme cristalline de façon notable (section 5.5.1). Ces observations physiques sont confirmées par des mesures physico-chimiques: le dépôt d'oxyhydroxydes de fer sur un collecteur de Teflon n'affecte pas le pH_{zpc} , ni les constantes d'acidité intrinsèques (section 5.2.3). Ces observations suggèrent donc que les collecteurs de Teflon n'affectent pas la morphologie, la minéralogie et les propriétés de surface des oxyhydroxydes de fer synthétiques.

Il est toutefois quasi impossible de faire les mêmes vérifications avec les oxyhydroxydes de fer diagénétiques. En effet, aucune autre méthode, que l'introduction de collecteurs, n'est connue pour isoler mécaniquement les oxyhydroxydes de fer formés dans les sédiments. Il est

possible d'isoler les oxyhydroxydes de fer présents dans les sédiments par voie chimique, en détruisant la matrice (ex: traitement NaOH 5M; Norrish et Taylor, 1961). Quelques travaux ont cependant montré que cette méthode change la nature cristalline des oxyhydroxydes de fer, surtout celle des phases amorphes ou mal cristallisées (ex: Goodman et al., 1988; Kämpf et Schwertmann, 1982). Des observations de morphologie de particules par microscopie électronique s'avèreraient aussi très difficile, étant donné leur faible abondance et le fait que les oxyhydroxydes de fer sont "perdus" dans une matrice complexe.

Cependant, deux types de particules d'oxyhydroxydes de fer étudiés ici présentent une morphologie semblable à celle des particules d'oxyhydroxydes de fer diagénétiques formées dans la colonne d'eau, près de la zone redox (ex: travaux de Tipping et al., 1981, 1989; Leppard et al., 1988; Buffle et al., 1989). Les nodules observés par ces auteurs montrent une forme et une taille similaires à ceux observés sur les collecteurs de Teflon. De plus, Tipping et al. (1989) rapportent la présence de matériel appelé "crumpled sheet" associé aux nodules; ce matériel montre une morphologie semblable à celle des aiguilles

recueillies sur les collecteurs de Teflon. Ils ont identifié, tout comme nous, ce matériel à de la lépidocrocite. De plus, des études portant sur les micro-organismes présents dans la colonne d'eau des lacs (ex: travaux de Shapiro et al., 1971; Haldal et Tumyr, 1983) rapportent la présence de structures filamenteuses riches en fer (s'apparentant aux masses de filaments observées dans certains dépôts, voir Fig. 5.11), lesquelles résultent de l'encroutement des bactéries par les oxydes de fer. Ces similarités suggèrent donc que les collecteurs de Teflon échantillonnent correctement les oxyhydroxydes de fer diagénétiques des sédiments lacustres. On ne peut toutefois prétendre que les proportions relatives des divers oxyhydroxydes de fer sont représentées sur les collecteurs.

Le seul artéfact noté dans l'utilisation des collecteurs de Teflon est la formation de chlorures ferriques; pour le moment, nous ne pouvons expliquer la formation de ce composé relativement soluble. Ce composé représente une faible proportion du dépôt de fer sur les collecteur. En effet, si on lui attribue la concentration totale des chlorures mesurés dans ces dépôts (tableau 5.9), on calcule que le fer sous forme de $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ représente

moins de 2% du fer total recueilli. Étant donné ces faibles proportions, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ influence probablement peu les mesures physico-chimiques effectuées sur les dépôts: pH_{zpc} , N_s et K_a^{int} .

6.2 Importance des oxydes de fer diagénétiques

Quelle est l'importance des oxyhydroxydes de fer diagénétiques par rapport à ceux provenant du bassin versant et de la déposition atmosphérique? Est-ce que la production d'oxyhydroxydes de fer par diagénèse est un phénomène marginal par rapport à l'apport de phases allochtones?

L'enrichissement en fer total observé dans les couches superficielles de sédiments lacustres oxiques (ex: lac Tantaré) est attribuable surtout à la diagénèse, à la condition qu'il n'y ait pas eu d'augmentation récente de la déposition du fer (Carignan et Tessier, 1988). Cette dernière condition est probablement remplie pour le cas du lac Tantaré, dont le bassin n'a pas été affecté par des feux de forêts, la construction de routes ou la coupe de bois au cours des cents dernières années au moins

(Carignan et Tessier, 1985). Il y a certains indices qu'une déposition d'oxyhydroxydes de fer diagénetiques se produit dans les premiers millimètres supérieurs des sédiments oxiques. D'abord, les profils de fer dissous (ex: Fig. 1.4 et ceux présentés par Belzile et Tessier, 1990) obtenus par dialyse *in situ* montrent souvent une disparition du fer dissous près de l'interface sédiments/eau. Récemment Davison et al. (1991) ont obtenu des profils de fer dissous à haute résolution spatiale (100 μm) dans les sédiments lacustres, lesquels montrent clairement la disparition de Fe dissous dans les premiers 4 à 10 mm sous l'interface sédiments/eau. Ces observations, obtenues en examinant les profils de fer dissous, sont confirmées par le fait qu'on observe que les dépôts d'oxyhydroxydes de fer sur les collecteurs de Teflon se produisent habituellement dans les premiers 5 mm des sédiments.

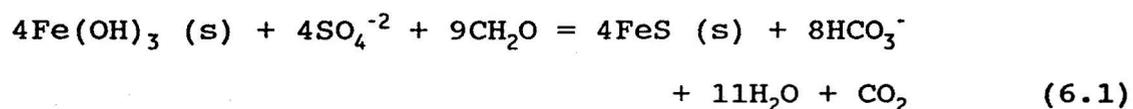
On peut calculer la concentration de fer total en excès ($[\text{Fe}_{\text{excès}}]$) à une profondeur donnée dans les sédiments, en faisant la différence entre la concentration de fer total à cette profondeur et celle en bas de la colonne de sédiments (section où la concentration de fer total ne varie plus avec la profondeur). Toutes les observations

mentionnées précédemment suggèrent que $[Fe_{excès}]$ est dû à la diagénèse. Pour les sédiments superficiels (0-0.5 cm) des stations TA-01, TA-02 et TA-03, on obtient des valeurs respectives de $[Fe_{excès}]$ de 160 et 440 et 1000 $\mu\text{moles/g}$ sédiment. Notons ici qu'il s'agit de valeurs minimales, étant donné qu'on n'a pas tenu compte de la bioturbation qui tend à mélanger les sédiments, soit en diminuant les concentrations de surface, car des particules riches en fer sont entraînées vers les sédiments sous-jacents, plus pauvres en fer. Malgré ce fait, les valeurs de $[Fe_{excès}]$ correspondent à un pourcentage (25 à 60% minimum) important des concentrations d'oxyhydroxydes de fer totaux ($[Fe_d]$) mesurées dans les mêmes sédiments superficiels (tableau 5.23). Ces résultats indiquent clairement que la production de fer diagénétique dans le lac Tantaré n'est pas un phénomène marginal et que la fraction d'oxyhydroxydes de fer diagénétiques présente dans les sédiments superficiels est aussi importante, sinon plus, que celle des oxyhydroxydes de fer d'autre origine (allochtone).

Des profils de Fe total similaires à ceux obtenus pour les sédiments du lac Tantaré, i.e. montrant un maximum de concentration sous la surface des sédiments, ont été

obtenus par Cornwell (1985), pour un lac d'origine glaciaire en Alaska, par Carignan et Nriagu (1985), pour des lacs du Bouclier canadien et par White et al. (1989), pour un lac de la région des Adirondacks. Selon ces auteurs, ces profils reflètent un enrichissement en oxyhydroxydes de Fe(III) diagénetiques dans les sédiments de surface, lequel est attribuable à la diffusion vers l'interface sédiments/eau, du Fe(II) dissous dans les sédiments anoxiques et de son oxydation en Fe(III) et sa précipitation subséquente sous forme d'oxyhydroxydes de fer.

Les oxyhydroxydes de fer peuvent être impliqués dans la production d'alcalinité par les sédiments, selon la réaction suivante (Brezonik et al., 1987):



où CH_2O représente, de façon simplifiée, la matière organique labile. L'alcalinité générée est permanente si le $\text{FeS} (\text{s})$ est incorporé définitivement dans les sédiments. Carignan et Tessier (1988) ont montré, pour des lacs de la région de Rouyn-Noranda soumis à de fortes

dépositions de SO_4^{-2} , que ce mécanisme est plausible et qu'il peut mener à une transformation progressive des oxyhydroxydes de fer labiles superficiels en un pic de FeS (s) situé sous la zone redox. Si la transformation se produit, les profils de fer total pourraient présenter à long terme, un pic de fer total sous la zone redox, plutôt qu'à la surface des sédiments. Ce phénomène se produit lorsque le taux d'enfouissement des oxyhydroxydes de fer labiles n'est pas balancé par le taux de diffusion de Fe(II) vers l'interface sédiments/eau. Aucun des trois profils de Fe total pour le lac Tantaré (Fig. 5.19) ne montre un tel comportement, suggérant que ce débalancement, s'il se produit, n'est pas très prononcé.

6.3 Nature des oxyhydroxydes de fer diagénétiques

Les résultats de diffraction-X et de diffraction des électrons, ainsi que les observations microscopiques, indiquent que les oxyhydroxydes de fer diagénétiques sont composés d'un mélange de formes amorphes et cristallines.

