

INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps.

Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.

**ProQuest Information and Learning
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA
800-521-0600**

UMI[®]



Université d'Ottawa • University of Ottawa

Caractérisation de la ferrihydrite authigénique synthétisée sous différentes conditions et en présence ou absence de bactéries

par
Pierre-Jean Thibault

Thèse soumise à
la Faculté des Études Supérieures et Postdoctorales
en réalisation partielle des exigences
pour le diplôme de Maîtrise en Sciences

Département des Sciences de la Terre
Université d'Ottawa
Ottawa, Ontario, Canada
Le 12 janvier 2002



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-67871-7

Canada

Résumé

De la ferrihydrite à 2 lignes a été synthétisée sous différentes conditions, puis caractérisée par microscopie électronique à transmission, par diffraction des rayons X et particulièrement par spectroscopie de Mössbauer. Trois milieux de synthèse ont été étudiés (1- en présence de bactéries *Bacillus subtilis*, 2- en présence de *Bacillus licheniformis* et 3- abiotiques) à différentes concentrations de fer (1×10^{-3} M, 5×10^{-3} M et 1×10^{-4} M) et différents pH. On a aussi étudié l'effet de deux sels précurseurs dans les synthèses ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), celui du séchage (mouillé, séché à l'air ou lyophilisé) et celui du vieillissement des échantillons. On a trouvé que la présence de bactéries affecte la cristallinité et instaure un désordre structural. À faible concentration de fer, les échantillons biotiques montrent du Fe^{2+} . La concentration et le vieillissement montrent des tendances opposées entre biotiques et abiotiques. Le type de sel utilisé a un effet important mais le pH et la méthode de séchage beaucoup moins. La thèse comprend enfin une revue de littérature des paramètres de Mössbauer de la ferrihydrite.

Abstract

2-line ferrihydrite was synthesized under different conditions, then characterized by transmission electron microscopy, by X-ray diffraction and particularly by Mössbauer spectroscopy. Three synthesis media have been investigated: (1- in the presence of *Bacillus subtilis* bacteria, 2- in the presence of *Bacillus licheniformis* and 3- abiotic) at different concentrations of iron (1×10^{-3} M, 5×10^{-3} M and 1×10^{-4} M) and different pH, (6, 7, 8 and 9). We have also studied the effects: of two precursor salts in the synthesis ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), of the drying method (wet, air-dried or freeze-dried) and of the aging of the samples. We have found that the presence of bacteria affects the crystallinity and creates structural disorder. At lower iron concentration, the biotic samples show some Fe^{2+} . The concentration and aging variations show opposite trends between biotic and abiotic samples. The type of salt used has an important effect but the pH and the drying method have a much smaller one. The thesis comprises a literature review of the Mössbauer parameters of ferrihydrite.

Remerciements

J'aimerais d'abord remercier mon superviseur, Dr. Denis G. Rancourt, pour sa patience exemplaire, son aide inestimable et son support constant dans ce projet. J'aimerais également remercier Dr. Danielle Fortin pour m'en avoir fait comprendre toute l'importance et aussi pour son aide tout aussi inestimable. Je voudrais aussi remercier Dr. Gilles Lamarche pour avoir réalisé les mesures préliminaires de magnétométrie (non encore publiées).

Je ne pourrais pas non plus passer sous silence le travail de Gabriella Giustiniano, de Milena Kushnir et de Nathalie Roux dont l'aide a été précieuse dans les toutes premières étapes du projet. De plus, je voudrais remercier Dr. Denis Mavrocordatos pour ses conseils d'expert ainsi que son aide cruciale dans les synthèses et dans les premières mesures, en particulier avec le microscope électronique.

Je tiens aussi à remercier mes collègues de laboratoire Patrick Mercier, Dr. Mei Zhen Dang et Dr. Ken Lagarec pour leurs nombreuses contributions dans plusieurs aspects de ce travail, notamment avec la diffraction des rayons X, les mesures de Mössbauer à l'azote liquide et l'interprétation des diffractogrammes et des spectres de Mössbauer. J'aimerais également les remercier pour les discussions utiles que j'ai eues avec eux.

Pour leur soutien lors de la rédaction et leur amitié, merci également à Jim Evans

et Jean-Paul Prévost.

Enfin, j'aimerais remercier d'une manière générale les organisateurs et participants des conventions ICAME '99 et ISEB XIV pour toutes les idées et réflexions que ces deux événements ont permis de faire germer en moi.

Grâce à toutes ces personnes, j'ai l'impression d'avoir appris énormément et d'avoir eu la chance de contribuer au moins un peu à l'avancement de la science.

Énoncé d'originalité

L'idée pour ce projet a germé lors de discussions informelles impliquant Dr. Denis Rancourt, Dr. Danielle Fortin, Dr. Denis Mavrocordatos, Mlle Nathalie Roux et l'auteur. Les synthèses des échantillons, ainsi que le montage des grilles de microscopie, ont été faites par Dr. Mavrocordatos, par Mlle Roux et par l'auteur, grâce aux installations aimablement mises à leur disposition par Dr. Danielle Fortin. Plusieurs mesures préliminaires inspirantes ont été faites par Dr. Mavrocordatos et Mlle Roux mais chacune des photos TEM, diffractogrammes et spectres de Mössbauer présentés ici ont été obtenus expérimentalement (en incluant la préparation des échantillons), analysés et interprétés par l'auteur exclusivement. Plusieurs personnes ont fourni de précieux commentaires, discussions informelles et suggestions, et leurs apports respectifs sont décrits dans les remerciements.

Ce projet comprend certaines nouveautés, parmi lesquelles les plus dignes de mention sont:

- 1- La première confirmation qu'il existe une différence cristallographique réelle entre la ferrihydrite à 2 lignes synthétisée expérimentalement en présence et en absence de bactéries. Cette confirmation nous vient des photos TEM et des spectres de Mössbauer.

- 2- **La première étude à grande échelle de la variabilité des paramètres des spectres de Mössbauer des divers matériaux qu'on peut identifier comme étant de la ferrihydrite dans la littérature scientifique.**
- 3- **Enfin, la première mention jamais faite de la présence de fer sous forme Fe^{2+} dans la ferrihydrite biotique et du lien possible entre ce phénomène et la présence des bactéries.**

Table des matières

Résumé	I
Abstract	II
Remerciements	III
Énoncé d'originalité	V
Table des matières	VII
Liste des figures	XII
Liste des tableaux	XVIII
Liste des abréviations et des symboles utilisés	XIX
Organisation de la thèse	XXI
Chapitre 1. Introduction	1
1.1. Présentation du projet	1

1.1.1. Objectifs	1
1.1.2. Méthodes de caractérisation utilisées	3
1.2. La ferrihydrite	4
1.2.1. Historique	4
1.2.2. État actuel des connaissances	5
1.2.3. L'ambiguïté de la nature de la ferrihydrite	9
1.2.4. Importance de la ferrihydrite	12
1.3. Les bactéries	16
1.3.1. Importance et abondance	16
1.3.2. La paroi et les groupes fonctionnels	18
1.3.3. Les exopolymères	19
1.4. Interactions entre les bactéries et les minéraux	20
1.4.1. Importance	20
1.4.2. Mécanismes de précipitation biotique	21
 Chapitre 2. Méthodes de synthèse des échantillons	 25
2.1. Culture des bactéries	25
2.2. Synthèse des oxydes de fer	26
2.3. Préparation et conservation des échantillons pour les analyses	29
 Chapitre 3. Méthodes de caractérisations utilisées	 31
3.1. Microscopie électronique à transmission	31

3.1.1. Fonctionnement général de l'appareil	31
3.1.2. Montage des grilles	32
3.1.3. Description du microscope utilisé	33
3.1.4. Photographies et agrandissements au microscope	33
3.1.5. Développement et agrandissements photographiques	34
3.1.6. Analyse des photos	34
3.2. Diffraction des rayons X	35
3.2.1. Théorie de la diffraction	35
3.2.2. Préparation des diffracteurs	36
3.2.3. Description de l'appareil utilisé	37
3.2.4. Mesures	37
3.2.5. Modélisation et analyse des diffractogrammes	38
3.3. Spectroscopie de Mössbauer	39
3.3.1. Théorie de la spectroscopie et signification des paramètres	39
3.3.2. Préparation des absorbeurs	43
3.3.3. Description de l'appareil utilisé et des mesures	44
3.3.4. Modélisation et analyse des spectres	45
Chapitre 4. Revue de littérature des paramètres de Mössbauer	48
4.1. Les données couvertes par la revue	48
4.1.1. Publications utilisées	48
4.1.2. Échantillons étudiés expérimentalement	50

4.1.3. Paramètres utilisées	51
4.2. Résultats et Discussion de la revue de littérature	55
4.2.1. Groupement par type de matériau	55
4.2.2. Comparaison avec les arséno-ferrihydrites	61
4.2.3. Comparaison entre les échantillons synthétiques et naturels	61
4.2.4. Histogrammes de fréquences de l'éclatement quadrupolaire	64
4.3. Synthèse des paramètres de la ferrihydrite	67
 Chapitre 5. Résultats	 69
5.1. Microscopie électronique à transmission	69
5.2. Diffraction des rayons X	86
5.3. Spectroscopie de Mössbauer	100
 Chapitre 6. Discussion	 102
6.1. Comparaison entre les échantillons biotiques et abiotiques	102
6.2. Comparaison entre les deux espèces de bactéries	109
6.3. Validité du pH comme paramètre	111
6.4. Comparaison entre les différentes concentrations	116
6.5. Comparaison entre les deux formes de fer initial (Fe^{2+} et Fe^{3+})	119
6.6. Comparaison entre les échantillons lyophilisé, séché à l'air et mouillé	123
6.7. Étude du vieillissement des échantillons	124

Chapitre 7. Conclusion	128
7.1. Résumé des découvertes principales	128
7.2. Sujets de recherche complémentaires suggérés	130
 Références	 133
 Annexe A.1. Liste annotée des échantillons utilisés dans la revue de littérature (chapitre 4).	 145
 Annexe A.2: Spectres de Mössbauer et courbes de modélisation utilisés	 166
 Annexe A.3: Liste des paramètres obtenus à partir des analyses VBF retenues des spectres de Mössbauer pour chaque échantillon présenté (RT seulement).	 192
 Annexe A.4: Liste des paramètres obtenus à partir des analyses à base de courbes Lorentziennes retenues des spectres de Mössbauer pour chaque échantillon modélisé pour la revue de littérature	 196

Liste des figures

Figure 4.1a et b: Comparaison entre le $\langle CS \rangle$ (4.1a) et le $\langle QS \rangle$ (4.1b) de spectres de ferrihydrites synthétiques modélisés selon la méthode des courbes Lorentziennes et selon la méthode VBF. On voit que la première sous-estime systématiquement ces valeurs par rapport à la deuxième.	53
Figure 4.2: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite et d'autres échantillons apparentés, qu'on retrouve dans la littérature, séparés selon le type de matériau.	56
Figure 4.3: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite dans la littérature, séparés selon le type de matériau.	58
Figure 4.4: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite dans la littérature, par comparaison avec ceux de l'arséno-ferrihydrite.	62
Figure 4.5: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite dans la littérature, séparé selon leur origine synthétique ou naturelle.	63
Figure 4.6: Histogramme de fréquence des $\langle QS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite dans la littérature, par tranche de 0,05 mm/s.	65
Figure 4.7: Histogramme de fréquence des $\langle QS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite dans la littérature, par tranche de 0,025 mm/s.	66
Figure 5.1: Photographie TEM de l'échantillon C9e4.	71
Figure 5.2: Photographie TEM de l'échantillon C8e4.	72
Figure 5.3: Photographie TEM de l'échantillon C7e4.	73

Figure 5.4: Photographie TEM de l'échantillon C6e4.	74
Figure 5.5: Photographie TEM de l'échantillon C9e3.	75
Figure 5.6: Photographie TEM de l'échantillon C7e3.	76
Figure 5.7: Photographie TEM de l'échantillon C6e3.	77
Figure 5.8: Photographie TEM de l'échantillon Bs9e4.	78
Figure 5.9: Photographie TEM de l'échantillon Bs7e4.	79
Figure 5.10: Photographie TEM de l'échantillon Bs6e4.	80
Figure 5.11: Photographie TEM de l'échantillon Bs9e3.	81
Figure 5.12: Photographie TEM de l'échantillon Bl9e4.	82
Figure 5.13: Photographie TEM de l'échantillon Bl7e4.	83
Figure 5.14: Photographie TEM de l'échantillon Bl6e4.	84
Figure 5.15: Photographie TEM de l'échantillon Bl9e3.	85
Figure 5.16: Diffractogramme de l'échantillon C6e4.	88
Figure 5.17: Diffractogramme de l'échantillon C6e3.	88
Figure 5.18: Diffractogramme de l'échantillon C7e4.	89
Figure 5.19: Diffractogramme de l'échantillon C7e3.	89
Figure 5.20: Diffractogramme de l'échantillon C8e4.	90
Figure 5.21: Diffractogramme de l'échantillon C9e4.	90
Figure 5.22: Diffractogramme de l'échantillon C9e3.	91
Figure 5.23: Diffractogramme de l'échantillon C9e3.301.	91
Figure 5.24: Diffractogramme de l'échantillon Bs6e4.	92
Figure 5.25: Diffractogramme de l'échantillon Bs7e4.	92

Figure 5.26: Diffractogramme de l'échantillon Bs8e4.	93
Figure 5.27: Diffractogramme de l'échantillon Bs9e4.	93
Figure 5.28: Diffractogramme de l'échantillon Bs9e3.	94
Figure 5.29: Diffractogramme de l'échantillon Bl6e4.	94
Figure 5.30: Diffractogramme de l'échantillon Bl7e4.	95
Figure 5.31: Diffractogramme de l'échantillon Bl8e4.	95
Figure 5.32: Diffractogramme de l'échantillon Bl9e4.	96
Figure 5.33: Diffractogramme de l'échantillon Bl9e3.	96
Figure 5.34: Diffractogramme de l'échantillon WetFe2.	97
Figure 5.35: Diffractogramme de l'échantillon WetFe3.	97
Figure 5.36: Diffractogramme de l'échantillon ADFe2.	98
Figure 5.37: Diffractogramme de l'échantillon ADFe3.	98
Figure 5.38: Diffractogramme de l'échantillon FDFe3.	99
Figure 6.1: <QS> en fonction du <CS> des spectres des échantillons, séparés par milieu de synthèse. On voit que les contrôles abiotiques se démarquent de l'ensemble des groupes biotiques.	104
Figure 6.2: <QS> en fonction de l'écart type du QSD des spectres des échantillons, séparés selon le milieu de synthèse. On voit une démarcation entre les trois groupes, qui semblent se concentrer chacun autour d'une ligne distincte.	105
Figure 6.3: Proportion de Fe^{2+} dans les échantillons biotiques à une concentration initiale de fer de 10^{-4}M . Il semble y avoir une corrélation avec le pH. Aucun Fe^{2+} n'a été observé chez les échantillons abiotiques.	107

Figure 6.4: <QS> en fonction du <CS> des spectres des échantillons, séparés selon le pH de synthèse.	114
Figure 6.5: <QS> en fonction de l'écart type du QSD des spectres des échantillons, classés selon le pH de synthèse.	115
Figure 6.6: <QS> en fonction du <CS> des spectres des échantillons, séparés selon la concentration de fer dans la synthèse.	117
Figure 6.7: <QS> en fonction de l'écart type du QSD des spectres des échantillons, classés selon la concentration de fer dans la synthèse.	118
Figure 6.8: <QS> en fonction du <CS> des spectres des échantillons, où les différences entre les deux sels de fer initiaux et celles entre les deux méthodes de séchage sont mises en évidence par les symboles pleins, par comparaison avec toutes les autres mesures (symboles vides).	121
Figure 6.9: <QS> en fonction de l'écart type du QSD des spectres des échantillons, où les différences entre les deux sels de fer initiaux et celles entre les deux méthodes de séchage sont mises en évidence (symboles pleins), par comparaison avec toutes les autres mesures (symboles vides).	122
Figure 6.10: <QS> en fonction du <CS> des spectres des échantillons, montrant la transformation des échantillons jeunes (symboles pleins) en échantillons âgées (symboles vides).	126
Figure 6.11: <QS> en fonction de l'écart type du QSD des spectres des échantillons, montrant la transformation des échantillons jeunes (symboles pleins) en échantillons âgées (symboles vides).	127