6.3.1 Lépidocrocite

Pour les oxyhydroxydes de fer naturels étudiés dans ce projet, l'ensemble de nos résultats convergent vers un

même point, i.e. que plusieurs échantillons recueillis sur les collecteurs de Teflon contiennent de la lépidocrocite. Le cas le plus clair est celui des oxyhydroxydes de fer du lac Tantaré, car les échantillons ont été étudiés de façon plus complète. Premièrement l'ensemble des réflexions observées en diffraction-X (soit 6.25, 3.30, 2.45, 1.94, 1.73 et 1.53 Å) indiquent sans aucun doute, la présence de lépidocrocite. La présence de matériel cristallin dans le dépôt d'oxyhydroxydes de fer de ce lac est aussi suggérée par les observations microscopiques. Les échantillons de ce lac contiennent une quantité importante de fines aiguilles (Fig. 5.10), dont le diamètre et la taille sont respectivement de 1-5 nm et 50 nm. La forme et la taille de ces aiguilles rappellent celles de la lépidocrocite synthétique (Fig. 5.7a et b). Les analyses de diffraction des électrons effectuées sur quelques fines aiguilles viennent corroborer celles de diffraction-X, i.e qu'il s'agit de lépidocrocite (soit d_{hkl} à 3.21, 2.49, 1.923 et 1.496 Å). Ces résultats montrent donc que la lépidocrocite est un des oxyhydroxydes de fer cristallins d'origine diagénétique pouvant se former dans les sédiments oxiques de ce lac. Il faut mentionner ici que la lépidocrocite a aussi été identifiée (par diffraction-X) dans des granules de Fe trouvées en abondance dans

certaines régions du lac Tantaré (Fig. 5.18). Elle représente l'oxyhydroxyde de fer cristallin majeur dans les granules, alors que la goethite est en traces. Dans les sédiments du lac Tantaré (station TA-03), où les oxyhydroxydes de fer sont les plus abondants, la lépidocrocite n'a pu toutefois être identifiée (Fig. 5.18), le seul minéral identifiable étant le quartz. Son absence des spectres de diffraction-X des sédiments peut entre autre être reliée à sa faible abondance, car un minéral présent dans une matrice doit représenter au moins 5% du total pour qu'on puisse le détecter en diffraction-X. En fait, $[Fe_h] = 569 \mu\text{moles/g}$ (tableau 5.23, station TA-03) dans ces sédiments. Par ailleurs, les observations morphologiques indiquent que les aiguilles (lépidocrocite) recueillies sur les collecteur de Teflon au lac Tantaré (TA-01) représentent environ 35% du dépôt de fer total, le reste étant principalement constitué de fer amorphe dispersé (tableau 5.9). Si on applique ce même pourcentage à la station TA-03, on obtient que la lépidocrocite devrait correspondre à $\approx 1\%$ du sédiment. Ce faible pourcentage, associé au fait que la lepidocrocite n'est pas parfaitement bien cristallisée, rend difficile sa détection par diffraction-X d'un échantillon de sédiments.

Les autres lacs ont été étudiés de façon moins intensive, mais on y note tout de même certaines évidences de formation de lépidocrocite dans les sédiments oxiques. L'examen par microscopie électronique de nombreux échantillons indique la présence d'aiguilles, semblables à celles trouvées dans le lac Tantaré, présumément de la lépidocrocite. Elles sont présentes dans les échantillons des lacs Clearwater, Wavy, Silver, Brady et Bigwind (tableau 5.9), en proportion variable. Les analyses de diffraction-X nous indiquent la présence de cet oxyhydroxyde de fer dans la plupart de ces lacs, soit dans Clearwater, Wavy, Brady et Bigwind, alors que sa présence est incertaine dans les lacs Silver et McFarlane (voir tableau 5.20). Les résultats de diffraction des électrons ne permettent toutefois pas d'identifier positivement que ces aiguilles sont de la lépidocrocite, car les patrons obtenus pour les aiguilles sont diffus et montrent peu de réflexions. Les patrons indiquent cependant un certain arrangement cristallin à l'intérieur de ces particules.

Jones et Bowser (1978), suite à l'étude de plusieurs travaux portant sur la composition des sédiments lacustres, rapportent que la lépidocrocite (γ -FeOOH) est un oxyhydroxyde de fer pouvant se former dans de tels

sédiments; les travaux cités par ces auteurs portent cependant sur des sédiments, soit riches en fer ou, contenant des granules de ferromanganèse. La seule étude récente (Schwertmann et al., 1987) rapportant la formation de lépidocrocite, accompagnée de goethite et de ferrihydrite, dans les sédiments de deux lacs de Finlande, porte aussi sur des sédiments riches en fer. Selon Schwertmann et al. (1987), les oxyhydroxydes de fer sont le produit d'oxydation d'eaux souterraines riches en (Fe(II)) entrant dans les sédiments des lacs. A notre connaissance, il n'existe aucune étude traitant de la formation de lépidocrocite dans des sédiments lacustres relativement pauvres en fer (i.e. similaires à ceux étudiés ici), où les oxyhydroxydes de fer diagénétiques ne forment pas d'accumulations importantes à la surface des sédiments.

La présence de lépidocrocite dans les dépôts d'oxyhydroxydes de fer naturels étudiés ici pouvait être soupçonnée, car on observe en laboratoire, que l'oxygénation d'une solution de Fe(II), mène à la formation de lépidocrocite (Sung et Morgan, 1980). La lépidocrocite est un minéral toutefois thermodynamiquement instable; à long terme, elle peut se transformer en

goethite (Schwertmann et Taylor, 1972). Cependant, la présence d'impuretés (ex: Si) en surface peut retarder ou inhiber la transformation (Anderson et Benjamin, 1985). D'après les résultats de diffraction-X des dépôts sur les collecteurs de Teflon, la goethite semble absente des dépôts d'oxyhydroxydes de fer diagénétiques de tous les lacs étudiés. Ces observations suggèrent fortement que la lépidocrocite ne se transforme que très lentement en goethite. Les "impuretés" associées aux oxyhydroxydes de fer naturels (voir tableau 5.8), dont Si, sont probablement responsables de la stabilité cristalline de la lépidocrocite.

La lépidocrocite identifiée dans les échantillons naturels n'est toutefois pas bien ordonnée, car la réflexion principale à 6.25 Å est souvent absente. Le degré de cristallinité de la lépidocrocite dépend principalement du taux d'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et de la présence d'impuretés dans le système. La cinétique d'oxydation du Fe(II) en Fe(III) influence le type d'oxyhydroxyde de fer formé; la ferrihydrite se forme généralement lors d'une oxydation rapide du Fe(II) et la lépidocrocite, lors d'une oxydation plus lente (Schwertmann et al., 1987). Dans le cas où la lépidocrocite se forme lors d'une oxydation

rapide, elle devient alors moins ordonnée (Schwertmann, 1985).

Dans le cas de la lépidocrocite formée dans les sédiments des divers lacs étudiés, le taux d'oxydation de Fe(II) peut avoir joué un rôle dans l'arrangement cristallin, car seuls les oxyhydroxydes de fer des lacs Tantaré et Clearwater (lacs à pH faible où la cinétique d'oxydation du Fe(II) devrait être lente) présentent une réflexion à 6.25 Å, suggérant la présence de lépidocrocite mieux cristallisée. Cette réflexion est toutefois absente des échantillons des autres lacs acides (Silver et Wavy). Par conséquent, le pH n'est possiblement pas le seul facteur impliqué; les impuretés (ex: Si; Schwertmann et Thalmann, 1976) présentes lors de la formation des oxyhydroxydes de fer peuvent affecter à divers degrés la cristallinité des oxyhydroxydes de fer et même parfois inhiber la formation de certaines phases. Le silicium (Si) ayant généralement une grande affinité pour les oxyhydroxydes de fer, il n'est pas surprenant d'en observer une certaine quantité associée aux oxyhydroxydes de fer naturels étudiés ici (tableau 5.8). Quant aux autres impuretés mesurées par énergie dispersive et lors des mises en solution des oxyhydroxydes de fer (soit SO_4 , PO_4 , Mn, Ca, K et Al,

leur effet sur la morphologie et la cristallinité de la lépidocrocite n'est pas mentionné dans la littérature. Seul l'aluminium (Al) a été étudié, il affecte entre autre la taille des cristaux de lépidocrocite, lorsqu'il est substitué au Fe dans la structure du cristal (Schwertmann et Wolska, 1990). Cependant, ce mécanisme de substitution a seulement été observé chez de la lépidocrocite synthétique.

En résumé, la formation, le degré de cristallinité et la stabilité de la lépidocrocite dans les sédiments de surface des lacs semblent reliés à un ensemble de facteurs (pH, impuretés), dont l'importance relative varie d'un lac à l'autre.

6.3.2 Ferrihydrite et fer amorphe

La ferrihydrite a longtemps été considérée comme un oxyhydroxyde de fer amorphe, car sa structure peu ordonnée a souvent échappé à l'identification par diffraction-X (Schwertmann, 1985). La ferrihydrite naturelle a principalement été identifiée dans les sols et dans les dépôts de surface terrestre (c.f. Carlson et Schwertmann, 1981), mais très rarement dans les sédiments lacustres. En

fait, seules quelques études (Schwertmann et al., 1987; Manning et al., 1983; 1985) mentionnent la présence de ferrihydrite dans les sédiments de lacs généralement riches en fer. Selon Schwertmann et Taylor (1979), la ferrihydrite est souvent associée à la lépidocrocite et/ou à la goethite dans les sols. D'après les résultats de diffraction-X obtenus pour les dépôts recueillis sur les collecteurs de Teflon, les oxyhydroxydes de fer diagénétiques des divers lacs étudiés contiennent tous de la ferrihydrite, exception faite du lac Tantaré, où sa présence est incertaine (tableau 5.20). L'identification de cet oxyhydroxyde de fer est basée essentiellement sur la réflexion à 2.20 Å.

La présence de ferrihydrite dans les dépôts d'oxyhydroxydes de fer diagénétiques était soupçonnée, car tout comme pour la lépidocrocite, la ferrihydrite synthétique peut être formée lors de l'oxydation d'une solution de Fe(II); sa formation est toutefois conditionnelle à la présence de Si et C_{org} dans l'eau (Karim, 1984). Quelques travaux mentionnent également que la ferrihydrite peut être synthétisée par hydrolyse rapide d'une solution de Fe(III) (Towe et Bradley, 1967). La ferrihydrite est thermodynamiquement instable et se transforme généralement

en goethite (Carlson et Schwertmann, 1981). Des travaux récents de Cornell et al. (1989) indiquent que la ferrihydrite synthétique peut aussi se transformer en lépidocrocite, et ce en présence de ligands organiques réducteurs (L-cystéine), en milieu légèrement acide. En milieu naturel, il appert toutefois que la ferrihydrite soit beaucoup plus stable que lorsqu'elle est étudiée au laboratoire, car les impuretés (ex: Si et C_{org}) présentes à la surface stabilisent la structure du cristal et inhibent possiblement les transformations ultérieures (Schwertmann et al., 1986). Les quantités importantes de C_{org} et de Si associées aux oxyhydroxydes de fer naturels (voir tableau 5.8), semblent appuyer cette hypothèse, car la goethite n'a pas été identifiée dans les dépôts d'oxyhydroxydes de fer recueillis sur les collecteurs de Teflon. Quant à la transformation de ferrihydrite en lépidocrocite, ce mécanisme n'a été observé qu'en laboratoire.

Il est toutefois difficile d'assigner des morphologies particulières à la ferrihydrite. Tipping et al. (1989) ont cependant identifié de la ferrihydrite sous forme de nodules, dans des particules de fer diagénétiques se formant à la barrière redox dans la colonne d'eau d'un

lac. Nos résultats de diffraction des électrons des nodules présents dans les dépôts d'oxyhydroxydes de fer montrent des patrons très diffus, ne permettant pas la mesure de d_{hkl} . Ils suggèrent toutefois un certain ordre cristallin à l'intérieur des nodules, alors que les filaments et le matériel amorphe dispersé ne montrent pas de patrons en diffraction des électrons.

Quant au fer amorphe, il semble être un composant important des oxyhydroxydes de fer diagénétiques déposés sur le Teflon, si l'on se fie aux observations microscopiques, lesquelles montrent une grande quantité de matériel sans forme particulière et dispersé (voir tableau 5.9). L'abondance relative des oxydes de fer amorphes dans les sédiments est toutefois difficile à estimer, car les attaques chimiques sur les sédiments de surface ne sont pas sélectives pour cette forme, i.e. que le fer amorphe, la ferrihydrite et la lépidocrocite sont tous attaqués par le même réactif. La combinaison de facteurs, comme le pH et les impuretés, lesquels peuvent inhiber partiellement à complètement la cristallisation des oxydes de fer (Schwertmann et Thalmann, 1976), sont probablement à l'origine de la formation de fer amorphe dans les sédiments oxiques des lacs.

6.3.3 Goethite

La goethite ne peut être identifiée sans ambiguïté par diffraction-X dans les sédiments du lac Tantaré (Fig. 5.18). De plus, elle n'est pas identifiée dans les dépôts d'oxyhydroxydes de fer diagénétiques déposés sur les collecteurs de Teflon. Cependant, certains indices suggèrent qu'elle est présente dans les sédiments du lac Tantaré. Les résultats des extractions chimiques montrent qu'il existe une fraction importante d'oxyhydroxydes de fer cristallins (Fe_d - Fe_h ; tableau 5.23) dans les sédiments oxyques superficiels du lac Tantaré. D'après les études relatives aux formes cristallines attaquées par les réactifs utilisés (voir section 3.3.2), il pourrait s'agir de goethite et/ou d'hématite. De plus, la goethite est présente en traces dans les granules de fer formés dans les sédiments de surface de ce même lac, alors que l'hématite n'est pas identifiée.

Une partie de la goethite pourrait provenir du bassin versant, car elle est un oxyhydroxyde de fer important des sols (Schwertmann, 1985). Certains facteurs indiquent cependant qu'au moins une partie pourrait être d'origine diagénétique. En effet, l'excès de fer total à la station

TA-03 ($[Fe_{\text{excès}}] \approx 1000 \mu\text{moles/g séd.}$; tableau K), attribué au fer diagénétique, est plus élevé que le fer extractible avec l'hydroxylamine ($[Fe_h] = 569 \mu\text{moles/g séd.}$; tableau 5.23). La présence de goethite diagénétique est aussi appuyée par le fait que les granules de fer d'origine diagénétique, retrouvés près de la station TA-03, contiennent un peu de goethite. La transformation lente de la lépidocrocite en goethite (Schwertmann et Cornell, 1991; Schwertmann et Taylor, 1972) explique possiblement la présence de goethite dans les sédiments de surface du lac Tantaré, car sa formation directe, via l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) en présence de CO_2 (Schwertmann et Cornell, 1991), est peu probable. En fait, si la goethite était formée directement, elle devrait se retrouver sur les collecteurs de Teflon, au même titre que les autres oxyhydroxydes de fer (lépidocrocite et ferrihydrite) dérivés de Fe(II).

L'absence de la goethite des dépôts d'oxyhydroxydes de fer diagénétiques recueillis sur les collecteurs de Teflon s'explique probablement par le fait que la transformation de lépidocrocite en goethite est un processus lent (Schwertmann et Cornell, 1991), surtout en présence d'impuretés (ex: Si; Schwertmann et Taylor, 1972). Les

plaquettes de Teflon échantillonnent des oxyhydroxydes de fer jeunes, alors que les oxyhydroxydes de fer des granules sont possiblement plus vieux.

6.3.4 Comparaison entre les oxyhydroxydes de fer naturels et ceux utilisés pour étudier l'adsorption

Le tableau 6.1 montre que les oxyhydroxydes de fer utilisés comme modèles pour étudier l'adsorption des métaux sont essentiellement la goethite et l'hydroxyde de fer amorphe obtenu par précipitation d'un sel de Fe(III). Au cours de la présente étude, nous avons noté plusieurs indices montrant que les oxyhydroxydes de fer diagénétiques diffèrent de ceux couramment utilisés au laboratoire pour les études d'adsorption.

Diffraction et microscopie

La diffraction-X et la diffraction des électrons indiquent en effet clairement la présence, dans la plupart des lacs étudiés, de deux oxyhydroxydes de fer cristallins (lépidocrocite et ferrihydrite dérivées de Fe(II)). Les observations microscopiques suggèrent aussi la présence de

Tableau 6.1: Études d'adsorption sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques

Étude	Référence
Cd sur Fe amorphe	Kinniburgh <i>et al.</i> , 1976
Cd sur Fe amorphe	Davis et Leckie, 1979
Cd sur Fe amorphe	Leckie <i>et al.</i> , 1980
Cd sur Fe amorphe	Millward, 1980
Cd sur Fe amorphe	Benjamin et Leckie, 1981a et b
Cu sur Fe amorphe	Davis, 1977
Cu sur Fe amorphe	Millward et Moore, 1982
Pb sur Fe amorphe	Kinniburgh <i>et al.</i> , 1976
Pb sur Fe amorphe	Benjamin et Leckie, 1982
Ni sur Fe amorphe	Kinniburgh <i>et al.</i> , 1976
Ni sur Fe amorphe	Leckie <i>et al.</i> , 1984
Zn sur Fe amorphe	Benjamin et Leckie, 1981a et b
Zn sur Fe amorphe	Millward et Moore, 1982
Cd sur goethite	Balistrieri et Murray, 1982
Cu sur goethite	Balistrieri et Murray, 1983
Cu sur goethite	Tipping <i>et al.</i> , 1983
Pb sur goethite	Balistrieri et Murray, 1983
Zn sur goethite	Balistrieri et Murray, 1982
Ni sur goethite	Theis et Richter, 1980
Zn sur lépidocrocite	Madrid <i>et al.</i> , 1991

quantités importantes de fer amorphe diagénétique dérivé de l'oxydation de Fe(II) (voir tableau 5.9). Les travaux de Crosby et al. (1983) montrent que les oxyhydroxydes de fer synthétiques amorphes dérivés d'une oxydation lente de Fe(II) ont des propriétés de surface (porosité et surface spécifique) différentes de celles des oxyhydroxydes de fer amorphes dérivés d'une précipitation de grandes concentrations de Fe(III), comme on les prépare généralement en laboratoire.

Concentration de sites

De façon générale, la concentration de sites (N_s) des oxyhydroxydes de fer déposés sur le Teflon est inférieure à celle des oxyhydroxydes de fer amorphes synthétiques (données dans la littérature, ex: Hsi et Langmuir, 1985); pour la plupart des lacs, elle est statistiquement plus grande que celle de la goethite (voir section 5.1.3). Pour quelques lacs (Wavy, Silver, McFarlane, Bigwind et Gullfeather), la valeur de N_s n'est toutefois pas statistiquement différente de celle mentionnée dans la littérature pour la lépidocrocite synthétique.

pH de charge nulle

Le pH_{zpc} des oxyhydroxydes de fer diagénétiques est toujours plus petit que celui de la goethite, de la lépidocrocite, de la ferrihydrite et des oxyhydroxydes de fer amorphes synthétiques (voir section 5.2.7). Schwertmann et Fetcher (1982) ont également trouvé que la ferrihydrite naturelle formée dans des sols montrait des pH_{zpc} beaucoup plus bas (i.e. 5.30-7.50) que celui observé pour la ferrihydrite synthétique pure ($\text{pH}_{\text{zpc}} = 8.00$). En fait, ils ont associé la baisse de pH_{zpc} à une augmentation de Si dans la ferrihydrite. Les rapports Si/Fe (10-27%) conduisant à une baisse significative du pH_{zpc} étaient cependant beaucoup plus élevés que ceux observés dans la présente étude (voir tableau 5.8); pour cette raison, nous ne croyons pas que seule l'association de Si avec les oxyhydroxydes de fer diagénétiques soit responsable des valeurs basses de pH_{zpc} mesurées. D'autres auteurs ont noté, dans des expériences de laboratoire, que l'association de SO_4 (Pyman et al., 1979) et PO_4 (Bowden et al., 1980) avec les oxyhydroxydes de fer diminuait le pH_{zpc} , mais encore une fois, les concentrations impliquées étaient beaucoup plus grandes que celles observées ici. Par ailleurs, l'adsorption de matière organique naturelle,

pourrait expliquer la baisse de pH_{zpc} qu'on observe (Dzombak et Morel, 1990). Quelques auteurs ont étudié l'adsorption de matière organique naturelle sur des oxyhydroxydes métalliques (Davis, 1982; Davis et Leckie, 1980; Tipping, 1981a et b; Tipping et Cooke, 1982; Tipping et Heaton, 1983). Entre autre, Tipping (1981 a et b) et Tipping et Cooke (1982) ont démontré que l'adsorption de substances humiques naturelles sur une suspension de goethite synthétique confère une charge négative à ce substrat à $\text{pH} \approx 7.00$. Beckett et Ngoc (1990) ont montré qu'à $\text{pH} 5.9$, des concentrations de matière organique dissoute aussi faibles que 0.5 mg C/l peuvent changer la charge de surface de la goethite, de positif (en absence de matière organique) à négatif. Dans le cas des oxyhydroxydes de fer naturels étudiés ici, il est difficile de faire un lien entre les valeurs de pH_{zpc} mesurées et les concentrations de carbone organique dosées dans ces mêmes échantillons, car les valeurs de C_{org} obtenues comprennent, en plus de la fraction adsorbée, une fraction détritique, qui est sûrement importante (si l'on se fie aux observations microscopiques). Le rôle de la matière organique adsorbée sur la charge de surface des oxyhydroxydes de fer naturels n'est toutefois pas à écarter, étant donné les concentrations de carbone

organique dissous dans les lacs étudiés, soit 2-10 mg C/l (voir tableau 4.2). En fait, des études de Beckett et Ngoc (1990), Hunter (1980) et Niehof et Loeb (1972) montrent que de façon générale, les particules aquatiques naturelles sont chargées négativement dû à la présence de matière organique à la surface de ces particules. Pour les oxyhydroxydes de fer naturels étudiés ici, il est donc probable que la matière organique, plus que les autres impuretés, soit responsable des basses valeurs de pH_{zpc} observées.