Figure A.1: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C6e4.	167
Figure A.2: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C7e4.	168
Figure A.3: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C8e4.	169
Figure A.4: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C9e4.	170
Figure A.5: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C6e3.	171
Figure A.6: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C7e3.	172
Figure A.7: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C9e3.	173
Figure A.8: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C9e3.301.	174
Figure A.9: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs6e4.	175
Figure A.10: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs7e4.	176
Figure A.11: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs8e4.	177
Figure A.12: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs9e4.	178
Figure A.13: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs9e3.	179
Figure A.14: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bl6e4.	180
Figure A.15: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bl7e4.	181
Figure A.16: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bl8e4.	182
Figure A.17: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bl9e4.	183
Figure A.18: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bl9e3.	184
Figure A.19: Spectre de Mössbauer de l'échantillon FDFe3.	185
Figure A.20: Spectre de Mössbauer de l'échantillon ADFe3.	186
Figure A.21: Spectre de Mössbauer de l'échantillon ADFe2.	187
Figure A.22: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C7e3 âgé.	188

Figure A.23: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs9e3 âgé.	189
Figure A.24: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C6e3 âgé.	190
Figure A.25: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C9e3 âgé.	191

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Les cinq scénarios de la nucléation et de la précipitation minérale en présence de bactéries	24
Tableau 2.1: Liste et description des synthèses effectuées.	28
Tableau 4.1: Valeurs moyennes et écarts types des QS moyens de la ferrihydrite à température de la pièce ($n_{\text{total}}=90$)	68
Tableau 5.1: Liste des paramètres des analyses VBF retenues pour chaque échantillon et utilisés dans les comparaisons	101

Liste des abréviations et des symboles utilisés

A.D.	Séché à l'air ("air-dried")
α -Fe	Fer avec une symétrie bcc
A.M.I.	Association Minéralogique Internationale
bcc	Symétrie cubique centrée sur le corps ("body centered cubic")
<i>B. lich.</i>	<i>Bacillus licheniformis</i>
<i>B. sub.</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
CS	Position par rapport au centre d'un doublet élémental ("center shift", δ)
<CS>	CS moyen pour un site d'un échantillon
<<CS>>	Moyenne des CS moyens (sur plusieurs échantillons)
d	Espacement inter-planaire ("d-spacing")
F.D.	Lyophilisé ("freeze-dried")
Fe ²⁺ , fer ²⁺	Notations utilisées indistinctement pour désigner l'ion fer ferreux, que ce soit en solution ou dans un solide
Fe ³⁺ , fer ³⁺	Notations utilisées indistinctement pour désigner l'ion fer ferrique, que ce soit en solution ou dans un solide
HFO	Oxydes ferriques hydreux ("hydrous ferric oxides")
IS	Déplacement des isomères ("isomer shift")
λ	Longueur d'onde
Γ	Largeur Lorentzienne à mi-hauteur
PDF	Fichier de diffraction en poudre ("powder diffraction file")

QS	Éclatement quadrupolaire élémental (“quadrupole splitting”, Δ)
<QS>	Éclatement quadrupolaire moyen pour un site d’un échantillon
<<QS>>	Moyenne des éclatements quadrupolaires moyens (sur plusieurs échantillons)
QSD	Distribution des éclatements quadrupolaires
σ_{QSD}	Écart type du QSD
$\sigma_{\text{<QS>}}$	Écart type du <<QS>>
RPM	Rotation par minute
SOD	Déplacement de Doppler de second ordre (“second order Doppler shift”)
TEM	Microscopie électronique à transmission (“transmission electron microscopy”)
θ	Angle de diffraction θ
VBF	Modélisation à partir de courbes Voigt (“Voigt-based fitting”)
Wet	Humide, non-séché
χ^2	Chi carré
XRD	Diffraction des rayons X (“X ray diffraction”)
2L, 6L, B, Inc, Le et S	

Symboles utilisés sur les diffractogrammes pour identifier: le signal de la ferrihydrite à deux (2L) et six lignes (6L), les bactéries (B), une substance inconnue qui n’a pas pu être identifiée (Inc), la lépidocrocite (Le) et le support à échantillon (S). Dans le cas de 6L et Le, on a inclus l’indice de réflexion correspondant pour chaque ligne identifiée.

Organisation de la thèse

Ce document est divisé en 7 chapitres. L'introduction (chapitre 1) présente au lecteur le projet et ses objectifs, ainsi que les notions de background nécessaires pour bien comprendre ses différents aspects et leurs implications scientifiques. Le matériel et les méthodes utilisés sont décrits dans les chapitres 2 (méthodes de synthèses des échantillons) et 3 (méthodes de caractérisation). Le chapitre 4 renferme une revue de littérature sur les paramètres de Mössbauer de la ferrihydrite. Le chapitre 5 énumère les résultats expérimentaux obtenus, regroupés par méthode de caractérisation, et le chapitre 6 consiste en une discussion de ceux-ci, regroupé, cette fois, par thème scientifique. Enfin, le chapitre 7 énonce les conclusions principales et les perspectives d'avenir.

Chapitre 1. Introduction

Ce chapitre présente tout d'abord au lecteur les différents objectifs et étapes du projet. Une section consacrée à la ferrihydrite vient ensuite, suivie d'une section sur les bactéries. On termine enfin en faisant le lien entre les bactéries et les minéraux en tant que champ d'étude d'importance.

1.1. Présentation du projet

1.1.1. Objectifs

Le but de ce projet est de participer à l'approfondissement de nos connaissances sur le minéral ferrihydrite. En particulier sur sa structure et sa microstructure. Comme l'élucidation de la structure et de la microstructure exacte de la ferrihydrite est, en soi, une tâche très ambitieuse, il a fallu commencer par s'attaquer à certains aspects en particuliers et, faute de temps et de ressources, se limiter à ceux-ci. Ce projet de maîtrise apporte donc plusieurs données nouvelles sur ce sujet et permet d'élargir le champ de nos connaissances, sans pour autant clore le sujet. Une emphase particulière a été mise sur la spectroscopie de Mössbauer comme outil de caractérisation principal, étant donné l'extrême précision de cette méthode pour différencier des échantillons similaires.

On a d'abord voulu vérifier l'effet de la variation de certaines conditions de synthèse sur le produit final. On a donc synthétisé en laboratoire des échantillons d'oxydes de fer authigéniques (i.e.: formé ou généré sur place, dans le cas présent par précipitation à partir d'une solution) en faisant varier les paramètres de synthèses choisis et on a étudié les matériaux obtenus.

Une des approches les plus originales de ce projet est l'emphase mise sur l'effet des bactéries sur la formation de la ferrihydrite, ceci dans le but de se rapprocher un peu plus des conditions naturelles. Par conséquent, les échantillons comprennent des échantillons *abiotiques* (les contrôles) et des échantillons *biotiques* (les *B. sub.* et *B. lich.*) qui consistent en des échantillons d'oxydes de fer synthétisées en présence de suspensions de *Bacillus subtilis* ou de *Bacillus licheniformis*.

D'autres paramètres de synthèses ont aussi été étudiés. Premièrement, la synthèse de ces oxydes a été accomplie sous différents pH, précisément 6, 7, 8 et 9. Ces pH couvrent une gamme qu'on retrouve dans plusieurs environnements naturels. Ensuite, on a fait varier les concentrations de fer: $1 \times 10^{-2} \text{M}$, $5 \times 10^{-3} \text{M}$, $1 \times 10^{-3} \text{M}$, $5 \times 10^{-4} \text{M}$ et $1 \times 10^{-4} \text{M}$. Aux concentrations les plus élevées ($1 \times 10^{-2} \text{M}$ et $5 \times 10^{-3} \text{M}$), on a obtenu de la magnétite. Ces deux échantillons ne sont donc pas discuté dans le cadre de ce projet, dans lequel on se limite à la ferrihydrite. On a aussi évalué l'effet de l'état de valence original du fer (ferreux, Fe^{2+} , ou ferrique, Fe^{3+}) dans le sel utilisé pour la synthèse. Pour ce faire, on a effectué des synthèses, dans un cas, avec du nitrate ferrique et, dans un autre cas, avec du chlorure

ferreux.

En plus des paramètres de synthèse, on a aussi voulu vérifier l'importance du type de méthode de séchage des échantillons, ainsi que l'effet du vieillissement sur ceux-ci. On a donc comparé des échantillons mouillés avec des échantillons séchés à l'air ambiant ou encore lyophilisés. On a également comparé des échantillons récemment synthétisés avec des échantillons vieillis d'environ 9 mois.

Enfin, on a comparé certains paramètres obtenus en laboratoire, les paramètres des spectres de Mössbauer, avec ceux trouvés dans la littérature, afin de déterminer les valeurs caractéristiques moyennes de la ferrihydrite et des matériaux apparentés, et en tentant de déceler les tendances. Cela nous a aussi permis de déterminer où se situent nos échantillons par rapport aux autres.

1.1.2. Méthodes de caractérisation utilisées

Dans ce projet, on a utilisé différentes techniques pour caractériser les échantillons de ferrihydrites. Ces techniques sont la microscopie électronique à transmission, la diffraction en poudre des rayons X et la spectroscopie de Mössbauer à température ambiante ainsi qu'à l'azote liquide.

1.2. La ferrihydrite

Cette section présente le minéral ferrihydrite. Elle présente d'abord l'historique de sa découverte. Elle fait un compte rendu de l'état actuel de nos connaissances à son sujet. Ensuite, elle explore l'ambiguïté de sa nature, à la frontière entre celles des minéraux et des substances amorphes. Enfin, elle décrit son importance dans plusieurs domaines de la science.

1.2.1. Historique

La ferrihydrite est un oxyde de fer qui n'a été reconnu comme minéral que récemment. L'Association Minéralogique Internationale (A.M.I.) ne l'a homologuée qu'en 1973, sur la base d'un article publié par Chukhrov *et al.* (1973a). Le nom a été catalogué en tant que nouveau minéral dans *American Mineralogist* en 1975 (Fleischer *et al.*, 1975).

En fait, plusieurs chercheurs ont étudié ce minéral même avant qu'on ne lui connaisse un nom officiel. Un peu auparavant, Jackson et Keller (1970a et 1970b) avaient décrit un matériel naturel similaire trouvé en association avec le lichen tropical *Stereocaulon vulcani* sur des jeunes basaltes altérés. Towe et Bradley (1967) avaient quant à eux étudié des échantillons synthétiques semblables.

Ces deux dernières publications, ainsi qu'une troisième par Chukhrov *et al.* (1971)

décrivant des échantillons naturels nouvellement formés sur les murs d'une mine, ont fournies des analyses de diffraction des rayons X et de diffraction des électrons qui ont menées au modèle structurel accepté par l'A.M.I.

Selon Chukhrov *et al.* (1973a), le tout premier patron de diffraction des rayons X montrant des réflexions distinctes et caractéristiques provient d'un article de Van der Giessen (1966).

1.2.2. État actuel des connaissances

Le terme ferrihydrite sera utilisé dans cet ouvrage pour désigner le minéral décrit par l'A.M.I. qui montre entre 4 et 6 lignes de diffraction des rayons X (Chukhrov, 1973b), ainsi que les formes plus amorphes à 2 ou 3 lignes et, enfin, celles à 7 lignes.

Il existe cependant une multitude de noms utilisés dans la littérature pour désigner le même matériau ou des matériaux très similaires. En particulier dans les articles moins récents, datant d'avant l'homologation officielle ou de peu de temps après celle-ci, on rencontre des dénominations comme: *hydrous ferric oxide (HFO)*, *natural ferric gel precipitate* (Coey et Readman, 1973), *ferric oxide-gel* (Kauffman et Hazel, 1975), *ferric oxy-hydroxide* (Rossiter et Hodgson, 1965, Saraswat *et al.*, 1977), *amorphous iron oxides-hydrate* (Van der Giessen, 1966 et 1967), *protoferrihydrite* (pour les formes à deux lignes de diffraction, Chukhrov *et al.*, 1973b, Saraswat *et al.*, 1980) ainsi que diverses variations

et combinaisons des termes précédents. Le terme *limonite* est parfois utilisé de façon familière pour désigner des oxydes de fer hydreux naturels dont l'identité n'est pas certaine (Klein et Hurlbut, 1993). La limonite comprend probablement toujours au moins une certaine proportion de ferrihydrite.

La formule chimique qui semble être la plus universellement acceptée pour la ferrihydrite est la suivante: $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. On rencontre aussi parfois la forme: $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, qui est stoechiométriquement équivalente. Dzombak et Morel (1990) utilisent la formule $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ pour décrire la composition des HFO (où n varie entre 1 et 3). Certains autres auteurs utilisent, à tort, la formule $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour désigner des précipités d'hydroxydes de fer qui sont probablement en grande majorité de la ferrihydrite, formule qui ne correspond pas vraiment à ces composés mais plutôt au minéral bernalite (Au-Yeung *et al.*, 1984).

La ferrihydrite synthétique est un matériau dont la couleur varie du jaune brunâtre au brun foncé (Towe et Bradley, 1967). Schwertmann et Cornell (1991) et Cornell et Schwertmann (1996) la qualifient plus précisément de brun-rougeâtre. Selon l'échelle des couleurs de Munsell, cela correspond à des valeurs entre 5YR et 7.5YR.

Il est de pratique très courante de décrire la ferrihydrite d'après le nombre de lignes qu'elle montre en diffraction des rayons X. Deux formes distinctes et communes sont généralement reconnues: la ferrihydrite à deux lignes et la ferrihydrite à six lignes. Certains

auteurs ont aussi reporté l'existence de ferrihydrite avec des patrons de diffractions comprenant quatre lignes (Madsen *et al.* 1986), cinq lignes (Childs *et al.*, 1993) et même sept lignes (Johnston et Lewis, 1983). Childs (1992) a également observé 7 lignes mais cette fois en présence de silicium. Pour expliquer la différence entre ces formes diverses, on peut dire que plus le nombre de lignes est bas et plus elles sont élargies, plus la cristallinité de la substance est pauvre, donc plus le degré d'amorphisme est élevé.

La ferrihydrite à deux lignes montre deux lignes très évasées, que plusieurs auteurs font correspondre à un d-spacing (la distance entre des plans parallèles d'atomes dans un cristal) d'environ 0,15 nm et 0,25 nm. L'intensité de l'aire sous la ligne à 0,25 nm est toujours plus importante que celle de la ligne à 0,15 nm. La ferrihydrite à six lignes montre quant à elle des lignes situées à 0,147 nm, 0,151 nm, 0,173 nm, 0,198 nm, 0,228 nm et ~ 0,250 nm (Childs, 1992). Cette dernière ligne semble cependant se séparer, dans les diffractogrammes à haute résolution, en deux lignes rapprochées mais distinctes (0,246 nm et 0,254 nm) pour ressembler un peu plus à de la ferrihydrite à 7 lignes. Ces deux lignes distinctes semblent même être superposées à une autre ligne moins intense mais beaucoup plus large qui correspondrait à un d-spacing d'environ 0,26 nm.

La structure de la ferrihydrite est encore très peu connue. Le modèle structural de Chukhrov *et al.* (1973a) n'est pas encore fermement établi (Childs, 1992). Dans celui-ci, l'unité de base est un octaèdre de fer entouré de six atomes d'oxygènes, soit sous la forme O, OH ou OH₂. Ces atomes oxygènes seraient ordonnés selon un arrangement "hexagonal

close-packing”. Selon Waychunas *et al.* (1993), les cellules unitaires octaédriques sont reliées entre elles en partageant leurs arêtes et forment de courtes chaînes doubles d’octaèdres qui sont à leur tour reliées entre elles par leurs angles.

Eggleton et Fitzpatrick (1988) ont plus tard proposé un modèle très différent basé sur une combinaison de cellules de bases d’octaèdres, ainsi que de tétraèdres de fer, dans un ratio de deux octaèdres pour chaque tétraèdre. Ce modèle s’est par contre heurté à une solide opposition (Cardile, 1988, Marceau *et al.*, 1990) et est aujourd’hui vu comme très peu crédible.