Constantes d'acidité intrinsèques

Il est difficile de comparer, sur une base statistique, les valeurs de K_a^{int} des oxyhydroxydes de fer naturels avec celles obtenues en laboratoire pour des oxyhydroxydes de fer synthétiques, parce que les auteurs présentent des valeurs uniques et qu'on n'a pas d'information sur l'erreur associée à la valeur présentée. Même si Smith et Jenne (1991) ont calculé, à partir d'un ensemble de données de la littérature sur la goethite et les oxyhydroxydes de fer amorphes, des valeurs moyennes de $\text{p}K_{a1}^{\text{int}}$ (5.0 ± 0.5) et $\text{p}K_{a2}^{\text{int}}$ (10.9 ± 0.5), la comparaison n'est pas possible, car ils ont utilisé le modèle de la

triple couche, alors que nos constantes ont été déterminées avec le modèle de capacité constante, qui est un cas spécial du modèle de la couche diffuse (Dzombak et Morel, 1990).

La Figure 6.1 présente les valeurs moyennes de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} des oxyhydroxydes de fer diagénétiques (agés de 3 et 12 mois, car ils ne sont pas statistiquement différents), ainsi que les valeurs individuelles de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} de quelques oxyhydroxydes de fer synthétiques, pour lesquels le modèle de la couche diffuse ou de capacité constante a été utilisé pour le calcul des pK_a^{int} . D'après la Figure 6.1, les valeurs de pK_a^{int} des oxyhydroxydes de fer synthétiques, tout particulièrement celles des oxyhydroxydes de fer amorphes et de la goethite, sont différentes de celles des oxyhydroxydes de fer diagénétiques.

On examine ci-dessous les effets que peuvent avoir des variations de K_a^{int} , semblables à celles observées pour les oxyhydroxydes de fer naturels (tableau 5.7), sur les courbes de pourcentage de métal adsorbé en fonction du pH. Le modèle de complexation de surface utilisé pour déterminer ces courbes est celui de la couche diffuse.

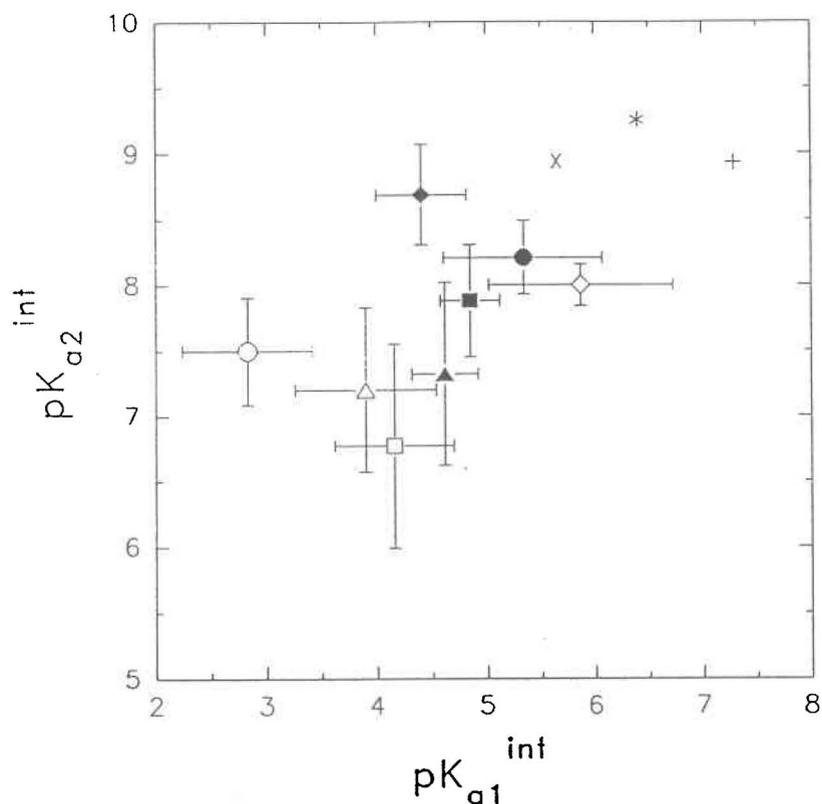
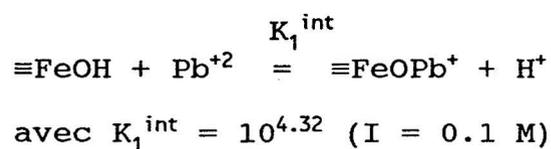


Figure 6.1: Graphique pK_{a1}^{int} vs pK_{a2}^{int} d'oxyhydroxydes de fer naturels et synthétiques;

- (+) valeurs moyennes de Dzombak et Morel (1990), pour les oxydes de fer amorphes synthétiques;
- (x) valeurs de Davies (1986) pour la lépidocrocite synthétique;
- (*) valeurs de Sigg (1979) pour la goethite;
- (O) CL-05, temps de séjour 3 et 12 mois;
- (□) WA-02, temps de séjour 3 et 12 mois;
- (△) SI-02, temps de séjour 3 et 12 mois;
- (◇) MC-03, temps de séjour 3 mois;
- (●) BY-01, temps de séjour 3 et 12 mois;
- (■) BW-02, temps de séjour 3 et 12 mois;
- (▲) GF-01; temps de séjour 3 et 12 mois;
- (◆) TA-01, temps de séjour 3 et 12 mois;

étant donné que c'est celui pour lequel les données d'entrée sont les mieux répertoriées (Dzombak et Morel, 1990). Ce modèle d'adsorption est inclus dans le modèle informatisé d'équilibre HYDRAQL (Papelis et al., 1988), dont nous nous sommes servis pour le calcul. Les données suivantes ont été utilisées pour toute les simulations:

- Concentration de fer amorphe: 90 mg/l (ou 10^{-3} M si P.M. = 90 g)
- Force ionique: 0.1 M (NaNO_3)
- Métal: Pb
- Concentration total de Pb dans le système: 5×10^{-7} M
- T : 25 ° C
- N_s : 5×10^{-3} mole/mole Fe
- Surface spécifique: 600 m^2/g d'oxyhydroxyde de fer
- Réaction d'adsorption du Pb:



La première étape a consisté à reproduire un des exemples présentés dans le livre de Dzombak et Morel (1990), en utilisant les valeurs de K_a^{int} suivantes recommandées par ces auteurs:

$$- K_{a1}^{\text{int}} = 10^{-7.18} \quad (I = 0.1 \text{ M})$$

$$- K_{a1}^{\text{int}} = 10^{-8.82} \quad (I = 0.1 \text{ M})$$

Cette courbe (courbe a, Fig. 6.2) nous a ensuite servi pour évaluer l'effet de changements de K_a^{int} . La Figure 6.2 montre que l'utilisation de constantes d'acidité mesurées pour les stations BY-01 ($K_{a1}^{\text{int}} = 10^{-5.86}$ et $K_{a2}^{\text{int}} = 10^{-7.92}$, courbe b), TA-01 ($K_{a1}^{\text{int}} = 10^{-4.08}$ et $K_{a2}^{\text{int}} = 10^{-8.83}$, courbe c) et CL-05 ($K_{a1}^{\text{int}} = 10^{-2.30}$ et $K_{a2}^{\text{int}} = 10^{-7.07}$, courbe d) a une très forte influence sur la courbe de % de Pb adsorbé en fonction du pH. De façon systématique, l'introduction des valeurs de K_a^{int} mesurées aux diverses stations mène, à un pH donné, à une augmentation du % de Pb adsorbé, comparativement à celui de la courbe a. Rappelons ici, que des mesures *in situ* récentes suggèrent également que l'adsorption de métaux traces sur les oxyhydroxydes de fer naturels de sédiments est plus importante que celle prédite par les études d'adsorption en laboratoire de ces mêmes métaux sur des oxyhydroxydes de fer synthétiques (Tessier et al., 1989; 1991).

On n'a pas pu malheureusement vérifier l'effet de N_s sur ces courbes, étant donné que Dzombak et Morel (1990) ont distingué deux types de sites pour l'adsorption de cations

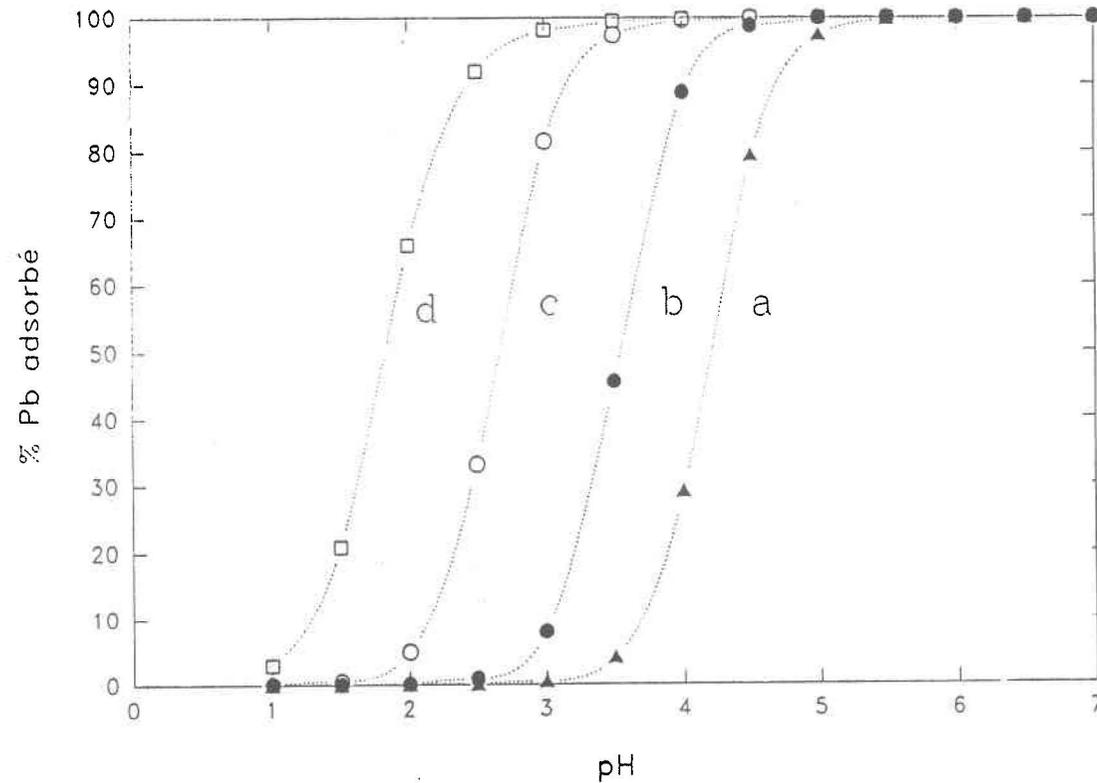


Figure 6.2: Simulation de l'adsorption (%) de Pb en fonction du pH sur un oxyde de fer amorphe synthétique en utilisant les valeurs de K_a^{int} de Dzombak et Morel (1990) (courbe a), les K_a^{int} obtenus pour la station BY-01 (courbe b), les K_a^{int} obtenus pour la station TA-01 (courbe c) et les K_a^{int} obtenus pour la station CL-05 (courbe d). Les courbes ont été simulées en utilisant le modèle de la couche diffuse.

sur les oxyhydroxydes de fer amorphes: des sites dits "forts" et "faibles" , dont ils évaluent les concentrations respectives à 5×10^{-3} mole/mole Fe et 0.2 mole/mole Fe. Les résultats d'adsorption de métaux traces sur les oxyhydroxydes de fer synthétiques s'expliquent en ne faisant appel qu'aux sites "forts", alors que la mesure par tritium donne l'ensemble des sites.