Le travail récent de Janney *et al.* (2000a, 2000b et 2001), basé, entre autres, sur des images de microscopie électronique à transmission à haute résolution, indique que les domaines monocristallins de la ferrihydrite à 2 lignes sont du même ordre de grandeur que les particules qu’on a observées dans le présent projet au microscope électronique, et qui ont un diamètre de l’ordre de 2 à 6 nanomètres. Pourtant, dans certaines de nos photos prises au TEM, et à un grossissement suffisant, on peut deviner l’existence d’au moins deux ou trois entités distinctes dans chaque “particule”. Ceci laisse supposer que ces “particules” pourraient en fait être des agglomérations de plus petites particules.

Childs (1992), ainsi que Jambor et Dutrizac (1998) ont publié d’excellentes revues de la structure, des propriétés, de la constitution et de l’occurrence de la ferrihydrite qui résument bien l’état des connaissances au moment de leur publication.

1.2.3. L'ambiguïté de la nature de la ferrihydrite

La ferrihydrite est-elle un minéral ou une substance amorphe? Selon Klein et Hurlbut (1993), pour qu'on puisse la considérer comme un minéral, une substance doit répondre à cinq conditions rigoureuses: elle doit être *d'origine naturelle, homogène, solide*, elle doit posséder une *composition chimique définie* (mais pas nécessairement fixe) et enfin un *arrangement atomique ordonné*. De plus, on ajoute souvent la condition supplémentaire selon laquelle les minéraux doivent être formés *via des processus inorganiques*. Dans cette optique, la ferrihydrite représente un cas spécial, qui frôle de près la limite de certaines de ces conditions.

Premièrement, elle est bien *d'origine naturelle*. Pourtant, on préfère souvent étudier et caractériser des échantillons synthétisés en laboratoire dont on connaît bien la composition et les conditions de synthèse.

De plus, elle est *solide* une fois bien séchée, ce qui est loin d'être toujours le cas dans les ferrihydrites naturelles. En pratique, lorsqu'elle est immergée dans l'eau, où elle est généralement formée, elle tend à prendre l'aspect d'un gel mou qui se comporte d'une certaine façon comme un fluide.

Par contre, elle a une *composition chimique* qui peut varier et qui est par conséquent difficile à établir clairement. On lui connaît bien une formule chimique mais

celle-ci constitue davantage une ligne directrice qu'une formule universelle bien établie.

De plus, elle possède bien un certain *arrangement atomique ordonné* mais celui-ci se limite à une échelle bien inférieure à celle de la plupart des autres minéraux. En effet, les particules individuelles et monocristallines de ferrihydrite ne mesurent qu'entre 2 et 6 nanomètres environ (Cornell et Schwertmann, 1996, Janney et al., 2000a, 2000b et 2001).

Pour ce qui est de l'*homogénéité*, ce critère n'a pas une aussi grande signification dans ce cas-ci que dans le cas de la plupart des autres minéraux. Pour la ferrihydrite, comme le rapport surface/volume des particules est très élevé, les atomes situés à la surface représentent une part importante de tous les atomes. Comme ces atomes de surface ont des caractéristiques différentes des autres, elles instaurent un gradient dans la composition entre le centre et la périphérie des particules et les rendant donc moins homogènes. En effet, selon la définition de Klein et Hurlbut (1993), on parle ici d'homogénéité chimique et structurale à l'intérieur d'un solide. Mais comme les particules sont minuscules, l'homogénéité à l'intérieur de chaque particule est différente de l'homogénéité d'un échantillon macroscopique du minéral. Lorsqu'on regarde la substance à une échelle macroscopique, elle paraîtra très homogène, ayant un comportement relativement fluide dans l'eau, ce qui permet un mélange des particules. En bref, l'homogénéité de la ferrihydrite dépend de l'échelle à laquelle on la regarde.

D'après les patrons de diffraction de la ferrihydrite à 6 lignes, on peut décider,

comme l'A.M.I. l'a fait, de la classer parmi les minéraux parce qu'elle montre des lignes suffisamment étroites pour être considérées comme appartenant à une substance cristalline. Par contre, si on la compare à d'autres minéraux, comme l'hématite, par exemple, on voit nettement qu'elle est bien plus désordonnée, c'est-à-dire plus amorphe. De plus, si on considère plutôt la ferrihydrite à 2 lignes, il est encore plus difficile d'affirmer qu'il s'agit d'une substance cristalline. D'ailleurs, l'attestation de l'A.M.I. s'applique uniquement à la ferrihydrite à 6 lignes, pas à celle à 2 lignes. Bref, la ferrihydrite a bien été classée comme minéral mais il est facile d'imaginer des arguments contre cette décision arbitraire. Ce qui nous amène à conclure que cette question, selon laquelle la ferrihydrite est ou n'est pas véritablement un minéral est bien difficile à résoudre. En fait, on peut même questionner la pertinence d'une telle question, sachant que la frontière entre les minéraux et les non-minéraux n'est pas une coupure nette mais bien une zone de transition graduelle. C'est en grande partie à cause de ce degré élevé d'amorphisme que la ferrihydrite est un minéral si difficile à étudier. Dans le cas de la ferrihydrite, l'amorphisme est provoqué, non seulement par le désordre chimique, mais aussi par la petite taille des particules.

Pour compliquer les choses, dans la nature, la ferrihydrite est souvent présente en association avec plusieurs autres minéraux, dont plusieurs contiennent du fer ou sont carrément eux aussi des oxydes de fer. Sa concentration souvent minoritaire dans les sols et sédiments, combinée à sa faible cristallinité rend souvent la caractérisation d'échantillons naturels difficile (Fortin *et al.*, 1993). Norrish et Taylor (1961) ont suggéré l'utilisation de NaOH concentré pour dissoudre la matrice des sédiments et ainsi concentrer les oxydes et

oxyhydroxydes de fer mais Goodman *et al.* (1988) a démontré que l'utilisation de telles techniques pouvait transformer la ferrihydrite en goethite, ce qui limite fortement l'intérêt d'une telle pratique.

1.2.4. Importance de la ferrihydrite

Ce minéral est particulièrement important dans plusieurs domaines de la science et ce, pour diverses raisons. Premièrement, à cause de son abondance et de son extrême ubiquité. On le retrouve en effet dans une multitude d'environnements naturels. Partout où il y a de l'eau dans laquelle s'accumulent du fer dissout (sous forme Fe^{2+}) et si le pH n'est pas trop bas, on est à peu près certain d'observer la formation de ferrihydrite. Il y en a dans les sédiments des lacs, des étangs et des rivières, dans les aquifères ainsi qu'au fond des mers (Manning *et al.*, 1983 et 1985, Fortin *et al.*, 1993, Murad et Schwertmann, 1988, Henmi *et al.*, 1980). On peut en retrouver dans les sols, qu'ils soient riches en carbone organique ou non, dans les spodosols, les sables ainsi que dans les cendres volcaniques (Jackson et Keller, 1970b, Childs, 1992, Schwertmann, 1988 et 1993, Murad et Schwertmann, 1988). Il y en a dans les fossés, les puits, les mines, les résidus miniers et autres environnements humides d'origine humaine (Murad *et al.*, 1988). De plus, la ferrihydrite est l'un des oxydes qui se forment lorsque le fer ou l'acier rouillent en présence d'eau. On la retrouve également comme produit d'altération aqueuse dans les météorites (Janney *et al.*, 2000a et références ci-incluses). Et enfin, on a suggéré que les sols rouges de

la planète Mars puissent en fait être constitués en partie de smectites, des minéraux argileux, qui comporteraient des particules de ferrihydrite dans l'espace inter-couche entre chaque couche T-O-T (Jambor et Dutrizac, 1998). Enfin, Lowenstam (1981) le mentionne comme étant le troisième biominéral le plus abondant sur Terre, après les minéraux carbonatés et les opales et précédant la magnétite.

Le fer nécessaire à la formation de la ferrihydrite provient de l'altération des roches. Comme le fer est le quatrième élément en abondance dans la croûte terrestre, on le retrouve dans plusieurs minéraux abondants comme les silicates à fer sous forme Fe^{2+} (ex: pyroxènes, amphiboles, biotite, et olivine) ou les sulfures (ex: pyrite) (Schwertmann et Cornell, 1991).

Si la ferrihydrite naturelle est aussi abondante à la surface de la Terre, c'est aussi parce que, à partir d'une certaine concentration critique de fer et dans des conditions oxydantes, ce minéral se forme spontanément par précipitation en milieu aqueux à basse température (par comparaison avec la plupart des autres minéraux). Dans la nature, le silicium joue visiblement un rôle important dans sa formation (Rancourt et al., 2001). Childs (1992) et Carlson et Schwertmann (1987) supposent que le Si pourrait inhiber la formation d'oxydes plus ordonnés comme la goethite, la lépidocrocite ou l'hématite. Il aurait l'effet d'instaurer un certain désordre soit en se liant fortement avec le fer dans la structure, soit en étant complexé à la surface. Le phosphore et la matière organique ont également cet effet inhibiteur (Schwertmann et Cornell, 1991).

On sait qu'on peut facilement la synthétiser en laboratoire, généralement à partir d'un sel de Fe^{2+} ou de Fe^{3+} . Plusieurs chercheurs ont étudié des échantillons naturels mais plusieurs autres ont préféré se tourner vers des échantillons synthétisés en laboratoire. L'une des raisons majeures en est que la ferrihydrite naturelle contient toujours des "impuretés", i.e. des éléments comme le silicium (Childs, 1992), le phosphore, l'arsenic (Rancourt *et al.*, 2001) ou de la matière organique, pour n'en nommer que quelques-uns. Ceux-ci peuvent être sorbés ou littéralement liés dans la structure, et peuvent affecter grandement les propriétés du minéral, ce qui complique son étude. Les échantillons synthétiques sont donc extrêmement utiles pour avoir une idée claire de la structure épurée.

Une des raisons majeures pour lesquelles ce minéral est d'intérêt est justement le fait qu'il constitue un excellent sorbent et/ou coprécipitant naturel de nombreuses espèces chimiques. En effet, la ferrihydrite serait particulièrement importante dans la nature à cause de son rôle de puits pour plusieurs éléments comme le phosphore, le silicium, plusieurs métaux (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sr, Zn, etc.) (Dzombak et Morel, 1990, Fortin et Ferris, 1998, Randall *et al.*, 1999), ainsi que de nombreux composés organiques. Ceux-ci peuvent ainsi se retrouver immobilisés dans les sédiments contenant de la ferrihydrite. Dans le cas du phosphore, cette propriété a certainement un impact important dans le ralentissement de l'eutrophication des lacs. Cette grande efficacité est en partie due au fait que la ferrihydrite possède un énorme ratio surface/volume, qui s'élève à plusieurs centaines de mètres carrés par gramme, selon Janney *et al.* (2000a), à cause de la petite taille des particules. Un autre aspect environnemental intéressant est le fait que, en

favorisant la dissolution de la ferrihydrite, l'acidification des lacs causée par les pluies acides puisse avoir un impact indirect sur le relargage des contaminants dans l'eau.

Un autre aspect qui justifie qu'on accorde une attention particulière à ce minéral est le fait qu'il soit très similaire à un biominéral extrêmement commun: la ferritine. Ce composé se retrouve chez virtuellement tous les êtres vivants de la planète. On le retrouve chez des espèces allant des bactéries (où il est appelé bactérioferritine) aux humains (dans le foie, la rate, etc.), en passant par les plantes, les animaux, etc. Il est utilisé par les organismes comme dispositif intracellulaire de stockage de fer. Sa composition consiste en un noyau de ferrihydrite dont la structure est stabilisée par du phosphore. Ce noyau est lui-même entouré d'une capsule de protéines qui régulent la circulation du fer entre l'intérieur et l'extérieur de la structure. La compréhension de la ferrihydrite est donc utile pour aider à comprendre la ferritine.

L'étude de la ferrihydrite comporte aussi un intérêt en sédimentologie. Il s'agit toujours d'un oxyde géologiquement très jeune. En effet, il s'agit d'un minéral métastable, c'est-à-dire qui se transforme lentement selon une échelle humaine, mais rapidement selon une échelle géologique (de quelques mois à quelques années), en d'autres phases minérales thermodynamiquement plus stables. Celles-ci comprennent l'hématite, la goethite, la lépidocrocite, la magnétite et la maghémite (Janney *et al.*, 2000a et références ci-incluses). Cette particularité, même si elle complique l'étude d'échantillons étalée sur une longue période, rend la compréhension de la ferrihydrite particulièrement importante. On sait déjà,

par exemple, que la ferrihydrite est un précurseur nécessaire à la formation de l'hématite dans les conditions présentes à la surface de la Terre (Schwertmann *et al.*, 2000). Elle peut aussi se transformer en goethite (Schwertmann et Cornell, 1991), qui sont deux minéraux qui, eux, peuvent se retrouver dans le relevé géologique. La présence d'aluminium dans la ferrihydrite favorise la formation d'hématite par rapport à celle de la goethite, par ailleurs favorisée en absence de cet élément (Schwertmann *et al.*, 2000). La compréhension de la ferrihydrite, en relation avec ses conditions de formation, peut donc être fort utile pour comprendre la formation et l'occurrence des oxydes plus stables. Chukhrov (1973b) a proposé que l'hématite dans les dépôts de lits rouges ("*red-bed deposits*") puisse tirer son origine de ferrihydrite transportée sous forme de particules, déposée, puis altérée plus tard en hématite.

En bref, la ferrihydrite est un minéral dont l'importance se fait sentir dans plusieurs champs de recherche autres que la simple minéralogie descriptive, que ce soit en sciences de l'environnement, en microbiologie, en biologie, en médecine ou en sédimentologie.

1.3. Les bactéries

1.3.1. Importance et abondance

Les bactéries sont des organismes unicellulaires procaryotes de très petite taille (généralement de l'ordre de un ou quelques microns) possédant une morphologie simple.

Elles sont constituées d'un liquide cytoplasmique confiné à l'intérieur d'une membrane cytoplasmique fermée sur elle-même et entourée d'une paroi cellulaire relativement rigide. Le matériel génétique baigne quant à lui librement dans le cytoplasme.

Les bactéries sont parmi les plus anciens organismes vivants ayant peuplé la Terre. Les plus anciennes preuves convaincantes de l'existence des bactéries sur Terre datent d'environ 3,5 milliards d'années (Beveridge, 1989, citant lui-même Walter, 1983). Elles ont donc été présentes pendant la majeure partie de l'histoire de la Terre, qui est âgée d'environ 4,5 milliards d'années.

Au cours de leur longue histoire, elles ont évolué en nombreuses espèces et se sont répandues sur toute la Terre. On croit que c'est d'elles que descendent toutes les espèces eucaryotes actuelles. Pourtant, malgré le fait que certaines souches aient évolué pour produire les êtres vivants qu'on considère comme plus évolués, la forme primitive s'est toujours perpétuée selon le modèle original. Ce qui fait qu'on a aujourd'hui des animaux et des plantes qui côtoient des bactéries ressemblant comme deux gouttes d'eau à leurs lointains ancêtres, qui étaient, et sont encore, parfaitement adaptés à leur environnement. Les bactéries habitent aujourd'hui un nombre immense d'habitats dont les conditions varient entre les plus grands extrêmes de température, de pression, de pH et d'environnement chimique.

De plus, elles constituent une composante extrêmement active dans leur

environnement. Elles participent en effet à de nombreuses réactions impliquant un grand nombre de composés chimiques. Leurs nombreux et importants rôles dans les écosystèmes et dans les cycles biogéochimiques de divers éléments sont bien connus (Regnault, 1990).

Leur ubiquité et leur réactivité sont deux facteurs qui les rendent absolument incontournables dans toute modélisation réaliste de phénomènes environnementaux.