Des valeurs de K_a^{int} différents peuvent être une des explications aux divergences entre les mesures *in situ* et les prédictions, mais ce n'est pas la seule et, de plus, il faut la nuancer. En effet, dans notre évaluation de l'effet des variations de K_a^{int} sur l'importance de l'adsorption, nous avons fait l'hypothèse que seules les valeurs de K_a^{int} changeaient, i.e. la constante d'adsorption (K_1^{int}), la surface spécifique et la concentration de sites forts étaient identiques pour les oxyhydroxydes de fer amorphes synthétiques et pour les oxyhydroxydes de fer naturels, ce qui n'est pas rigoureusement le cas.

6.3.5 Variations inter-sites

Plusieurs indices recueillis au cours de cette étude suggèrent que la composition des oxyhydroxydes de fer diagénétiques ou leur degré de cristallinité varie d'un site à l'autre:

- l'examen des photographies de microscopie électronique montre des différences dans les formes particulières d'oxyhydroxydes de fer (voir tableau 5.9). Par exemple, le lac Tantaré présente toujours de façon consistante une abondance d'aiguilles identifiées comme de la lépidocrocite et très peu de nodules et filaments. Par contre, les photographies obtenues pour les lacs McFarlane et Gullfeather montrent respectivement une abondance de nodules et de filaments et très peu d'aiguilles.

- les réflexions observées en diffraction-X, ainsi que leur nombre, varient d'un site à l'autre (voir tableaux 5.12 à 5.19). Par exemple, pour le lac Tantaré, on observe beaucoup de réflexions qui sont associées à la lépidocrocite, dont la réflexion principale à 6.25 Å, et on ne retrouve pas la réflexion à 2.20 Å qui est associée à la ferrihydrite. Par contre, dans le lac Gullfeather,

les deux seules réflexions observées indiquent la présence de ferrihydrite, la lépidocrocite est absente.

- les valeurs de N_s varient généralement d'un site à l'autre (voir tableau A en annexe). Par exemple, les valeurs de N_s mesurées pour le lac Tantaré sont significativement différentes de celles mesurées pour les lacs Wavy, McFarlane, Brady, Bigwind et Gullfeather.

- des différences inter-sites existent aussi pour les valeurs de pH_{zpc} (voir tableau B en annexe). Par exemple, celles déterminées pour le lac Tantaré sont significativement différentes de celles mesurées pour les lacs Clearwater, Wavy et Silver.

- les valeurs de pK_{a1}^{int} et pK_{a2}^{int} diffèrent aussi d'un site à l'autre (voir tableau C en annexe). A titre d'exemple, les valeurs mesurées de pK_{a1}^{int} mesurées pour le lac Tantaré diffèrent significativement de celles des lacs Clearwater, McFarlane, Brady et Bigwind; celles de pK_{a2}^{int} du même lac sont significativement différentes de celles des lacs Clearwater, Wavy, Silver, McFarlane, Bigwind et Gullfeather.

Il existe cependant des paires de stations pour lesquelles l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques étudiées ici (N_s , pH_{zpc} , K_{a1}^{int} et K_{a2}^{int}) n'est pas statistiquement différent: WA-02 et SI-02, BW-02 et GF-01 et, MC-03 et BY-01.

Les différences inter-sites de N_s , pH_{zpc} et K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int} et de cristallinité des oxyhydroxydes de fer peuvent expliquer en partie la variabilité observée pour la détermination de constantes d'adsorption de métaux traces sur des oxyhydroxydes de fer naturels par des mesures *in situ* (Tessier et al., 1989, 1991; Johnson, 1986; voir aussi la section 1.3). Dans ces études, on fait en effet l'hypothèse que N_s et K_a^{int} sont constants d'un site à l'autre, la présente étude montre que ce n'est pas nécessairement le cas. En fait, d'après les résultats de simulation de l'adsorption de Pb sur des oxyhydroxydes de fer (Fig. 6.2), des variations de K_a^{int} semblables à celles observées dans ce travail conduisent à des variations de K_A semblables à celles observées par Tessier et al. (1989).

7. CONCLUSIONS

Les oxyhydroxydes de fer naturels recueillis sur des collecteurs de Teflon sont composés d'un mélange de phases amorphes et cristallines (lépidocrocite et ferrihydrite), dont l'abondance relative varie d'une station à l'autre. Ces oxyhydroxydes de fer se présentent sous différents types de morphologie, lesquels varient aussi en abondance d'un site à l'autre. Dans un futur proche, il serait donc intéressant de déterminer les conditions menant à la formation d'un certain type d'oxyhydroxyde de fer et de morphologie. Même si nous avons déjà pointé que quelques facteurs (dont les impuretés et le taux d'oxydation de Fe(II)) peuvent influencer la nature cristalline et la morphologie des oxyhydroxydes de fer, il apparaît nécessaire de faire ressortir le ou les facteur(s) déterminant(s), afin de prévoir le genre d'oxyhydroxydes de fer formés dans des conditions données.

Nos travaux suggèrent que les oxyhydroxydes de fer naturels possèdent des caractéristiques physico-chimiques différentes (i.e. pH_{zpc} , N_s et K_a^{int}) de celles des phases synthétiques utilisées pour les études d'adsorption (surtout la goëthite et les formes amorphes dérivées de

Fe(III)). Les deux oxyhydroxydes de fer synthétiques souvent utilisés pour les travaux d'adsorption en laboratoire sont utiles pour le développement de théories, mais ils ne sont pas représentatifs des oxyhydroxydes de fer impliqués dans les processus d'adsorption en milieu naturel. De plus, les différences inter-sites observées au niveau de paramètres des modèles d'adsorption (soit N_s et K_a^{int}) laissent supposer des différences inter-sites dans le degré d'adsorption des éléments traces. Si on veut prédire l'adsorption des métaux traces sur les oxyhydroxydes de fer naturels, il sera utile d'étudier en laboratoire l'adsorption sur des oxyhydroxydes de fer amorphes dérivés de Fe(II), ainsi que sur les formes plus cristallines comme la lépidocrocite et la ferrihydrite qu'on retrouve dans les sédiments. L'influence d'impuretés dans les oxyhydroxydes de fer, notamment le carbone organique, sur leurs propriétés d'adsorption devrait aussi être étudiée plus attentivement.

En dernier lieu, le rôle des microorganismes dans la formation des oxyhydroxydes de fer naturels pourrait être clarifié, car dans certains lacs de bas pH (comme Silver où le $\text{pH} \approx 4$), la cinétique d'oxydation chimique du Fe(II) devrait être très lente. Il est difficile d'expliquer, par

l'oxydation chimique seule, la formation de grandes quantités d'oxyhydroxydes de fer diagénétiques sur les collecteurs de Teflon insérés dans les sédiments des ces lacs.

8. RÉFÉRENCES

- Anderson, P.R. et Benjamin, M.M., 1985. "Effects of silicon on the crystallization of Fe(III) oxides". Environ. Sci. Technol., vol. 19, p.p. 1048-1053.
- Anderson, M.A. et Malotky, D.T., 1979. "The adsorption of protolysable anions on hydrous oxides at the isoelectric pH". J. Colloid. Interf. Sci., vol.72, p.p. 413-427.
- Atkinson, R.J., Posner, A.N. et Quirk, J.P., 1967. "Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface". J. Physical Chemistry, vol. 71, p.p. 550-558.
- Balistrieri, L.S. et Murray, J.W., 1987. "The influence of the major ions of seawater on the adsorption of simple organic acids by goethite". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 51, p.p. 1151-1160.
- Balistrieri, L.S. et Murray, J.W., 1983. "Metal-solid interactions in the marine environment: estimating apparent equilibrium binding constants". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 47, p.p. 1091-1098.
- Balistrieri, L.S. et Murray, J.M., 1982. "The adsorption of Cu, Pb, Zn and Cd on goethite from major ion seawater". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 46, p.p. 1253-1265.
- Balistrieri, L.S. et Murray, J.M., 1981. "The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) in major ion seawater". Am. J. Sci., vol. 281, p.p. 788-806.
- Balistrieri, L.S. et Murray, J.M., 1979. "Surface of goethite (α -FeOOH) in seawater", dans E.A. Jenne [Ed], Chemical modeling in aqueous systems. Am. Chem. Soc. Symp. Series no. 93, p.p. 275-298.
- Beckett, R. et Ngoc, P.L., 1990. "The role of organic matter and ionic composition in determining the surface charge of suspended particles in natural waters". Colloids and Surfaces. vol. 44, p.p. 35-49.
- Belzile, N. et Tessier, A., 1990. "Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 54, p.p. 103-109.