1.3.2. La paroi et les groupes fonctionnels

Les bactéries possèdent une paroi cellulaire que l'on classe en deux grands groupes, selon qu'elle peut ou non être teinte avec la teinture Gram, qui marque une corrélation avec la composition de cette paroi. Les bactéries peuvent donc avoir des parois épaisses, pauvres en lipides et constituées d'une seule couche. On dit alors qu'elles sont gram-positives. Elles peuvent également avoir des parois plus minces, riches en lipides et constituées de trois couches de compositions chimiques distinctes. On les qualifie alors de gram-négatives. Les bactéries utilisées dans ce projet sont toutes des *Bacilli* (singulier: *Bacillus*) gram-positifs, communs dans les milieux naturels.

La paroi de ces bacilles gram-positifs représente une part importante de leur poids sec: jusqu'à 40 à 50% (Doyle, 1989). Son épaisseur varie généralement entre 150 et 500 nm. Par comparaison, l'épaisseur de la membrane cellulaire sous-jacente à la paroi n'est que d'environ 7,5 nm. (Regnault, 1990)

La paroi cellulaire, étant relativement rigide, a pour fonction principale de protéger la bactérie des chocs osmotiques en maintenant fixe le volume cellulaire, ce qui limite les entrées d'eau. De cette façon, elle détermine aussi la forme de la bactérie.

Chez les gram-positifs, elle est constituée principalement de peptidoglycane et d'acide teichoïque, parfois accompagné d'acide teïchuronique. Le peptidoglycane, aussi appelé mucocomplexe, est un polymère d'acétyl-glucosamine, d'acide acétyl-muramique et de courts peptides comprenant quatre ou cinq acides aminés. Cette paroi comporte des structures chimiques appelées groupes fonctionnels, qui ont, sous des conditions naturelles normales, des charges positives (lorsqu'il s'agit d'ammonium), ainsi qu'un nombre beaucoup plus élevé de charges négatives (lorsque ce sont des carboxylates ou des phosphates). Dans la nature, la charge absolue de la cellule est donc habituellement négative. (Regnault, 1990, Fortin *et al.*, 1997, Daughney *et al.*, 1998).

Ces groupes fonctionnels sont le premier front d'interaction avec l'environnement. Comme ils sont chargés, ils sont très réactifs. Ils peuvent sorber des ions comme le fer.

1.3.3. Les exopolymères

La principale différence entre *Bacillus licheniformis* et *Bacillus subtilis* est que, chez *Bacillus licheniformis*, la paroi est couverte de polymères externes qui s'étendent dans l'environnement autour de la cellule comme de fins filaments. Ils sont, eux aussi,

recouverts des mêmes groupes fonctionnels que la paroi elle-même. Comme ils augmentent considérablement le nombre de ces groupes fonctionnels en contact avec l'environnement, on croit qu'ils devraient augmenter l'intensité des effets de ceux-ci.

1.4. Interactions entre les bactéries et les minéraux

1.4.1. Importance

L'étude des interactions entre l'aspect biologique et l'aspect géologique des systèmes naturels est une des branches les plus prometteuses de la science. Comme en témoigne la tenue de congrès comme le "International Symposium on Environmental Biogeochemistry" (1999), de plus en plus de chercheurs accordent à cette branche l'importance qui lui revient.

On retrouve des bactéries, entre autre, dans pratiquement tous les environnements aqueux naturels dans lesquels on retrouve également des oxydes de fer. De plus, ces organismes procaryotes sont extrêmement petits, avec un volume d'environ 1,5 à 2,0 μm^3 (Beveridge, 1989). Lorsqu'on considère un volume constitué d'un grand nombre d'entités de petites tailles, on observe un énorme ratio de la surface de contact sur le volume total, donc une réactivité accrue. Il est donc clair que les bactéries peuvent avoir un énorme impact sur les processus géochimiques dans la nature.

De plus, on remarque que les bactéries sont particulièrement abondantes aux interfaces entre l'eau et l'air et encore davantage entre l'eau et le sol. Les oxydes ont justement tendance à se former dans, ou près, de cette frontière entre l'eau et les sédiments du fond.

La ferrihydrite, en particulier, se retrouve souvent dans ces sédiments jeunes, donc près de l'interface avec l'eau libre. De plus, elle est reconnue comme ayant une grande affinité avec la matière organique. Comme elle est également très poreuse, elle a aussi un très grand ratio surface de contact versus volume.

À cause de toutes ces raisons, on peut facilement prédire que les deux éléments, bactéries et ferrihydrite, vont montrer dans la nature d'importantes interactions entre eux. Entre autre, Chukhrov *et al.* (1973a) mentionnent d'autres espèces que celles qui nous intéressent ici, et qui accélèrent, selon eux, l'oxydation du fer. Il fait référence à *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea* et *Toxothrix trichogenes*, qui sont retrouvées dans l'eau des sources.

1.4.2. Mécanismes de précipitation biotique

La précipitation de minéraux comme des oxydes de fer en milieu aqueux et en présence de bactéries peut se faire selon plusieurs processus. Il convient tout d'abord de définir certains termes utiles dans ce domaine d'étude.

La *nucléation* est la formation de la toute première unité de base d'un matériau (le *noyau*), à partir d'éléments chimiques ou de molécules plus simples et qui se produit suite à la rencontre de celles-ci en solution. Lorsqu'elle n'est pas avortée ou renversée après ce stade initial, elle précède l'étape suivante de croissance cristalline, ou précipitation.

La *précipitation* suit toujours une phase obligatoire de nucléation. C'est la croissance d'un solide cristallin à partir du noyau original, lors de l'ajout graduel, autour de celui-ci, de nouveaux éléments ou molécules provenant de la solution.

Pour ce qui est de la relation possible entre les bactéries et la ferrihydrite, on peut imaginer divers scénarios (Rancourt *et al.*, 1999 et communications personnelles subséquentes). En tout premier lieu, on peut envisager la possibilité qu'il n'y ait aucune influence des bactéries sur la nucléation ou sur la précipitation. C'est l'option la plus simple. Appelons-la le *scénario 1*.

En deuxième lieu, on peut imaginer qu'il existe au contraire un certain effet de ces bactéries sur le processus de nucléation. Celui-ci pourrait se faire sentir soit en contact avec la paroi cellulaire, soit sans aucun contact avec celle-ci. Si les bactéries ont un effet et si la précipitation s'effectue en contact avec la paroi cellulaire, les particules nouvellement formées peuvent y rester attachées après la nucléation originelle et continuer à croître en contact avec la paroi. Il s'agit ici du *scénario 2*.

Elles peuvent aussi s'en détacher après la nucléation et se retrouver dans l'environnement où elles peuvent par la suite continuer leur croissance indépendamment des cellules. Dans ce dernier cas, les bactéries serviraient de catalyseur à la nucléation mais ne participeraient pas, ou très peu, à la précipitation. Cette situation correspond au *scénario 3*. Le détachement ultérieur des particules nucléées sur la paroi pourrait dans ce cas être causé par des mouvements des cellules ou du milieu, des vibrations thermiques, une trop grande taille des particules, etc.

On pourrait aussi avoir un cas où les particules arrêteraient leur croissance tout de suite après leur détachement de la paroi. Il s'agirait ici d'un cas où, dans les conditions du milieu, la nucléation et la précipitation seraient toutes deux catalysées par les parois des cellules et ne se produiraient pas sans le secours de celles-ci. Nous parlerons ici du *scénario 4*.

Enfin, il est possible que la présence des bactéries affecte la nucléation, et peut-être aussi la précipitation, mais sans qu'il n'y ait aucun contact entre les particules formées et la paroi. En effet, les bactéries, étant des organismes vivants, excrètent de nombreuses substances organiques comme des enzymes, des déchets métaboliques, etc. qui se retrouvent dans le milieu environnant et qui peuvent potentiellement servir de sites de nucléation. De plus, comme la paroi cellulaire est chargée, elle crée autour des bactéries un micro-environnement avec des conditions différentes du milieu. La nucléation et la précipitation pourraient donc se faire dans cette zone périphérique ou bien encore

n'importe où dans le milieu si elles sont catalysées par des composés excrétés. C'est le dernier scénario, le *scénario 5*.

Dans la réalité, il est fort possible (et même probable) que plusieurs de ces phénomènes se produisent en même temps et jouent chacun leur rôle dans la précipitation observée en laboratoire. Le tableau 1.1 résume les divers scénarios énoncés ci-haut.

scénario 1	Aucune interaction			
scénario 2	Interaction dans la nucléation	En contact avec la paroi	Sans détachement	
scénario 3			Avec détachement	croissance continuée dans le milieu
scénario 4			ultérieur	arrêt de la croissance dans le milieu
scénario 5		Sans contact avec la paroi		

Tableau 1.1: Les cinq scénarios de la nucléation et de la précipitation minérale en présence de bactéries

Notons que, dans le cadre de ce projet, les termes *biotiques* et *abiotiques* ont été utilisés pour désigner les échantillons ayant été synthétisés, respectivement, en présence et en absence de bactéries, peu importe si celles-ci ont un rôle actif dans ce processus ou non. On a intentionnellement évité l'utilisation des termes *biogéniques* ou *bactériogéniques* puisque ceux-ci impliquent une participation métabolique des bactéries, ce qui est discutable.

Chapitre 2. Méthodes de synthèse des échantillons

Ce chapitre traite de la préparation des milieux de culture pour les synthèses biotiques, de la façon dont ont été synthétisés en laboratoire les échantillons étudiés (biotiques et abiotiques), ainsi que de la préparation et de la conservation des échantillons. On y trouve aussi une liste complète et annotée de toutes les synthèses effectuées.

2.1. Culture des bactéries

Les deux espèces bactériennes utilisées, *Bacillus subtilis* et *Bacillus licheniformis*, ont été inoculées à partir de cultures fraîches et cultivées dans du “Brain Heart Infusion” (BHI) pendant une demi journée à 37° C. Elles ont par la suite été centrifugées (30 minutes, à 8000 RPM), le surnageant a été jeté et elles ont enfin été rincées dans de l’eau distillée et désionisée. Cette méthode a été appliquée à trois reprises afin de bien nettoyer le milieu de toute substance organique autre que les bactéries elles-mêmes. On a finalement resuspendues celles-ci dans l’eau de sorte à atteindre une densité optique de 0,2 (à une longueur d’onde de 600 nm). Celle-ci a été mesurée à l’aide d’un spectromètre Spectronic 20+, de Milton Roy. Fortin et Ferris (1998) ont déterminé par la méthode de fluorescence épiscopique décrite par Coleman (1980) que cette densité optique correspondait à environ 10^8 cellules bactériennes par mL. Elle correspond aussi à une masse sèche de 0,188 g de bactéries dans nos 2 litres de solution.

2.2. Synthèse des oxydes de fer

Les synthèses d'oxydes de fer ont été effectuées en laboratoire à température ambiante (environ 20°C) et en condition aérobie. Chaque synthèse a été effectuée par précipitation dans de l'eau distillée désionisée pour les synthèses abiotiques, et dans les suspensions bactériennes décrites ci-haut à densité optique de 0,3 (à 600 nm) pour les synthèses biotiques. Deux séries de synthèses ont été faites. La première a servi à comparer les différences entre les différentes conditions de synthèse (biotique vs abiotique, pH et concentrations initiales de fer). La deuxième a servi à comparer les différentes méthodes de séchage et la différence entre des échantillons synthétisés à partir de fer ferreux et de fer ferrique. Le tableau 2.1 décrit chacune de ces synthèses.

Un sel de chlorure ferreux ($\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en poudre a été utilisé pour faire les synthèses à partir de Fe^{2+} (la plupart de celles-ci). Les deux synthèses faites à partir de Fe^{3+} ont été, quant à elles, réalisées à partir de nitrate ferrique ($\text{Fe}^{3+}\text{NO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) en poudre.

Chacune des synthèses a été effectuée dans un volume de 2 litres de solution. Les synthèses biotiques ont été faites dans les solutions bactériennes décrites plus haut et les synthèses abiotiques dans de l'eau distillée et désionisée. Le sel de fer (chlorure ferreux ou nitrate ferrique) a d'abord été pesé, puis ajouté. Le pH a ensuite été ajusté avec du NaOH 0,01M afin d'atteindre le pH visé pour chaque synthèse.

On a ensuite laissé le processus de précipitation se stabiliser pendant deux heures sous agitation en ajustant le pH lorsque nécessaire avec du NaOH 0,01M. En tout temps, le pH a été maintenu à moins de 0,1 unités de pH de la valeur visée, la plupart du temps à moins de 0,05 unités de pH.

Série d'échantillon	Code	Description de la synthèse ¹	Méthode séchage ²	À partir de	Matériau obtenu
Série 1 (Janv./fév. 1999)	C9e2	Contrôle, pH9, 10e-2M	F.D.	Fe ²⁺	Magnétite
	Bl9e2	<i>B. licheniformis</i> , pH9, 10e-2M	F.D.	Fe ²⁺	Magnétite
	Bs9e2	<i>B. subtilis</i> , pH9, 10e-2M	A.D.	Fe ²⁺	Magnétite
	C9e3	Contrôle, pH9, 10e-3M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	Bs9e4	<i>B. subtilis</i> , pH9, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	C6e4	Contrôle, pH6, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	Bl9e4	<i>B. licheniformis</i> , pH9, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	C8e3	Contrôle, pH8, 10e-3M	F.D.	Fe ²⁺	Lepi./Goet. ³
	C7e3	Contrôle, pH7, 10e-3M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	Bl8e4	<i>B. licheniformis</i> , pH8, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	C6e3	Contrôle, pH6, 10e-3M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	C9e4	Contrôle, pH9, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	C7e4	Contrôle, pH7, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	Bl7e4	<i>B. licheniformis</i> , pH7, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	Bl6e4	<i>B. licheniformis</i> , pH6, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	Bl9e3	<i>B. licheniformis</i> , pH9, 10e-3M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	Bs9e3	<i>B. subtilis</i> , pH9, 10e-3M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	Bs7e4	<i>B. subtilis</i> , pH7, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	Bs6e4	<i>B. subtilis</i> , pH6, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	C8e4	Contrôle, pH8, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	Bs8e4	<i>B. subtilis</i> , pH8, 10e-4M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	C9e3.301	Contrôle, pH9, 10e-3.301M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	C9e2.301	Contrôle, pH9, 10e-2.301M	F.D.	Fe ²⁺	Magnétite
Série 2 Novembre 1999 pour comparer: séchage et valence initiale du fer	wet3	Contrôle, pH9, 10e-3 M	aucun	Fe ³⁺	Ferrihydrite
	wet2	Contrôle, pH9, 10e-3 M	aucun	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	AD2	Contrôle, pH9, 10e-3 M	A.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	AD3	Contrôle, pH9, 10e-3 M	A.D.	Fe ³⁺	Ferrihydrite
	FD2	Contrôle, pH9, 10e-3 M	F.D.	Fe ²⁺	Ferrihydrite
	FD3	Contrôle, pH9, 10e-3 M	F.D.	Fe ³⁺	Ferrihydrite

Tableau 2.1: Liste et description des synthèses effectuées. ¹: milieu de synthèse, pH, concentration, ²: A.D.: séché à l'air ("air-dried"), F.D.: lyophilisé ("freeze-dried"), ³: mélange de lépidocrocite et de goethite.

Il est à noter que certaines des synthèses ont produit des matériaux autres que de la ferrihydrite. La caractérisation de ceux-ci, bien qu'intéressante, n'est pas incluse dans ce projet sur la ferrihydrite.

2.3. Préparation et conservation des échantillons pour les analyses

On a ensuite laissé les échantillons sédimenter pendant quelques minutes. Le surnageant a été jeté et le culot, encore gorgé d'eau, a été transféré dans des fioles de verre refermables avec un bouchon hermétique en plastique. La plupart des échantillons ont ensuite été lyophilisés (voir tableau 2.1) dans une lyophilisateur cryogénique à pompe pendant environ une journée, après avoir préalablement été congelé. Une fois séché, ces échantillons ont été conservés à température de la pièce.

Les fioles de ceux qui ont été séché à l'air libre ont été laissées ouvertes à température de la pièce ($\sim 20^{\circ}\text{C}$) jusqu'à ce qu'elles aient l'air complètement sèches. Une fois séché, ces échantillons ont été conservés à température de la pièce.

Les fioles contenant les échantillons humides ont été scellées aussitôt. Ces échantillons ont été caractérisés prioritairement et sous forme encore humide. Ils ont été entièrement analysés dans les 30 jours qui ont suivi leur synthèse. Entre temps, ils ont été conservés au réfrigérateur ($\sim 4^{\circ}\text{C}$).

Les échantillons secs de ferrihydrites abiotiques ont une couleur brun rougeâtre foncé à noir rougeâtre, ce qui équivaut, selon le code Munsell des couleurs, aux couleurs 2,5YR 2,5/1 à 3.

Chapitre 3. Méthodes de caractérisation utilisées

Ce chapitre traite des différentes méthodes de caractérisation qui ont été utilisées dans ce projet pour étudier tous les échantillons synthétisés. Ces méthodes comprennent: la microscopie électronique à transmission, la diffraction des rayons X et, enfin, la spectroscopie de Mössbauer.

3.1. Microscopie électronique à transmission

3.1.1. Fonctionnement général de l'appareil

Un microscope électronique à transmission utilise un rayon incident composé d'électrons, qui passe à travers l'échantillon, pour ensuite produire une image en deux dimensions de celui-ci. Cet appareil est constitué d'une colonne mise sous vide, et qui renferme les parties suivantes:

- 1- Une source d'électrons: Constituée d'une cathode et d'une anode. Les électrons dans la cathode sont attirés par l'anode et sont projetés dans la colonne.
- 2- Une série de lentilles magnétiques: Placés avant et après l'échantillon, et qui ont pour but de concentrer et de mettre au foyer le rayon électronique pour qu'apparaisse une image

claire avec le bon agrandissement, la bonne intensité et le bon contraste.

3- Le support à échantillon: Qui maintient en position fixe et stable l'échantillon qui est déposé en couche mince sur une surface de soutien qu'on appelle grille.

4- Un détecteur: Qui peut être constitué soit d'un écran fluorescent qui transforme l'image des électrons qui le frappent en une image visible à l'oeil nu, soit d'une caméra qui permet de photographier cette image.

3.1.2. Montage des grilles

Les grilles consistent en une mince feuille de cuivre circulaire d'environ 3 mm de diamètre. La partie centrale, d'un diamètre de 2,5 mm, en est percée de plusieurs petits trous carrés qui lui donnent un aspect grillagé. Sur un côté, cette grille est recouverte, y compris les trous, d'une mince couche de carbone qui est supportée par le cuivre. Le cuivre est totalement opaque aux électrons mais le carbone les laisse traverser. C'est sur cette couche de carbone qu'une fine couche de l'échantillon à analyser est déposée. Au microscope, on observe les particules qui se sont déposées sur le carbone dans les trous du grillage de cuivre.

Pour s'assurer d'obtenir une épaisseur idéale et uniforme, on a prélevé une goutte de la suspension des synthèses, qu'on a déposé sur la grille. Cette goutte a ensuite été

laissée à sécher à l'air ambiant, ce qui a permis aux oxydes de fer et aux bactéries de se déposer sur la grille de façon relativement uniforme.

3.1.3. Description du microscope utilisé

Un microscope électronique à transmission Phillips EM 420 (situé à l'Université Carleton, Ottawa) a été utilisé pour caractériser la plupart des échantillons. Cet appareil est muni d'une caméra à plaques photographiques. L'appareil a été utilisé à un voltage de 100 kV.

3.1.4. Photographies et agrandissements au microscope

Des photographies de chaque échantillon ont été prises en essayant à chaque fois de sélectionner des images qui soient les plus représentatives possible de l'ensemble de l'échantillon. Une attention particulière a été prise pour que chaque photographie soit prise dans des conditions identiques de mise au point, d'illumination, de temps d'exposition, etc de sorte à ce que, lorsque l'image apparaît brouillée, ce ne soit pas dû à une erreur de manipulation de la part de l'utilisateur mais bien à la limite intrinsèque de l'instrument.

Au microscope, des agrandissements de 230 000 fois ont été utilisés. À des agrandissements inférieurs, les particules individuelles de ferrihydrite étaient trop difficiles à distinguer. À des agrandissements supérieurs, des photos claires étaient trop difficiles à

obtenir. Les photographies ont, par la suite, subi un agrandissement numérique supplémentaire de 3 fois, pour un total de 690 000 fois.

3.1.5. Développement et agrandissements photographiques

Les plaques photographiques négatives ont par la suite été développées en chambre noire, à température de la pièce, selon la procédure suivante: 4 minutes dans le liquide développeur (Kodak D-19), 1 minute dans l'eau courante, 8 minutes dans le fixateur, 20 minutes dans l'eau courante. Les négatifs obtenus ont par la suite été utilisés pour produire des clichés positifs développés pour obtenir un premier aperçu des images. Les photographies présentées ici ont été obtenues en numérisant les négatifs.

3.1.6. Analyse des photos

Les photos ont été comparées à l'œil les unes aux autres à des agrandissements identiques. Une attention particulière a été portée à des paramètres comme: la taille des particules d'oxydes de fer, leur forme, leur arrangement et leur regroupement, la relation spatiale entre ces particules et les cellules bactériennes, etc.

3.2. Diffraction des rayons X

3.2.1. Théorie de la diffraction

Les échantillons ont été étudiés, sous forme de poudre, par diffraction des rayons X. Cette technique utilise le principe de la diffraction de Bragg. Pour expliquer ce principe, prenons un rayon incident, ayant une longueur d'onde λ , et qui pénètre dans un réseau tridimensionnel formé de plans parallèles et équivalents, séparés les uns des autres par une distance d . Si ce rayon voyage à un angle et sur un trajet le long duquel au moins certains de ces plans se répètent avec une distance λ les uns des autres, il se produira une diffraction de Bragg des ondes incidentes du rayon. Cette diffraction se fera de façon constructive à un certain angle, identique pour toutes ces ondes. On observe donc une interférence constructive aux angles où cette condition est respectée. Comme la valeur de λ est connue pour une source de radiation X donnée, l'angle de diffraction constructive peut être directement relié à la distance inter-planaire d .

Ce réseau de plans peut être formé, par exemple, par les atomes dans une structure cristalline. Dans ce cas particulier, pour observer de la diffraction de Bragg, l'utilisation de rayons X est appropriée puisque que ceux-ci ont une longueur d'onde du même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques. En faisant varier l'angle entre le rayon X incident et les plans atomiques (i.e. l'échantillon), on peut déceler les zones d'angles où il y a une interférence constructive par rapport à celles où l'interférence est destructive. Ces

angles peuvent par la suite être corrélés à des distances inter-plannaires, nous donnant ainsi des informations sur la structure cristalline. La conversion entre un angle 2θ et un espacement inter-planaire se fait à l'aide de la formule de Bragg:

$$d = \lambda / (2 \sin \theta)$$

où d : espacement inter-planaire,
 λ : longueur d'onde du rayon X incident
 θ : angle de diffraction (en radian)

Si l'échantillon est une poudre où les grains n'ont pas d'orientation préférentielle, les plans d'atomes seront aussi orientés aléatoirement. Ils produiront des zones de diffraction constructive en forme de cônes concentriques, qui peuvent être facilement détectés.

3.2.2. Préparation des diffracteurs

Les échantillons secs ont d'abord été broyés en fine poudre dans un mortier de céramique et ensuite mis en suspension dans de l'alcool isopropylique. Quelques gouttes de chaque suspension ont été déposées sur le support à diffraction, en les laissant partiellement sécher entre chaque nouvelle goutte. Ceci dans le but de produire une surface où la poudre était répartie avec une épaisseur uniforme sur toute la surface du support. Un support spécialement conçu pour produire un background faible a été utilisé. Les mesures n'ont été commencées que lorsque l'alcool était complètement évaporé.

3.2.3. Description de l'appareil utilisé

Le diffractomètre utilisé était un Phillips X'Pert équipé d'un générateur PW 1830 (situé à l'Université d'Ottawa), relié à un ordinateur avec le logiciel de collecte et de traitement de données Phillips X'Pert, version 1.2d, par Phillips Analytical. Une source de rayons X émettant les radiations $\text{CuK}\alpha$ a été utilisée à 45 kV et 40 mA. Pour calculer l'espacement inter planaire, on a utilisé une valeur de λ des rayons X de 1,5418 nm.

Deux goniomètres étaient présents dans l'appareil. Le détecteur du goniomètre de droite était un détecteur d'état solide au Si(Li) de marque Kevex. Il a été utilisé pour les échantillons C9e3.301, C9e2.301, wet2, wet3, AD2, AD3, FD2 et FD3. Le détecteur du goniomètre de gauche était un compteur proportionnel rempli de gaz ("gas-filled proportional counter") de marque Phillips, où les photons X vont ioniser des atomes d'un gaz inerte pour produire des électrons. Il a été utilisé pour toutes les autres mesures. Lors de chacune des mesures, un masque de 10 mm a été utilisé entre la source et l'échantillon. Une fente de réception ("receiving slit") de $0,1^\circ$ et un collimateur, ou fente d'éparpillement ("scattering slit", ou "Soller slit") de $1,0^\circ$ ont été utilisés entre l'échantillon et la détecteur. Le tout disposé selon une géométrie de Bragg-Brentano.

3.2.4. Mesures

Pour l'échantillon C9e3, le support a été utilisé en mode fixe avec des mesures

ponctuelles de 5 secondes selon un incrément de $0,01^\circ$, entre $0,5^\circ$ et 90° . Pour les échantillons C9e3.301, C9e2.301, wet2, wet3, AD2, AD3, FD2 et FD3, le support était utilisé en mode rotatif avec des mesures ponctuelles de 30 secondes selon un incrément de $0,05^\circ$, entre 4° et 90° . Pour toutes les autres mesures, le support était utilisé en mode fixe avec des mesures ponctuelles de 30 secondes selon un incrément de $0,05^\circ$, entre 4° et 90° .

3.2.5. Modélisation et analyse des diffractogrammes

L'espacement inter-planaire ("d-spacing") a été déterminé à partir de l'angle 2θ . Ces espacements inter-planaire ont ensuite été corrélés avec ceux des fichiers PDF des meilleurs candidats possibles en utilisant le logiciel de modélisation de diffractogramme Jade. On a aussi tenu compte de l'intensité relative des lignes dans cette identification.

Cependant, chez les substances très peu ordonnées comme la ferrihydrite, les lignes de diffraction sont beaucoup plus larges que chez les substances cristallines. De plus, à cause de la petite taille des particules, les espacements observés sur les diffractogrammes ne correspondent plus exactement avec les espacements inter-planaire réels dans l'échantillon: ils sont déplacés d'un côté ou de l'autre. Comme la ferrihydrite est à la fois peu cristalline et constituée de petites particules, on retrouve ces deux effets en même temps sur les diffractogrammes. Il est, par conséquent, plus facile et plus pertinent de comparer directement les diffractogrammes de façon visuelle, plutôt que de comparer les paramètres tels que l'espacement inter-planaire qu'on y observe. En effet, la forme des

lignes, dont la position de l'espacement ne dit rien, est également importante puisqu'elle est reliée aux caractéristiques de l'échantillon. Par le terme "forme", on entend une combinaison de plusieurs caractéristiques comme l'asymétrie entre les deux pentes d'une ligne, la largeur, la forme plus arrondie ou plus pointue d'une ligne, les changements potentiels de la pente le long de chacun des deux côtés, etc. On a donc insisté sur les comparaisons visuelles plutôt que sur les espacements mesurés.

3.3. Spectroscopie de Mössbauer

3.3.1. Théorie de la spectroscopie et signification des paramètres

La spectroscopie de Mössbauer au ^{57}Fe est une technique qui exploite l'effet Mössbauer afin de récolter de l'information sur des échantillons solides, contenant des atomes de fer. Cette technique est totalement insensible à tous les autres éléments. Elle donne de l'information sur les structures hyperfines au niveau nucléaire, qui sont elles-mêmes influencée par le nuage électronique autour du noyau. Cette information permet donc d'inférer l'environnement électronique local autour des noyaux de fer. On peut ensuite relier celui-ci à l'environnement cristallographique et chimique du fer.

Dans le cas de la ferrihydrite à la température de la pièce, le spectre prend l'allure d'un doublet. En réalité, celui-ci consiste en un grand nombre de doublets élémentaux dont chacun amène sa contribution au doublet observé. Chacun de ces doublets élémentaux est

composé de deux lignes ayant chacune une forme Lorentzienne et une largeur fixe, mesurée à mi-hauteur, dénommée Γ . Cette largeur Γ est une constante qui est une propriété du noyau et dont la valeur est connue. Elle ne dépend pas des caractéristiques de l'échantillon. Pour le fer 57, elle est égale à $4,664 \times 10^{-9}$ eV, ce qui équivaut à 0,09702 mm/s (Mössbauer Effect Data Index, 1972). Chaque doublet élémental présent dans le spectre est produit par un type d'environnement électronique autour d'un noyau de fer, ou "site". Si on suppose qu'on est en présence d'une substance parfaitement cristalline et de dimensions infinies, composée d'un seul site qui se répète à l'infini, le spectre de Mössbauer observé sera un doublet de courbes Lorentziennes parfaites dont les paramètres correspondront exactement à ceux du doublet élémental de ce site. Mais comme la ferrihydrite est un matériau désordonné, les sites d'un même type sont souvent légèrement différents les uns des autres. Il y a en fait autant de doublets Lorentziens élémentaux qu'il y a de sites élémentaux, et chacun a des paramètres légèrement différents des autres. C'est ce qui cause l'élargissement des lignes du doublet tel qu'on l'observe sur le spectre, et c'est ce qui fait que les lignes de ce doublet ont une forme non-Lorentzienne, et une largeur à mi-hauteur plus grande que Γ .

Jusqu'ici, on n'a considéré que les cas où on retrouve plusieurs sites élémentaux qui se ressemblent suffisamment pour être considéré comme des "variations sur le même thème", c'est-à-dire, qui ont des caractéristiques différentes, mais similaires. Ils s'agit d'exemples où ces sites élémentaux sont tous regroupés dans ce qu'on appelle un site généralisé. Le désordre dans l'échantillon, qu'il soit dû, par exemple, à la petite taille des

particules ou à une certaine variabilité chimique entre les cellules unitaires (et, par conséquent des environnements locaux), est responsable des légères variations de l'environnement électronique autour des noyaux des atomes de fer à l'intérieur d'un site généralisé. Pourtant, à l'intérieur d'un même site généralisé, ces atomes de fer occupent la même position approximative dans la cellule cristallographique unitaire, ils ont le même état de valence, les mêmes liens chimiques avec les mêmes atomes environnants, etc. Par contre, on peut aussi retrouver des exemples où on a plusieurs sites généralisés différents, donc plusieurs doublets, dans un même spectre. Dans ce cas, cela signifie que chaque site généralisé correspond à un environnement radicalement différent. Par exemple, lorsqu'on a du Fe^{2+} ou du Fe^{3+} ou lorsqu'on a différents atomes de fer occupant des positions différentes dans la cellule unitaire, on observera des sites généralisés différents.

Si chaque site élémental peut être défini par un doublet de courbes Lorentziennes, chaque site généralisé peut, à son tour, être défini par un ou plusieurs doublets de courbes Voigt. Une courbe Voigt correspond à une convolution de Gaussiennes (ou courbes de distribution Normale) et de Lorentziennes. La largeur de chaque ligne de ce doublet pourra prendre des valeurs plus grandes que Γ .

On peut décrire les doublets de chaque site élémental d'un spectre en donnant leur position par rapport au centre du doublet ("center shift", CS, aussi dénommé δ) et la grandeur de l'éclatement quadrupolaire ("quadrupole splitting", QS, aussi dénommé Δ). La position du centre du doublet est la position de résonnance mesurée, le centre d'un doublet

élémental. Elle peut être définie par la somme du déplacement isomérique (“Isomer Shift”, IS) et du déplacement de Doppler de second ordre (“Second Order Doppler Shift”, SOD): $CS=IS+SOD$. Le CS (tout comme le IS) est toujours défini à partir d’un point de référence, généralement le CS du α -Fe à température de la pièce.