- Belzile, N., DeVitre, R. et Tessier, A., 1989. "In situ" collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments". Nature, vol.340, p.p. 376-377.
- Benjamin, M.M. et Leckie, J.O., 1982. "Effects of complexation by Cl, SO₄ and S₂O₃ on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces". Environm. Sci. Technol., vol. 16, p.p. 162-170.
- Benjamin, M.M. et Leckie, J.O., 1981a. "Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide". J. Colloid. Interf. Sci., vol. 79, p.p. 209-221.
- Benjamin, M.M. et Leckie, 1981b. "Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxyde". J. Colloid. Interf. Sci., vol. 83, p.p. 209-2221.
- Benjamin, M.M., 1978. Effects of competing metals and complexing ligands on trace metal adsorption at the oxide/solution interface. Thèse de doctorat, Université Stanford, Californie.
- Beveridge, T.J., 1989. "Role of cell design in bacterial metal accumulation and mineralization." Ann, Rev. Microbiol., vol. 43, p.p. 147-171.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L. et Murad, E., 1990. "A poorly crystallized oxyhydroxo-sulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 54, p.p. 2743-2755.
- Birnie, A.C. et Paterson, E., 1991. "The mineralogy and morphology of iron and manganese oxides in an imperfectly drained scottish soil." Geoderma, vol. 50, p.p. 219-237.
- Bowden, J.W., Nagarajah, S., Barrow, N.J., Posner, A.M. et Quirk, J.P., 1980. "Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface". Austr. J. Soil Res., vol. 18, p.p. 49-60.
- Brady, K.S., Bigham, J.M., Jaynes, W.F. et Logan, T.J., 1986. "Influence of sulfate on Fe-oxide formation: comparison with a stream receiving acid mine drainage". Clays and Clay Minerals, vol. 34, p.p. 266-274.

- Brezonik, P.L., Baker, L.A. et Perry, T.E., 1987. "Mechanisms of alkalinity generation in acid-sensitive soft water lakes", dans R.A. Hites et S.J. Eisenreich [Eds], Sources and fates of aquatic pollutants. Amer. Chem. Soc., p.p. 229-260.
- Brauner, S., Emmett, P.H. et Teller, E., 1938. "Adsorption of gases in multimolecular layers". J. Chem. Soc., vol. 60, p.p. 309-319.
- Buckley, A., 1989. "An electron microprobe investigation of the chemistry of ferromanganese coatings on freshwater sediments." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 53, p.p. 115-124.
- Buffle, J., De Vitre, R.R., Perret, D. et Leppard, G.G., 1989. "Physico-chemical characteristics of colloidal iron phosphate species formed at the oxic-anoxic interface of an eutrophic lake." Geochim. Cosmochim. Acta., vol. 53, p.p. 399-408.
- Carignan, R. et Tessier, A., 1985. "Zinc deposition in acid lakes: the role of diffusion". Science, vol. 228, p.p. 1524-1526.
- Carignan, R. et Nriagu, J., 1985. "Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 49, p.p. 1753-1764.
- Carignan, R., Rapin, F. et Tessier, A., 1985. "Sediment porewater sampling for metals analysis : A comparison of techniques". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 49, p.p. 2493-2497.
- Carignan, R. et Tessier, A., 1988. "The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Québec." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 52, p.p. 1179-1188.
- Carlson, L. et Schwertmann, U., 1981. "Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica." Geochim. Cosmochim. Acta., vol. 45, p.p. 421-429.
- Carlson, L. and Schwertmann, U., 1980. "Natural occurrence of ferroxhyte (γ' -FeOOH)." Clays and Clay Minerals, vol. 28, p.p. 272-280.

- Carpenter, R.H. et Hayes, W.B., 1980. "Annual accretion of Mn-Fe-oxides and certain associated metals in a stream environment." Chemical Geology, vol. 29, p.p. 249-259.
- Chao, T.T., 1984. "Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration". J. Geochem. Explor., vol. 20, p.p. 101-135.
- Chapman, B.M., Jones, D.R. et Jung, R.F., 1983. "Processes controlling metal ion attenuation in acid-mine drainage streams." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 47, p.p. 1957-1973.
- Childs, C.W., Downes, C.J. et Wells, N., 1982. "Hydrous iron oxide minerals with short range order deposited in a spring/stream system, Tongario National Park, New-Zealand." Austr. J. Soil Res., vol. 20, p.p. 119-129.
- Childs, C.W., Goodman, B.A., Paterson, E. et Woodhams, W.D., 1980. "The nature of iron in akaganeite (β -FeOOH)." Austr. J. Chem., vol. 33, p.p. 15-26.
- Childs, C.W., 1975. "Composition of iron-manganese concretions from some New-Zealand soils." Geoderma, vol. 13, p.p. 141-152.
- Chukhrov, F.W., Zvyagin B.B., Ermilova, L.P. et Gorshov, A.I., 1973. "New data on iron oxides in the weathering zone", dans J.M. Serratosa [Ed], Proc. Int. Clay. Conf., Madrid, 1970. Division de Ciencias, CSIC, Madrid, p.p. 333-341.
- Cook, R.B., 1984. "Distribution of ferrous iron and sulphide in an anoxic hypolimnion." Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 41, p.p. 286-293.
- Cornell, R.M., Schneider, W. et Giovanoli, R., 1989. "The transformation of ferrihydrite into lepidocrocite." Clay Minerals, vol. 24, p.p. 549-553.
- Cornwell, J.C., 1985. "Sediment accumulation rates in an Alaskan arctic lake using a modified ^{210}Pb technique." Can. J. Fish Aquat. Sci., vol. 42, p.p. 809-814.
- Crerar, D.A., Knox, G.W. et Means, J.L., 1979. "Biogeochemistry of bog iron in the New Jersey Pine Barrens." Chemical Geology, vol. 24, p.p. 111-135.

- Crosby, S.A., Glasson, D.R., Cuttler, A.H., Butler, I., Turner, D.R., Whitfield, M. et Millward, G.E., 1983. "Surface area and porosities of Fe(II)- and Fe(III)-derived oxyhydroxides". Environ. Sci. Technol., vol. 17, p.p. 709-713.
- Davies, S.H.R. et Morgan, J.J., 1989. "Manganese (II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces". J. Colloid. Interf. Sci., vol. 129, p.p. 63-77.
- Davies, S.H.R., 1986. "Mn(II) oxidation in the presence of lepidocrocite: the influence of other ions", dans J.A. Davis et K.F. Hayes [Eds], Geochemical processes at mineral surfaces. A.C.S. Ser. 323, p.p. 487-502.
- Davis, J.A., 1982. "Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface". Geochim. Cosmochim. Acta., vol. 46, p.p. 2381-2393.
- Davis, J.A. et Leckie, J.O., 1980. "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions." J. Colloid. Interf. Sci., vol. 74, p.p. 32-43.
- Davis, J.A. et Leckie, J.O., 1979. "Speciation of adsorbed ions at the oxide/water interface", dans E.A. Jenne [Ed], Modeling in aqueous systems. Adv. Chem. Ser., vol. 93, p.p. 299-317.
- Davis, J.A., James, J.O. et Leckie, J.O., 1978. "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 1. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes". J. Colloid. Interf. Sci., vol. 63, p.p. 480-499.
- Davis, J.A. et Leckie, J.O., 1978. "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 2. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metals ions". J. Colloid. Interf. Sci., vol. 67, p.p. 90-107.
- Davis, J.A., 1977. The structure of the oxide/aqueous electrolyte interface. Thèse de doctorat, Université Stanford, Californie. 286 p.
- Davison, W., 1991. "Oxidative and reducing environments in lakes: Iron and Manganese", dans A. Lerman [Ed], Lakes II. (soumis pour publication)

- Davison, W. et De Vitre, R.R., 1991. "Iron particles in freshwater", dans J. Buffle et H.P. Van Leeuwen [Eds], Environmental particles. Vol. 1, p.p. 316-355.
- Davison, W., Grime, G.W., Morgan, J.A.W. et Clarke, K., 1991. "Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution". Nature, vol. 352, p.p. 323-325.
- Davison, W., 1985. "Conceptual models for transport at a redox boundary", dans W. Stumm [Ed], Chemical processes in lakes. pp. 31-53.
- Davison, W. et Seed, G., 1983. "The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 47, p.p. 67-79.
- Davison, W., 1982. "Transport of iron and manganese in relation to the shape of their concentration depth profiles". Hydrobiologia, vol. 92, p.p. 463-471.
- Dawson, B.S.W., Ferguson, J.E., Campbell, A.S. et Cutter, E.J.B., 1985. "Distribution of elements in some Fe-Mn nodules and an iron-pan in some gley soils of New-Zealand." Geoderma, vol. 35, p.p. 127-143.
- Dempsey, B.A. et Singer, P.C., 1980. "The effects of calcium on the adsorption of zinc by MnO_x (s) and $Fe(OH)_3$ (am)" dans R.A. Baker [Ed], Contaminants and sediments. vol. 2, p.p. 334-352.
- De Vitre, R.R., Belzile, N. et Tessier, A., 1991. "Speciation and adsorption of As on diagenetic iron oxyhydroxides." Limnol. Oceanogr., vol. 36, p.p. 1480-1485.
- Dillon, D.J., Evans, H.E. et Scholer, P.J., 1988. "The effects of acidification on metal budgets of lake catchments". Biogeochemistry, vol. 5, p.p. 201-220.
- Dymond, J., Lyle, M., Finney, B., Piper, D.Z., Murphy, K., Conard, R. et Pisiias, N., 1984. "Ferromanganese nodules from MANOP sites H, S, and R. Control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 48, p.p. 931-949.