Le QS, quant à lui, est l’espacement entre les deux lignes d’un doublet élémental. Il constitue le paramètre le plus sensible aux caractéristiques intrinsèques de l’échantillon. Par exemple, pour les échantillons ayant le même état de valence, le CS est souvent semblable mais le QS peut montrer des différences significatives reliées à l’asymétrie et/ou à la distorsion du nuage électronique autour du noyau de fer. Ce paramètre n’est mesurable que sur les échantillons dont le spectre montre un doublet. Il est donc utilisable avec des substances paramagnétiques comme la ferrihydrite, qui produisent justement un doublet.

Dans le cas des doublets correspondants aux sites généralisés (comme ceux qu’on observe sur les spectres de la ferrihydrite à température de la pièce), on parlera de position *moyenne* par rapport au centre du doublet (“average center shift”, $\langle CS \rangle$ ou $\langle \delta \rangle$) et d’éclatement quadrupolaire *moyen* (“average quadrupole splitting”, $\langle QS \rangle$ ou $\langle \Delta \rangle$).

Pour chaque site généralisé, si on trace la courbe de distribution, ou de densité de probabilité, des QS de tous les doublets élémentaux, modélisée avec une ou plusieurs composantes Gaussiennes, on obtient une “empreinte digitale” de ce site généralisé pour cet échantillon. On désigne cette distribution des QS le “quadrupole splitting distribution”

(QSD). Une bonne façon de décrire cette courbe est en donnant le $\langle \text{QS} \rangle$ et l'écart type du QSD (σ_{QSD}).

3.3.2. Préparation des absorbeurs

Les absorbeurs ont été préparés à partir des échantillons secs sous forme de poudre. On a d'abord déterminé la masse qui produirait le rapport signal/bruit optimal. Pour ce faire, on a déterminé le ratio de masse ferrihydrite/bactéries. On a ensuite déterminé la proportion de fer dans chaque échantillon, en utilisant la formule $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pour la ferrihydrite, Fe_3O_4 pour la magnétite et $\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}$ pour les bactéries. Cette dernière formule, appelée la formule de Redfield, est une formule universelle approximative de la biomasse aquatique (Morel et Hering, 1993 et référence incluse).

Pour déterminer cette proportion de fer, on a suivi la démarche suivante: Connaissant la concentration originale de fer dans un volume connu de solution, on a pu en déterminer la masse. On a, par la suite, évalué à l'aide des formules chimiques la masse de ferrihydrite précipitée. On a enfin déterminé, à partir de la masse bactérienne dans la solution initiale, le ratio ferrihydrite/bactéries présent dans chaque échantillon étudié. À partir de ce ratio, on a pu trouver les proportions relatives des éléments principaux Fe, C, H, O, N et P. On a ensuite utilisé le logiciel Recoil (Lagarec et Rancourt, 1998) pour déterminer l'épaisseur idéale de l'échantillon, en tenant compte du diamètre de la fenêtre de l'absorbeur.

Chaque absorbeur a été préparé en compressant la poudre pré-pesée entre deux feuilles de papier ciré de façon à former une pastille d'épaisseur uniforme. Le tout était maintenu dans un absorbeur, constitué d'un anneau de métal percé d'un trou dont le diamètre interne était de 5/8" ou de 1/2" selon l'échantillon. Le tout a été maintenu en place avec du ruban gommé fixé au papier et l'absorbeur a été installé verticalement devant une fenêtre de sortie des rayons gamma avec, de l'autre côté, le compteur.

3.3.3. Description de l'appareil utilisé et des mesures

Le spectromètre utilisé est constitué d'un système faisant osciller d'avant en arrière une source de rayons gamma au ^{57}Co , qui sont émis à travers une fenêtre percée dans un boîtier isolant de plomb. Les sources utilisées proviennent de Amersham (2 sources), de Wissel (1 source) et de RITVERC (1 source). Le mouvement d'avant en arrière de la source se faisait en mode d'accélération constante. On fixe l'absorbeur avec l'échantillon devant la fenêtre du boîtier de sorte à ce qu'il soit traversé par les rayons gamma. Un compteur, situé de l'autre côté, récolte les comptes. Ce compteur est relié à un ordinateur qui associe chaque compte recueilli avec la vitesse correspondante de la source, ou canal. Cette vitesse correspond à une énergie pour chaque rayon gamma perçu.

Les données ont été calibrées par rapport à une mince feuille de $\alpha\text{-Fe}$ (c'est-à-dire à symétrie cubique centrée sur le corps, ou "body centered cubic", ou "bcc") enrichi de ^{57}Fe à température de la pièce (22° C). Après qu'une énergie connue ait été assignée à chaque

ligne du α -Fe, les données ont été pliées (“folding”) pour combiner celles collectées à l’aller et au retour du mouvement de la source et pour produire un background plat.

Les mesures, prises à température de la pièce (22°C), ont été collectées en mode de transmission pendant 1 à 14 jours, selon l’intensité de la source (la plupart du temps entre 1 et 3 jours). La feuille de α -Fe utilisée pour la calibration était aussi à 22°C. Sur chaque spectre, tous les CS sont donnés par rapport au CS de ce standard.

3.3.4. Modélisation et analyse des spectres

Il existe plusieurs façons de modéliser un spectre de Mössbauer d’une substance paramagnétique comme la ferrihydrite. Mentionnons la modélisation à partir de doublets de courbes Lorentziennes et la méthode VBF (de l’anglais “Voigt-based fitting”).

La méthode de modélisation la plus utilisée par les Mössbaueristes, et de loin, consiste en l’utilisation de doublets de courbes Lorentziennes. On utilise un certain nombre variable de doublets de courbes Lorentziennes ayant chacun leur propre CS et QS, et on utilise autant de ces doublets que nécessaire pour arriver à un modèle satisfaisant, en laissant la largeur des lignes s’ajuster pour modéliser les données.

Certains auteurs ont été tentés d’assigner à chacun des doublets Lorentziens de la ferrihydrite une signification physique réelle mais cette procédure est incorrecte. En effet,

les paramètres de chaque doublet changent quand on change le nombre de ces doublets. Et comme ce nombre est subjectif, selon la précision qu'on désire obtenir, les paramètres de chaque doublet individuel n'ont donc aucune signification. De plus, comme certains paramètres sont corrélés, un certain échange entre eux est possible, ce qui permet, même avec le même nombre de doublet, plusieurs solutions différentes, mais tout aussi statistiquement valables les unes que les autres. En bref, on ne peut pas faire correspondre chaque composante Lorentzienne d'un modèle du spectre à un site généralisé qui serait présent dans l'échantillon. (Rancourt, 1994 et 1998)

Une autre raison pour laquelle cette méthode n'est pas appropriée est le fait que la largeur Γ des lignes ne devrait pas être variable si on utilise des courbes Lorentziennes. Ce paramètre a en réalité une valeur fixe. En le faisant varier pour obtenir un meilleur modèle, le QS et le CS du doublet ne correspondent plus à une valeur physique réelle.

Une deuxième méthode, produisant des modèles plus réalistes, est la méthode VBF. Celle-ci extrait, pour chaque doublet du spectre représentant un site généralisé dans l'échantillon, une distribution des éclatements quadrupolaires de tous les doublets élémentaux. Pour chacun de ces doublets de sites généralisés, on établit la distribution de QS correspondante, dont la forme consiste en une ou plusieurs composantes Gaussiennes, bien que chaque composante additionnelle ne serve qu'à améliorer le modèle mathématique, sans avoir de signification physique réelle. On ne permet que le nombre de composantes minimales nécessaire pour obtenir un modèle satisfaisant. Les courbes de

distribution des éclatements quadrupolaires d'un site donné sont caractéristiques, même avec un nombre différent de composantes Gaussiennes, et peuvent être utilisées comme "empreinte digitale" pour comparer et différencier un même site chez différents échantillons. La forme de cette distribution n'est pas très influencée par les effets d'échanges entre les paramètres qui peuvent se produire entre certaines paires de paramètres. Les différences dans les courbes de distribution peuvent donc être directement reliées à des différences entre les échantillon comparés. (Rancourt et Ping, 1991)

Après avoir été récoltées, les données expérimentales à température de la pièce ont été calibrées par rapport au standard et pliées (le "folding") pour produire un background plat. Elles ont enfin été modélisées. On a utilisé le logiciel Recoil (Lagarec et Rancourt, 1988) pour modéliser tous les spectres de Mössbauer en utilisant la méthode VBF, sauf pour les spectres utilisés dans la revue de littérature, où des doublets de courbes Lorentziennes ont été utilisés (voir Chapitre 4).

On a comparé les uns aux autres les paramètres obtenus avec Recoil par la méthode VBF pour chacun des spectres. En particulier, les distributions des éclatements quadrupolaires ont été utilisées dans cette comparaison. Le Chi carré (χ^2) réduit a été utilisé comme critère statistique de la qualité du modèle. Celui-ci consiste en la valeur du Chi carré du modèle, divisé par sa valeur moyenne, pour un bon modèle (c'est-à-dire quand $\chi^2 = N - M$, où N est le nombre de données et M est le nombre de paramètres variables). Donc plus le Chi carré se rapproche de 1, plus le modèle est en accord avec les données.

Chapitre 4. Revue de littérature des paramètres de Mössbauer

Ce chapitre présente une revue de littérature approfondie des paramètres obtenus par spectroscopie de Mössbauer, sur des échantillons du minéral ferrihydrite ainsi que sur d'autres substances étroitement apparentées.

Cette revue utilise donc les données obtenues par de nombreux chercheurs à travers le monde dans le but de fournir un tableau clair et précis de l'état de nos connaissances actuelles. À notre connaissance, il s'agit de la première tentative à jour de réaliser une revue exhaustive des paramètres de spectroscopie de Mössbauer pour la ferrihydrite. Les paramètres types présentés plus loin (tableau 4.1) pourront servir de références solides pour aider à définir la ferrihydrite.

4.1. Les données couvertes par la revue

4.1.1. Publications utilisées

Cette revue couvre, en tout, 51 articles, provenant de 34 publications scientifiques différentes (revues et livres) et dont la parution s'échelonne entre 1965 et 2001. Elle représente virtuellement tout ce qui a été publié sur le sujet, et où des quantités numériques ont été fournies par les auteurs pour les paramètres de Mössbauer choisis. On y a aussi

ajouté les valeurs obtenues à partir des trois séries de mesures expérimentales décrites plus loin.

À travers les 51 articles, on a relevé en tout 253 mesures différentes. Celles-ci ont été faites sur des matériaux différents (ferrihydrite, autres oxydes de fer apparentés, mélanges, etc.), à des températures différentes, avec des standards de références différents, avec des impuretés différentes, certains étant synthétiques et certains autres naturels, certains ayant été chauffés, certains ayant été vieillis, etc. De plus, certains échantillons ont été identifiés avec différentes dénominations qui désignent souvent les mêmes substances. Certains autres, enfin, ont probablement été mal identifiés ou l'ont été de manière insuffisante. L'annexe A1. montre l'ensemble de ces données et décrit chaque échantillon utilisé. À travers tout ce fouillis, on a dû choisir certaines données pour pouvoir les comparer ensemble et on en a donc éliminé plusieurs, par étapes successives qui seront décrites plus loin.

On a choisi d'utiliser des graphiques du <QS> en fonction du <CS> de modèles Lorentziens pour représenter graphiquement les paramètres. Pour ce faire, on a tout d'abord dû enlever les données où les auteurs n'ont pas fourni à la fois les <QS> et les <CS>. Ensuite, lorsque plus qu'une composante Lorentzienne était utilisée, on a calculé les moyennes pondérées des QS et CS des doublets élémentaux, en utilisant le pourcentage d'aire relative de chaque doublet Lorentzien comme pondérateur. Ceci était nécessaire car de nombreux auteurs fournissaient ces paramètres pour deux ou plusieurs doublets

Lorentziens à l'intérieur d'un doublet généralisé, au lieu de donner simplement une moyenne pour chacun de ces doublets généralisés. Le QS et le CS moyen (dénommé $\langle \text{QS} \rangle$ et $\langle \text{CS} \rangle$) pour chaque doublet généralisé calculé ainsi correspondent approximativement aux valeurs de $\langle \text{QS} \rangle$ et $\langle \text{CS} \rangle$ qu'on peut déduire des distributions obtenues par modélisation VBF. L'utilisation de moyennes pondérées par l'aire relative, des données à plusieurs doublets Lorentziens, nous a permis d'obtenir une seule valeur de $\langle \text{QS} \rangle$ et de $\langle \text{CS} \rangle$ pour le site généralisé du Fe^{3+} de la ferrihydrite dans chaque échantillon retenu, et ainsi de les comparer entre eux.

4.1.2. Échantillons étudiés expérimentalement

En plus des données récoltées dans les articles publiés par d'autres chercheurs, on a aussi inclut des mesures expérimentales. Les échantillons étudiés expérimentalement et inclus dans cette revue font partie de trois séries de mesures:

1- La première est composée de 5 arséno-ferrihydrites naturelles provenant de la sortie d'évents hydrothermaux sous-marins près des berges sud-ouest de l'île Ambitle, près de la Papouasie-Nouvelle-Guinée (Rancourt et al., 2001).

2- La deuxième est constituée de 17 des échantillons synthétisées dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Dr. Danielle Fortin, impliquant, entre autre, Dr. Denis Mavrocordatos. Les échantillons choisis pour être caractérisés dans le cadre du

présent projet de maîtrise sont ceux des synthèses faites à des pH de 6, 7, 8 et 9 et à des concentrations de 10^{-4}M et 10^{-3}M , et en présence ou en absence des deux espèces de bactéries.

3- La troisième comprend 3 échantillons synthétiques mesurés dans le cadre de la comparaison entre des ferrihydrites à 2 lignes formées à partir de Fe^{2+} et à partir de Fe^{3+} , avec la comparaison entre des échantillons lyophilisés et séchés à l'air libre.

4.1.3. Paramètres utilisées

Pour comparer les différents échantillons les uns aux autres, deux paramètres des spectres de Mössbauer ont été retenus parce qu'ils sont sensibles aux caractéristiques intrinsèques des échantillons et surtout parce que leur utilisation est répandue dans la littérature. Il s'agit du déplacement du centre du doublet (center shift, CS), souvent confondu avec le déplacement des isomères (isomer shift, IS), et de l'éclatement quadrupolaire (quadrupole splitting, QS). Un autre paramètre a aussi souvent été utilisé comme pondérateur dans les calculs, afin de déterminer le CS moyen ($\langle \text{CS} \rangle$) et le QS moyen ($\langle \text{QS} \rangle$), lorsque plusieurs doublets Lorentziens étaient utilisés pour modéliser les spectres. Il s'agit de l'aire relative des doublets (%A).

Dans la plupart des ouvrages cités, on utilise abusivement le terme "Isomer Shift" pour désigner ce qui est en fait le "Center Shift". Dans le présent chapitre, on a pris pour

acquis que les auteurs qui utilisent le terme “Isomer Shift” parlent en fait du “Center Shift”. De plus, lorsqu’une autre référence que le α -fer a été utilisée, comme le chrome ou l’acier inoxydable, un ajustement a été fait pour annuler cette différence afin de pouvoir comparer directement les valeurs ensemble. Dans le cas du chrome, on a soustrait 0,152 mm/s et dans le cas de l’acier inoxydable, on a soustrait 0,090 mm/s au $\langle CS \rangle$ pour pouvoir les comparer directement au CS du standard de α -Fe (Mössbauer Effect Data Index, 1972).

Comme le $\langle QS \rangle$ est beaucoup plus sensible à certaines caractéristiques de l’échantillon que le $\langle CS \rangle$, ce paramètre a été particulièrement étudié dans ce chapitre. Pour pouvoir comparer toutes les données ensemble, on a utilisé le $\langle QS \rangle$ obtenu par modélisation avec des doublets Lorentziens uniquement. La modélisation par des doublets de courbes Lorentziennes ne constitue pas la meilleure méthode mais c’est celle qui est, de loin, la plus universelle dans la littérature. Dans le cas de nos échantillons expérimentaux, les données avaient originellement été modélisées par la méthode VBF mais on les a par la suite re-modélisé avec des doublets de courbes Lorentziennes afin de pouvoir les comparer avec les autres données de la littérature.

D’ailleurs, lors d’une étude préliminaire, on a remarqué une différence significative entre les paramètres des mêmes données modélisées par chacune des deux méthodes. La figure 4.1 montre un exemple de cette différence. On voit que la méthode VBF produit presque toujours des $\langle CS \rangle$ et $\langle QS \rangle$ plus élevés que la méthode des doublets de courbes Lorentziennes. Pour chaque échantillon modélisé, on a utilisé entre une et quatre

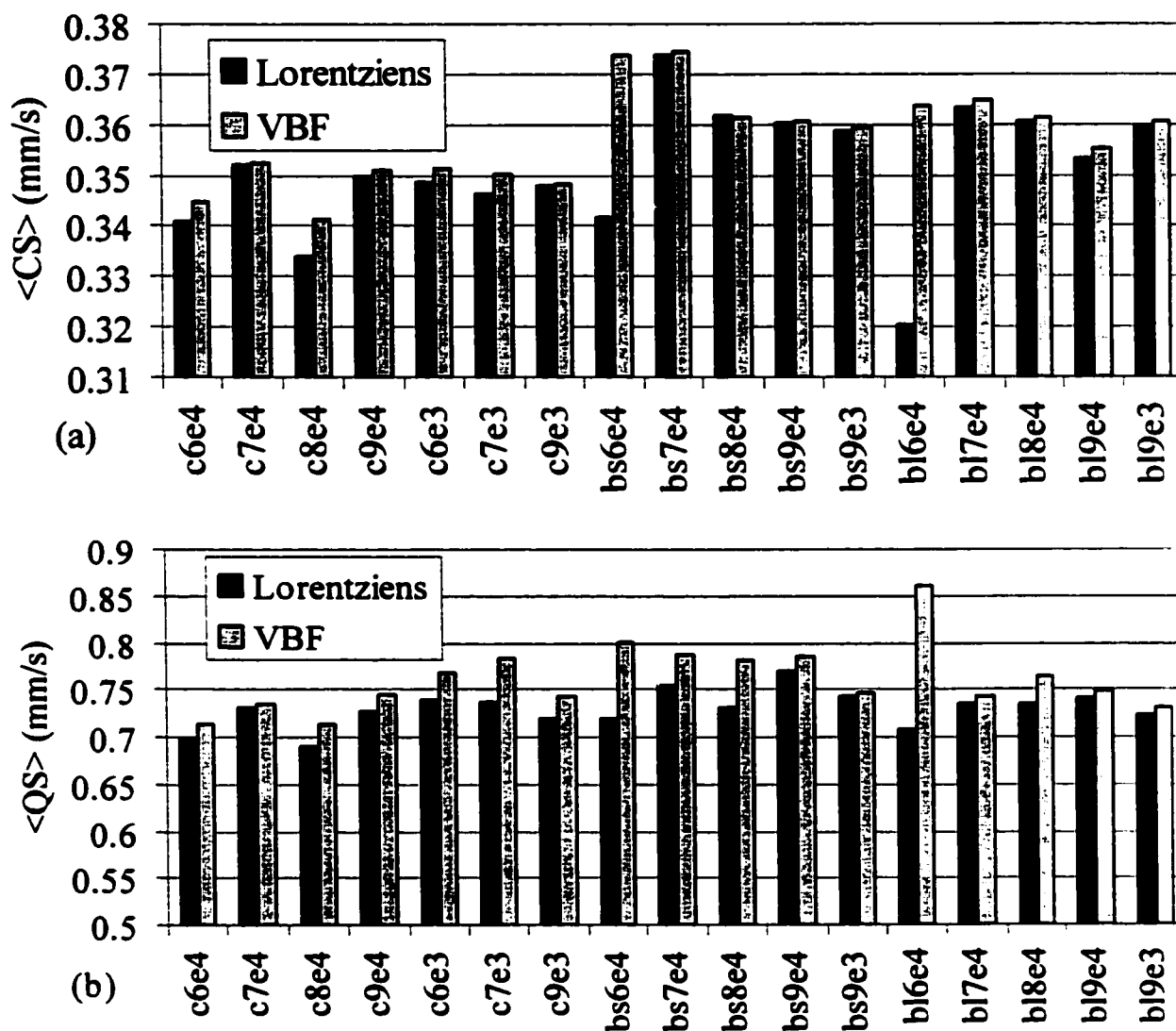


Figure 4.1: Comparaison entre (a) le $\langle CS \rangle$, et (b) le $\langle QS \rangle$ de spectres de ferrihydrites synthétiques modélisés selon la méthode des courbes Lorentziennes et selon la méthode VBF. On voit que la première sous-estime systématiquement ces valeurs par rapport à la deuxième.

composantes Lorentziennes afin d'obtenir une précision satisfaisante, selon la qualité du signal par rapport au bruit. Tous ces modèles ont été obtenus en utilisant le logiciel Recoil (Lagarec et Rancourt, 1998).

Les paramètres décrits ci-haut ont été présentés dans une série de graphiques du $\langle QS \rangle$ moyen en fonction du $\langle CS \rangle$, qui ont été élaboré selon divers thèmes. Ces thèmes sont les suivants:

- 1- Groupement par type de matériau: pour comparer les différents types de ferrihydrite avec d'autres matériaux similaires (figure 4.2).
- 2- Groupement par type de ferrihydrite: pour comparer entre eux les différents types de ferrihydrite (figure 4.3).
- 3- Comparaison des ferrihydrites avec les arséno-ferrihydrite: pour étudier l'effet de l'arsenic dans la ferrihydrite (figure 4.4).
- 4- Comparaison entre les échantillons synthétiques et naturels: pour déceler s'il existe des différences entre ces deux groupes (figure 4.5).

Enfin, deux histogrammes de fréquences du $\langle QS \rangle$ (avec des résolutions différentes, figures 4.6 et 4.7) ont été présentés pour avoir un aperçu de la plage de valeurs de ce paramètre pour la ferrihydrite à température de la pièce.

4.2. Résultats et Discussion de la revue de littérature

Les échantillons dans la littérature ont été mesurés à diverses températures (entre 4 K et 300 K). Comme on a voulu se concentrer sur les paramètres à température de la pièce, toutes les températures plus basses que celle-ci ont été enlevées. On a donc conservé, dans le cadre de cette comparaison, uniquement les données prises entre 290 K et 300 K.

4.2.1. Groupement par type de matériau

On a subdivisé les échantillons par type de matériau analysé (figure 4.2), en les classant en onze groupes mutuellement exclusifs. Ces groupes sont les suivants:

1- Ferrihydrite (selon les auteurs), mais dont on ignore s'il s'agit de 2 lignes, 6 lignes, etc.

faute de confirmation par diffraction des rayons X

2- Ferrihydrite à 6 lignes, avec confirmation par diffraction des rayons X.

3- Ferrihydrite à 2 lignes, avec confirmation par diffraction des rayons X.

4- Probablement de la ferrihydrite, mais non identifiée comme telle dans l'article. D'autres appellations ont en effet été utilisées avant que le terme ferrihydrite ne soit accepté, et certaines ont persisté un certain temps après.

5- Nos données expérimentales de ferrihydrite à 2 lignes (dont on est confiant de l'identification, et de la validité des paramètres) en excluant les données expérimentales des arséno-ferrihydrites. Ces échantillons sont décrits plus en détail dans la section 4.1.2.

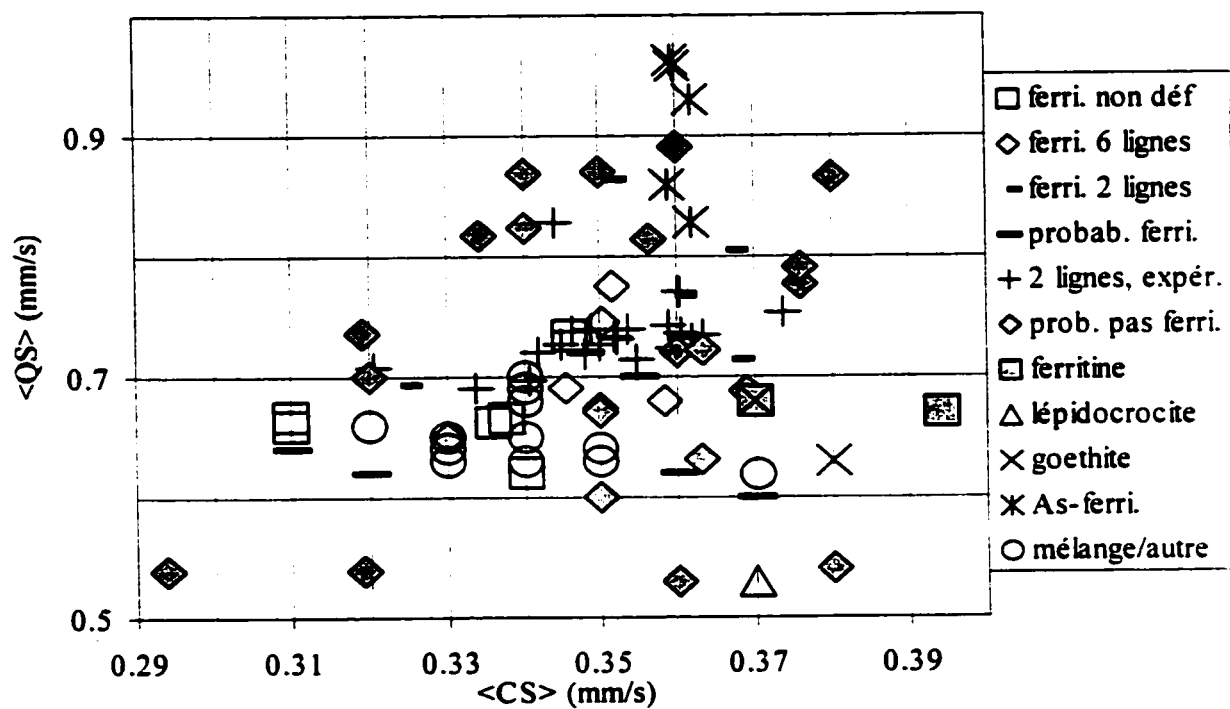


Figure 4.2: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite et d'autres échantillons apparentés, qu'on retrouve dans la littérature, séparés selon le type de matériau.

- 6- Probablement pas de la ferrihydrite, à cause d'un doute raisonnable.
- 7- Ferritine (selon les auteurs).
- 8- Lépidocrocite (selon les auteurs).
- 9- Goethite (selon les auteurs).
- 10- Arséno-ferrihydrite naturelles dont les mesures ont été obtenues expérimentalement.

Ces échantillons sont décrits en détail dans Rancourt *et al.*, 2001.

- 11- Autres substances apparentées, mélanges de ferrihydrite avec autre chose, ou échantillons non identifiés avec suffisamment de précision.

Le graphique obtenu (figure 4.2) représente, en tout, 90 mesures. On peut déjà commencer à comparer les points. On voit, par exemple, que la goethite peut donner des valeurs assez près de celles de la ferrihydrite pour qu'il devienne difficile de les distinguer par spectroscopie de Mössbauer.

Comme ce qui nous intéresse est surtout la ferrihydrite, on a ensuite éliminé les points correspondants à d'autres matériaux comme la ferritine, l'arséno-ferrihydrite ou les autres oxydes de fer, ainsi que les mélanges de plusieurs matériaux ou les échantillons dont la composition et/ou l'identification nous paraissait douteuse. Les groupes 6 à 11 de la figure 4.2, qui ne correspondaient pas à une définition stricte de la ferrihydrite pure, ont ainsi été retranchés. On a gardé seulement les 5 premiers groupes.

Cette dernière version du graphique des <QS> et des <CS> (figure 4.3) nous donne

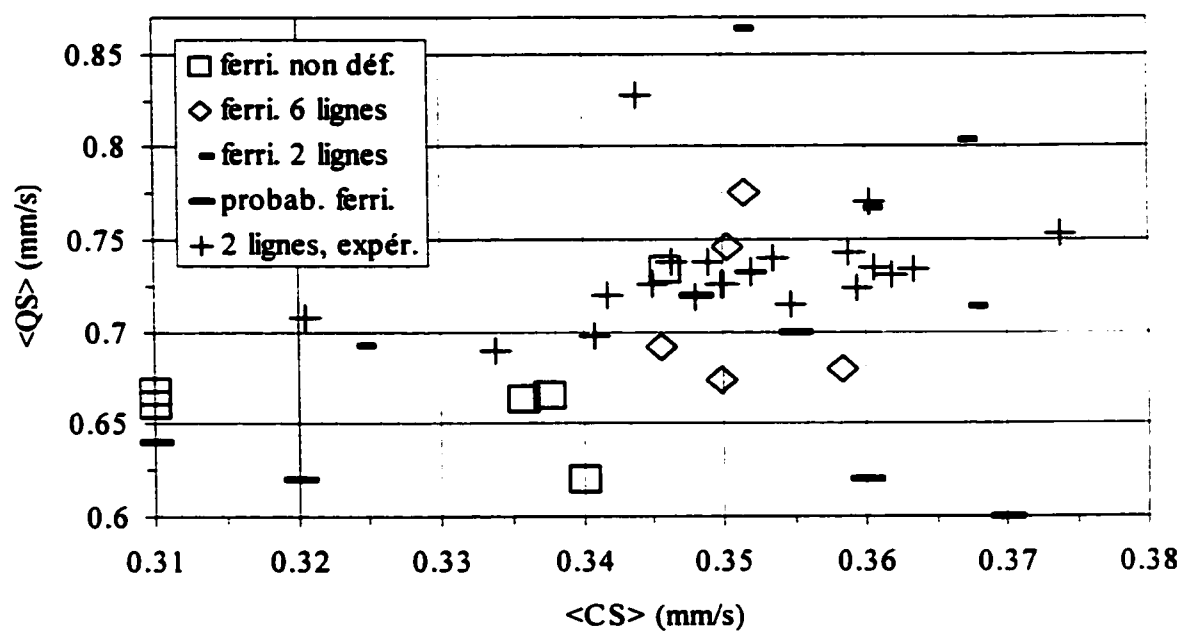


Figure 4.3: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite dans la littérature, séparés selon le type de matériau.

un bon aperçu de la plage de valeurs que peuvent prendre le $\langle \text{QS} \rangle$ et le $\langle \text{CS} \rangle$ pour la ferrihydrite à température de la pièce. Elle comprend, en tout, 49 points. Ce graphique nous permet d'abord d'avancer que les ferrihydrites à 2 lignes et à 6 lignes ne peuvent pas être différenciées à partir du $\langle \text{QS} \rangle$ et du $\langle \text{CS} \rangle$. Il semble cependant y avoir une moins grande variabilité dans les paramètres de la ferrihydrite à 6 lignes que dans celle à 2 lignes, ce qui pourrait indiquer que ce que l'on appelle ferrihydrite à 2 lignes englobe en fait plus de matériaux différents que ce qu'on appelle ferrihydrite à 6 lignes.

Lorsqu'on étudie la répartition des $\langle \text{QS} \rangle$ par rapport aux $\langle \text{CS} \rangle$, on s'aperçoit que le $\langle \text{CS} \rangle$ ne varie pas beaucoup, mais que certains échantillons montrent un $\langle \text{QS} \rangle$ particulièrement bas ou élevé par rapport à l'ensemble des données. Deux points montrent un $\langle \text{QS} \rangle$ particulièrement élevé (plus de 0,80 mm/s) et cinq points un QS particulièrement bas (moins de 0,65 mm/s) par rapport à la moyenne. Ces points ont été vérifiés avec précautions afin de tenter de trouver une explication à ces valeurs extrêmes.

Les deux points le plus élevés, qui sont classés dans le groupe des ferrihydrites à 2 lignes, et situés à $\langle \text{CS} \rangle$: 0,351 et $\langle \text{QS} \rangle$: 0,864, et à $\langle \text{CS} \rangle$: 0,367 et $\langle \text{QS} \rangle$: 0,804 proviennent de Murad et al., 1988 (échantillon Ma3) et de Henmi et al., 1980 (échantillon He1), respectivement (voir la description des échantillons en annexe A.1). Dans les deux cas, les auteurs ont confirmé, entre autres par diffraction des rayons X, qu'il s'agissait bien de ferrihydrite à 2 lignes mais il s'agit aussi de deux échantillons naturels. Or, certains échantillons naturels peuvent comporter de l'arsenic dans leur structure, ce qui a justement

l'effet d'augmenter la valeur du $\langle QS \rangle$ (tel que décrit dans la section suivante), tout en montrant quand même 2 lignes de diffraction. Il est possible que d'autres éléments (Si, P, etc) ou composés naturels aient le même effet. Il ne s'agit donc pas nécessairement de ferrihydrite à 2 lignes, même si les auteurs en semblent convaincu.