- Dzombak, D.A. et Morel, F.M.M., 1990. "Properties of hydrous ferric oxide," dans Surface complexation modeling, hydrous ferric oxide. Wiley Interscience Publ., 331 p.
- Elderfield, H., Hawkesworth, C.J. et Greaves, M.J., 1981. "Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 45, p.p. 513-528.
- Ferris, F.G., Schultze, S., Witten, T.C., Fyfe, W.S. et Beveridge, T.J., 1989. "Metal interactions with microbial biofilm in acidic and neutral pH environments". Appl. Environ. Microbiol., vol. 55, p.p. 1249-1257.
- Ferris, F.G., Tazaki, K. et Fyfe, W.S., 1989. "Iron oxides in acid-mine drainage environments and their association with bacteria". Chemical Geology, vol. 74, p.p. 321-330.
- Forbes, E.A., Posner, A.M. et Quirk, J.P., 1976. "The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite". J. Soil Sci., vol. 27, p.p. 335-347.
- Froelich P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. et Maynard, V., 1979. "Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 43, p.p. 1075-1090.
- Ghiorse, W.C., 1984. "Biology of iron- and manganese-depositing bacteria." Ann. Rev. Microbiol., vol. 38, p.p. 515-550.
- Ghiorse, W.C. et Hirsh, P., 1979. "An ultrastructural study of Iron and Manganese deposition associated with extracellular polymers of Pedomicrobium-like budding bacteria". Arch. Microbiol., vol. 123, p.p. 213-226.
- Goodman, B.A., Berrow, M.L. et Russell, J.D., 1988. "Transformation of poorly crystalline oxides during boiling with NaOH to concentrate iron oxides from soils." J. Soil Sci., vol. 39, p.p. 87-98.
- Hayes, K.F., Redden, G., Ela, W. et Leckie, J.O., 1991. "Surface complexation Models: An evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral

- titration data." J. Colloid Interf. Sci., vol. 142, p.p. 448-469.
- Hayes, K.F. et Leckie, J.O., 1986. "Mechanism of lead adsorption at the goethite-water interface", dans J.A. Davis et K.F. Hayes [Eds], Geochemical processes at mineral surfaces. p.p. 114-141.
- Heldal, M. et Tumyr, O., 1983. "*Gallionella* from metalimnion in an eutrophic lake: morphology and X-ray energy dispersive microanalysis of apical cells and stalks." Can. J. Microbiol., vol. 29, p.p. 303-308.
- Hem, J.D., 1976. "Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 40, p.p. 599-609.
- Hem, J.D., 1972. "Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and groundwater". Wat. Resour. Res., vol. 8, p.p. 661-679.
- Hemni, T., Wells, N., Childs, C.W. et Parfitt, R.L., 1980. "Poorly-ordered iron rich precipitates from springs and streams on andesitic volcanoes." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 44, p.p. 365-372.
- Hiraide, M., Ishii, M. et Mizuike, A., 1988. "Speciation of iron in river water". Analytical Sci., vol. 4, p.p. 605-609.
- Hsi, C.K.D. et Langmuir, D., 1985. "Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: application of the surface complexation site binding model". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 49, p.p. 1931-1941.
- Huang, C.P. et Stumm, W., 1973. "Specific adsorption of cations on hydrous γ - Al_2O_3 ". J. Colloid. Interf. Sci., vol. 43, p.p. 409-420.
- Huerta-Diaz, M.A. et Morse, H.W., 1990. "A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite". Marine Chemistry, vol., 29, 119-144.
- Humecki, H.J., 1988. "Polymers and contaminants by infrared microspectroscopy". Pract. Spectrosc. (Infrared Microspectroscopy), vol. 6, p.p. 51-72

- Hunter, K.A., 1980. "Microelectrophoretic properties of natural surface-active organic matter in coastal seawater". Limnol. Oceanogr., vol. 25, p.p. 807-822.
- James, R.O. et Parks, G.A., 1982. "Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties", dans E. Matijevic [Ed], Surf. Colloid. Sci., vol. 12, p.p. 119-216.
- James, R.O. et Healy, T.W., 1972. "Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface. III. A thermodynamic model of adsorption". J. Colloid. Interf. Sci., vol. 40, p.p. 65-81.
- Jeffries, D.S., 1984. "Atmospheric deposition of pollutants in the Sudbury area", dans J. Nriagu [Ed], Environmental impacts of smelters. p.p. 117-154.
- Jenne, E.A., 1987. Sediment quality criteria for metals: 11. Review of methods for quantitative determination of important adsorbants and sorbed metals in sediments. Work Assignment 56. Task 4. US E.P.A.
- Johnson, C.A., 1986. "The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage : the adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe-oxyhydroxides". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 50, p.p. 2433-2438.
- Jones, B.F. et Bowser, C.J., 1978. "The mineralogy and related chemistry of lake sediments", dans: A. Lerman [Ed], Lakes: chemistry, geology, physics. Springer-Verlag New-York Inc., p.p. 179-235.
- Kämpf, N. et Schwertmann, U., 1982. "The 5M NaOH concentration treatment for iron oxides in soils." Clays and Clay Minerals, vol. 30, p.p. 401-408.
- Karim, Z., 1984. "Characteristics of ferrihydrite formed by oxidation of FeCl₂ solutions containing different amounts of silica". Clays and Clay Minerals, vol. 32, p.p. 181-184.
- Kinniburgh, D.G., Jackson, M.L. et Syers, J.K., 1976. "Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium". Soil Sci. Soc. Amer. J., vol. 40, p.p. 796-799.

- Lazaroff, N., Sigal, W. et Wasserman, A., 1982. "Iron oxidation and precipitation of ferric hydrosulfate by resting "Thiobacillus ferroxydans" cells." Appl. Envir. Microbiol., vol. 43, p.p. 924-938.
- Leckie, J.O., Appleton, A.R., Ball, N.B., Hayes, K.F. et Honeyman, B.D., 1984. " Adsorptive removal of trace elements from fly-ash pond effluents onto iron oxyhydroxides". Electric Power Research Institute Report, EPRI-RP-910-1, Palo Alto, Californie.
- Leckie, J.O., Benjamin, M.M., Hayes, K., Kaufman, G. et Altmann, S., 1980. "Adsorption/coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide". Electric Power Research Institute Report, CS-1513, Pala Alto, Californie.
- Leppard, G.G., DeVitre, R.R., Perret, D. et Buffle, J., 1989. "Colloidal iron oxyhydroxy-phosphate: the sizing and morphology of amorphous species in relation to partitionning phenomena." The Sci. Tot. Environ., vol. 87/88, p.p. 345-354.
- Leppard, G.G., Buffle, J., De Vitre, R.R. et Perret, D., 1988. " The ultrastructure and physical characteristics of a distinctive colloidal iron particulate isolated from a small eutrophic lake." Arch. Hydrobiol., vol. 113, p.p. 405-425.
- Leppard, G.G., Massalski, A. et Lean, D.R.S., 1977. "Electron opaque fibrils in lakes: their demonstration, their biological derivation and their potential significance in the redistribution of cations." Protoplasma, vol. 92, p.p. 289-309.
- Lion, L.W., Altmann, R.S. et Leckie, J.O., 1982. "Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic coatings". Environ. Sci. Technol., vol. 16, p.p. 660-666.
- Lord, C.J., 1982. "A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. J. Sediment. Petrol., vol. 52, p.p. 664-666.
- Luoma, S.N. et Bryan, G.W., 1981. "A statistical assesment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants". Sci. Tot. Environ., vol. 17, p.p. 165-196.

- Madrid, L., Diaz-Barrientos, E. and Contreras, M.C., 1991. "Relationships between zinc and phosphate adsorption on montmorillonite and an iron oxyhydroxide". Austr. J. Soil. Res., vol. 29, p.p. 239-247.
- Mann, S., Frankel, R.B. et Blakemore, R.P., 1983. "Structure, morphology and crystal growth of bacterial magnetite". Nature, vol. 310, p.p. 405-407.
- Manning, P.G., Lum, K.R. et Wong, H.K.T., 1985. "Origin and age of the ferrihydrite layer in lake Ontario sediments." Can. Mineral., vol. 23, 103-110.
- Manning, P.G., Lum, K.R. et Birchall, T., 1983. "Forms of iron, phosphorus and trace metal ions in a layered sediment core from lake Ontario." Can. Mineral. vol. 21, p.p. 121-128.
- Marsh, J.G., Crosby, S.A., Glasson, D.R. et Millward, G.E., 1984. "BET Nitrogen adsorption studies of iron oxides from natural and synthetic sources". Thermochimica Acta, vol. 82, p.p. 221-229.
- Matsuda, T., Endo, J., Osakabe, N. et Tonomura, A., 1983. "Morphology and structure of biogenic magnetite particles". Nature, vol. 302, p.p. 711-712.
- Millward, G.E. et Moore, R.M., 1982. "The adsorption of Cu, Mn, and Zn by iron oxyhydroxide in model estuarine solutions." Water Res., vol. 16, p.p. 981-985.
- Millward, G.E., 1980. "The adsorption of cadmium by iron (III) precipitates in model estuarine solutions." Environm. Technol. Lett., vol. 1, p.p. 394-399.
- Morse, J.W., Millero, F.J., Cornwell, J.C. et Rickard, D., 1987. "The chemistry of hydrogen sulphide and iron sulphide systems in natural waters." Earth Sci., vol. 24, p.p. 1-42.
- Murad, E. et Schwertmann, U., 1988. "Iron oxide mineralogy of some deep-sea ferromanganese crusts." Am. Mineral., vol. 73, p.p. 1395-1400.
- Murray, J.W., 1979. "Iron oxides", dans R.G. Burns [Ed], Marine Minerals., Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, vol. 6, p.p. 47-98.

- Neihof, R.A. et Loeb, G.I., 1972. "The surface charge of particulate matter in seawater". Limnol. Oceanogr., vol. 17, p.p. 7-16.
- Nembrini, G., Capobianco, J.A., Garcia, J. et Jacquet, J.M., 1982. "Interaction between interstitial water and sediments in two cores of lake Léman, Switzerland". Hydrobiologia, vol. 92, p.p. 363-375.
- Norrish, K. et Taylor, R.M., 1961. "The isomorphic replacement of iron by aluminium in soil goethites." J. Soil Sci., vol. 12, p.p. 294-306.
- Nowlan, G.A., McHugh, J.B. et Hessin, T.D., 1983. "Origin of concretionary Mn-Fe-oxides in stream sediments of Maine, USA." Chemical Geology, vol. 38, p.p. 141-156.
- Papelis, C., Hayes, K.F. et Leckie, J.O., 1988. "HYDRAOL: a program for the determination of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface-complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface". 130 p.
- Parfitt, R.L., Childs, C.W. et Eden, D.N., 1988. "Ferrihydrite and allophane in four andepts from Hawaii and implications for their classification." Geoderma, vol. 41, p.p. 223-241.
- Parks, G.A., DeBruyn, P.L., 1962. "The zero point of charge of oxides". J. Physical Chemistry, vol. 66, p.p. 967-973.
- Peachy, L.D., 1958. "Thin sections. 1. A study of section thickness and physical distortion produced during microtomy." J. Biophys. Biochem. Cytol., vol. 4, p.p. 233-242.
- Poppe, L.J., Commeau, R.F., Commeau, J.A., Manheim, F.T. et Aruscavage, P.J., 1984. "Ferromanganese micronodules from the surficial sediments of Georges Bank." J. Mar. Res., vol. 42, p.p. 463-472.
- Pyman, M.A.F., Bawden, J.M. et Posner, A.M., 1979. "The movement of titration curves in presence of specific adsorption". Aust. J. Soil Res., vol. 17, p.p. 191-195.
- Russell, J.D., Parfitt, R.L., Frazer, A.R. et Farmer, V.C., 1974. "Surface structure of gibbsite, goethite and phosphated goethite". Nature, vol. 248, p.p. 220-221.

- Salomons, W. et Forstner, V., 1984. Metals in the hydrocycle. Springer, Berlin. 349 p.
- Schindler, P.W. et Stumm, W., 1987. "The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals", dans: W. Stumm [Ed], Aquatic surface chemistry. Wiley Interscience, p.p. 83-107.
- Schindler, P.W., Huang, C.P. et James, R.O., 1981. "Surface complexes at the oxide/water interface", dans M. Anderson et A. Rubin [Eds], Adsorption of inorganics at the solid/liquid interface. p.p. 1-49.
- Schindler, P.W., Fürst, B., Dick, R. et Wolf, P.J., 1976. "Ligand properties of surface silanol groups. 1. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+} ." J. Colloid. Interf. Sci., vol. 55, p.p. 469-475.
- Schindler, P.W., 1975. "Removal of trace metals from the ocean : a zero order model". Thalassia Jugoslavica. vol. 11, p.p. 101-111.
- Schindler, P.W., 1967. "Heterogeneous equilibria involving oxides, hydroxides, carbonates, and hydroxide carbonates", dans W. Stumm [Ed], Equilibrium concepts in natural water systems. Adv. Chem. Ser., vol. 67, p.p. 196-221.
- Schwertmann, U., 1991. "Solubility and dissolution of iron oxides", dans Y. Chen et Y. Hadar [Eds), Iron nutrition and interactions in plants. p.p. 3-27.
- Schwertmann, U. et Cornell, R.M., 1991. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. VCH Verlagsgesellschaft, 137 p.
- Schwertmann, U. et Wolska, E., 1990. "The influence of aluminium on iron oxide. XV: Al for Fe substitution in synthetic lepidocrocite." Clays and Clay Minerals, vol. 38, p.p. 209-212.
- Schwertmann, U. et Murad, E., 1988. "The nature of an iron oxide-organic iron association in a peaty environment." Clay Minerals, vol. 23, p.p. 292-299.
- Schwertmann, U., Carlson, L. et Murad, E., 1987. "Properties of iron oxides in two Finnish lakes in relation to the environment of their formation." Clays and Clay Minerals, vol. 35, p.p. 297-304.

- Schwertmann, U., Kodama, H. et Fisher, W.R., 1986. "Mutual interaction between organic and iron oxides" dans Interactions of soil minerals with natural organics and microbes, Soil Sci. Soc. Am. Spec. Publ. no 17, p.p. 223-250.
- Schwertmann, U., 1985. "The effect of pedogenic environment on iron oxide minerals." Advances in Soil Sci., vol. 1, p.p. 172-180.
- Schwertmann, U., Carlson, L. et Fetcher, H., 1984. "Iron oxide formation in artificial ground waters". Schweiz. Z. Hydrol., vol. 46, p.p. 185-191.
- Schwertmann, U. et Fetcher, H., 1982. "The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate". Clay Minerals, vol. 17, p.p. 471-476.
- Schwertmann, U. et Taylor, R.M., 1979. "Natural and synthetic poorly crystallized lepidocrocite". Clay Minerals, vol. 14, p.p. 285-293.
- Schwertmann, U. et Fitzpatrick, R.W., 1977. "Occurrence of lepidocrocite and its association with goethite in Natal soils." Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 41, p.p. 1013-1018.
- Schwertmann, U. et Thalmann, H., 1976. "The influence of [Fe(II)], [Si], and pH on the transformation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous FeCl₂ solutions". Clay Minerals, vol. 11, p.p. 189-199.
- Schwertmann, U. et Taylor, R.M., 1972. "The transformation of lepidocrocite to goethite." Clays and Clay Minerals, vol. 20, p.p. 151-158.
- Shapiro, J., Edmondson, W.T. et Allison, D.E., 1971. "Changes in the chemical composition of sediments of lake Washington, 1958-1970." Limnol. Oceanogr., vol. 16, p.p. 437-452.
- Siffert, C., 1989. L'effet de la lumière sur la dissolution des oxydes de fer (III) dans les milieux aqueux. Thèse de doctorat, ETH, Suisse. 117 p.
- Sigg, L., Sturm, M. et Kistler, D., 1987. "Vertical transport of heavy metals by settling particles in lake Zurich." Limnol. Oceanogr., vol. 32, p.p. 112-130.

- Sigg, L.M., 1979. Die Wechselwirkung von Anionen und schwachen Saeuren mit α -FeOOH (goethit) in waessriger Loesun. These de doctorat, ETH, Zurich, 141 p.
- Smith, R.W. et Jenne, E.A., 1991. "Recalculation, evaluation, and prediction of surface complexation constants for metal adsorption on iron and manganese oxides." Environ. Sci. Technol., vol. 25, p.p. 525-531.
- Smith, R.W. et Martell, A.E., 1976. Critical stability constants: Inorganic complexes. vol. 4.
- Sozanski, A.G. et Cronan, D.S., 1979. "Ferromanganese concretions in Shebandowan lakes, Ontario." Can. J. Earth Sci., vol. 16, 126-140.
- Stouff, P. et Boulègue, J., 1989. "Geochemistry and crystallochemistry of oceanic hydrothermal manganese oxyhydroxides showing Mn-Cu association." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 53, p.p. 833-843.
- Stumm, W. et Morgan, J.J., 1981. Aquatic Chemistry, 2^{em} ed Wiley InterScience, 780 p.
- Stumm, W., Huang, C.P. et Jenckins, S.R., 1970. "Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems". Croat. Chem. Acta., vol. 42, p.p. 223-
- Stumm, W. et Lee, G.F., 1961. "Oxygenation of ferrous iron". Ind. Eng. Chem., vol. 53, p.p. 143-146.
- Sulzberger, B., Schnoor, J.L., Giovanoli, R., Hering, J.G. et Zobrist, J., 1990. "Biogeochemistry of iron in an acidic lake". Aquatic Sci., vol. 52, p.p. 56-74.
- Sung, W. et Morgan, J.J., 1981. "Oxidative removal of Mn(II) from solution catalysed by the γ -FeOOH (lepidocrocite) surface". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 45, p.p. 2377-2383.
- Sung, W. et Morgan, J.J., 1980. "Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems". Environ. Sci. Technol., vol. 14, p.p. 561-568.
- Süsser, P. et Schwertmann, U., 1983. "Iron oxide mineralogy of ochreous deposits in drain pipes and ditches." Z. f. Kulturtechnik u. Flurbereinigung, vol. 24, p.p. 386-443.

- Swallow, K.C., Hume, D.N. et Morel, F.M.M., 1980. "Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide". Environ. Sci. Technol., vol. 14, p.p. 1326-1331.
- Tessier, A., 1991. "Sorption of trace metals in natural waters", dans J. Buffle et H.P. Van Leeuwen [Eds], Sampling and characterization of environmental particles. IUPAC. (accepté pour publication)
- Tessier, A., Carignan, R. et Belzile, N., 1990. "Reactions of trace elements near the sediment-water interface in lakes", dans J. De Pinto et W. Lick [Eds], Transport and transformation of contaminants near the sediment-water interface. (sous presse)
- Tessier, A., Carignan, R., Dubreuil, B. et Rapin, F., 1989. "Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 53, p.p. 1511-1522.
- Tessier, A., Rapin, F. et Carignan, R., 1985. "Trace metals in oxic lake sediments : possible adsorption onto iron oxyhydroxides". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 49, p.p. 183-194.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Auclair, J.C. et Bisson, M., 1984. "Relationships between the partitioning of trace metals in sediments and their accumulation in the tissues of the freshwater mollusc *Ellipsio Complanata* in a mining area". Can. J. Fish. Aquat. Sci., vol. 41, p.p. 1463-1472.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. et Bisson, N., 1979. "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". Anal. Chem., vol. 51, p.p. 844-851.
- Theis, T.L. et Richter, R.O., 1980. "Adsorption reactions of nickel species at oxide surfaces", dans M.C. Kavanaugh et J.O. Leckie [Eds], Particulates in water: characterization, fate, effects, and removal., Adv, Chem. Ser., vol. 189.
- Tippling, E., Thompson, D.W. et Woof, C., 1989. "Iron oxide particulates formed by oxygenation of natural and model lakewaters containing Fe(II)". Arch. Hydrobiol., vol. 115, p.p. 59-70.

- Tippling, E. et Heaton, M.J., 1983. "The adsorption of aquatic substances by two oxides of manganese". Geochem. Cosmochim. Acta, vol. 47, 1393-1397.
- Tippling, E. et Cooke, D., 1982. "The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α -FeOOH) in freshwater". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 46, p.p. 75-80.
- Tippling, E., Woof, C. et Cooke, D., 1981. "Iron oxide from a seasonally anoxic lake." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 45, p.p. 1411-1419.
- Tippling, E., 1981a. "Adsorption of aquatic humic substances by iron oxides". Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 45, p.p. 191-199.
- Tippling, E., 1981b. "Adsorption by goethite (α -FeOOH) of humic substances from three different lakes". Chemical Geology, vol. 33, p.p. 81-89.
- Towe K.M. et Bradley, W.F., 1967. "Mineralogical constitution of colloidal "hydrrous ferric oxides". J. Colloid. Interf. Sci., vol. 24, 384-392.
- Van den Hull, H.J. et Lycklema, A.J., 1968. "Determination of specific surface area of dispersed materials: comparison of the negative adsorption method with other methods". J. Amer. Chem. Soc., vol. 90, p.p. 3010-3015.
- Walker, A., 1983. "The effects of magnetite on oxalate- and dithionite-extractable iron". Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 47, p.p. 1022-1026.
- Watson, M.L., 1958. "Staining of tissue sections for electron microscopy with heavy metals." J. Biophysic. Biochem. Cytol., vol. 4, p.p. 475-478.
- White, J.R., Gubala, C.P., Fry, B., Owen, J. et Mitchell, M.J., 1989. "Sediment biogeochemistry of iron and sulfur in an acidic lake." Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 53, p.p. 2547-2599.
- Yates, D.E., et Healy, T.W., 1976. "The structure of the silica/electrolyte interface". J. Colloid. Interf. Sci., vol. 55, p.p. 9-19.

Yates, D.E., 1975. The structure of the oxide/aqueous electrolyte interface. Thèse de doctorat, Université de Melbourne, Australie. 246 p.

Yates, D.E. et Healy, T.W., 1975. "Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces". J. Colloid. Interf. Sci., vol. 52, p.p. 222-228.

Zachara, J.M., Girvin, D.C., Schmidt, R.L. et Resch, C.T., 1987. "Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions". Environ. Sci. Technol., vol. 21, p.p. 589-594.