Pour ce qui est des cinq échantillons qui montrent des valeurs de $\langle QS \rangle$ plus basses que 0,65, quatre d'entre eux font partie du groupe constitué des ferrihydrites probables, mais qui sont donc peut-être autre chose. Ils proviennent des articles de Kauffman et Hazel, 1975 (échantillon Ka, $\langle CS \rangle$: 0,37, $\langle QS \rangle$: 0,6), Loseva et Murashko, 1973 (échantillon Lo, $\langle CS \rangle$: 0,32, $\langle QS \rangle$: 0,62), Mizota et Maeda, 1986 (échantillon Mi1, $\langle CS \rangle$: 0,31, $\langle QS \rangle$: 0,64) et Van der Giessen, 1967 (échantillon Ve, $\langle CS \rangle$: 0,36, $\langle QS \rangle$: 0,62). Le cinquième (Madsen et al., 1986, échantillon Ma, $\langle CS \rangle$: 0,34, $\langle QS \rangle$: 0,62) fait partie du groupe des ferrihydrites non définies (dont l'identification n'est pas confirmée par diffraction des rayons X). Dans chacun de ces cinq cas, il est toujours possible que les échantillons soient en fait autre chose que de la ferrihydrite pure. On sait par exemple que d'autres oxydes apparentés, comme la lépidocrocite ou la goethite, peuvent montrer un $\langle QS \rangle$ dans la gamme inférieure ou carrément plus bas que celui de la ferrihydrite (voir figure 4.2). Un mélange de ferrihydrite avec certaines de ces autres phases pourrait probablement aussi produire un $\langle QS \rangle$ plus bas. On a cependant accepté chacun de ces échantillons par manque de raison suffisante pour les rejeter. Dans chaque cas, si on exclut la valeur relativement basse du $\langle QS \rangle$, tout porte à croire que ce sont vraiment des échantillons de ferrihydrite.

4.2.2. Comparaison avec les arséno-ferrihydrites

La figure 4.4, montre une comparaison entre le groupe 10, c'est-à-dire les arséno-ferrihydrites naturelles (ferrihydrite contenant de l'arsenic sous la forme As(V) à l'intérieur de sa structure et contenant aussi du Si et du C, Rancourt et al., 2001), et l'ensemble des échantillons de ferrihydrite (groupes 1 à 5). Si on exclue l'échantillon de ferrihydrite naturelle Ma3 (qui contient peut-être lui aussi de l'arsenic ou un autre élément ou composé avec un effet similaire), l'arséno-ferrihydrite montre des $\langle QS \rangle$ plus élevés que tous les échantillons de ferrihydrite. On peut donc distinguer l'arséno-ferrihydrite de la ferrihydrite, bien qu'il soit possible qu'il y ait une mince zone de chevauchement entre les deux. De plus, si on compare le $\langle QS \rangle$ avec la concentration d'arsenic, on remarque qu'ils sont corrélés, les plus grands $\langle QS \rangle$ correspondant aux plus fortes concentrations d'arsenic (Rancourt et al., 2001). Ceci semble indiquer que la présence d'arsenic instaure une distorsion des sites de fer, qui explique les $\langle QS \rangle$ plus élevés dans ces échantillons.

4.2.3. Comparaison entre les échantillons synthétiques et naturels

La figure 4.5, quant à elle, compare les échantillons synthétiques aux échantillons naturels de ferrihydrite (parmi les données des groupes 1 à 5). D'après celle-ci, on ne peut pas distinguer les échantillons synthétiques et naturels, bien qu'il y ait peut-être trop peu de ces derniers pour en être absolument certain. Ceci est important dans le cadre de ce projet car cela nous permet d'inférer que les paramètres de Mössbauer ($\langle CS \rangle$ et $\langle QS \rangle$) de nos

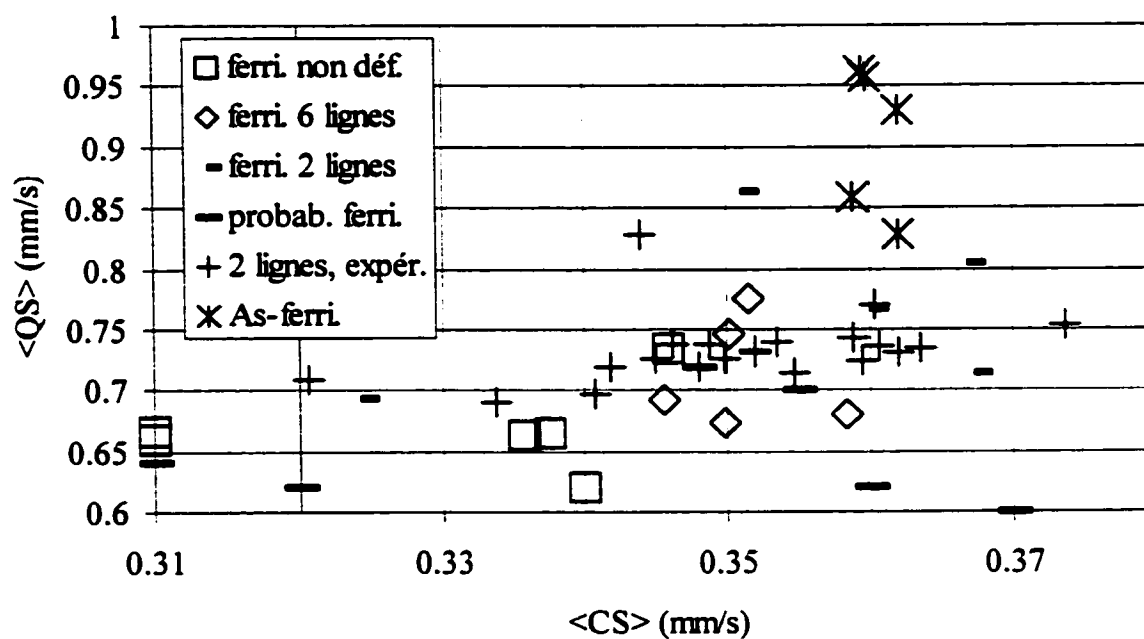


Figure 4.4: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite dans la littérature, par comparaison avec ceux de l'arséno-ferrihydrite.

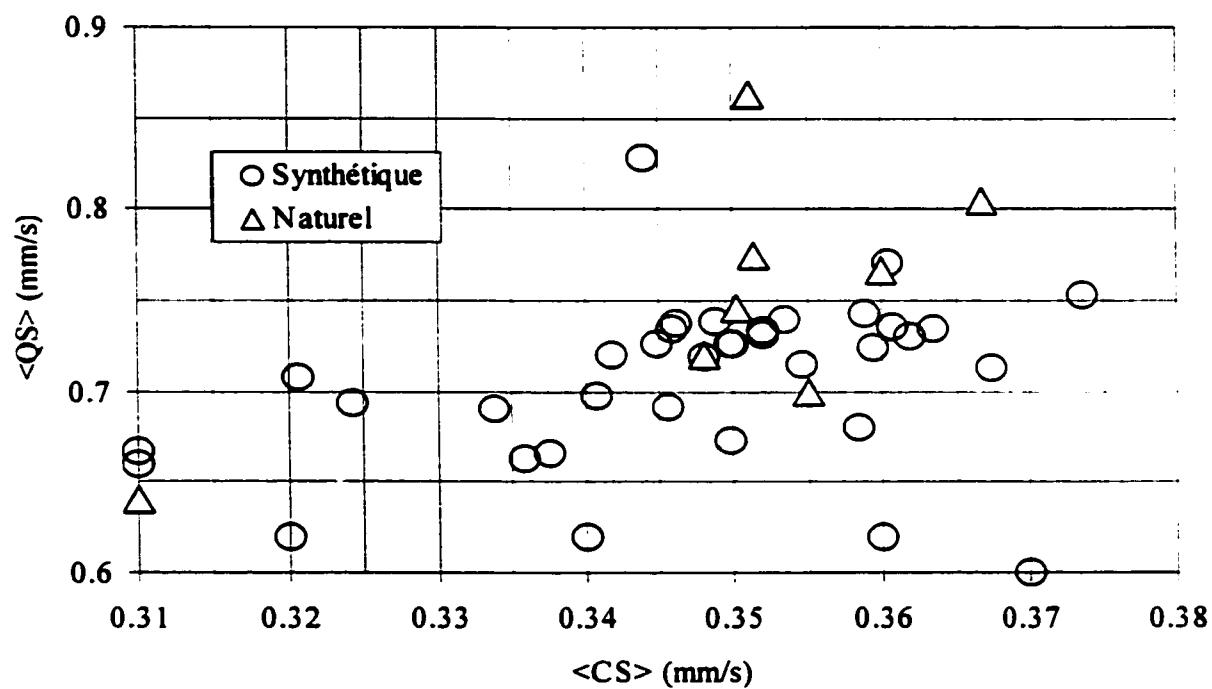


Figure 4.5: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite dans la littérature, séparé selon leur origine synthétique ou naturelle.

échantillons synthétiques sont représentatifs de ceux de la ferrihydrite naturelle. De plus, comme on peut supposer que les échantillons naturels comportaient tous une quantité non négligeable d'éléments comme le silicium ou le carbone et probablement aussi de l'aluminium et du phosphore, ce résultat nous permet d'inférer que ces éléments communs dans la nature n'ont pas d'impact important sur le $\langle CS \rangle$ et le $\langle QS \rangle$. Ceci souligne une différence importante entre ces éléments, communs dans la nature, et l'arsenic, moins commun, qui lui, comme décrit plus haut, affecte systématiquement la valeur de ce paramètre (Rancourt et al., 2001).

4.2.4. Histogrammes de fréquences de l'éclatement quadrupolaire

Finalement, on a produit deux histogrammes (figures 4.6 et 4.7) qui nous donnent un aperçu de la répartition des fréquences de $\langle QS \rangle$ par plage de valeurs pour la ferrihydrite. On a utilisé les 49 mesures des groupes 1 à 5 (les mêmes que dans la figure 4.3), ainsi qu'une valeur de $\langle QS \rangle$ provenant de l'article de Arshed et al., 1993, où seul ce paramètre était fourni, sans le $\langle CS \rangle$. Deux résolutions différentes ont été explorées. La première, avec des plages de valeur des $\langle QS \rangle$ de 0,05 mm/s (figure 4.6), nous donne une idée générale mais manque de précision. La deuxième, avec des plages de 0,025 mm/s (figure 4.7), est plus précise. Lorsqu'on essaie de représenter les données en les séparant en des plages plus restreintes, avec des plages de 0,0125 mm/s par exemple, on semble atteindre la limite acceptable de précision car plusieurs auteurs n'ont pas dépassé eux-mêmes une telle limite, limitant habituellement le nombre de chiffres significatifs à 3,

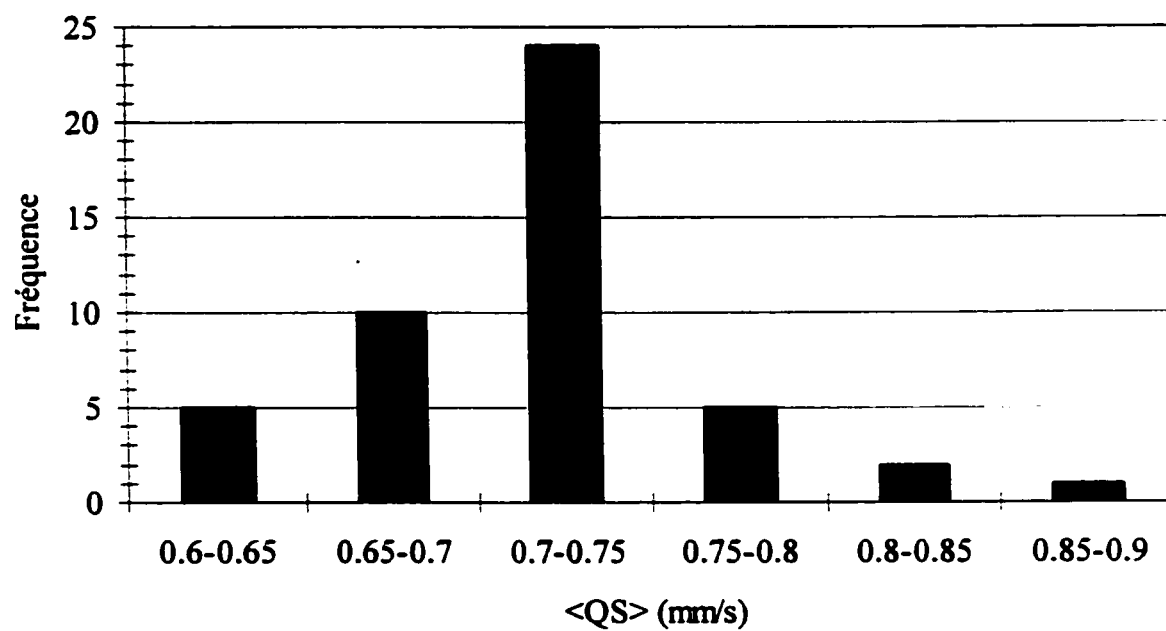


Figure 4.6: Histogramme de fréquence des $\langle QS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite dans la littérature, par tranche de 0,05 mm/s.

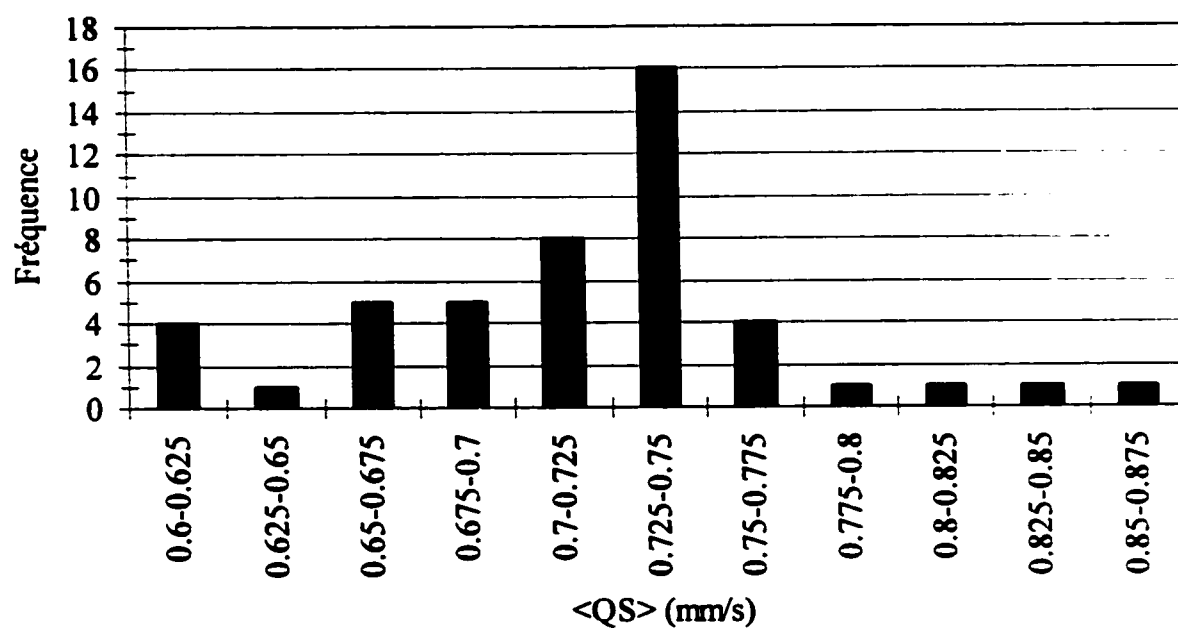


Figure 4.7: Histogramme de fréquence des $\langle QS \rangle$ des spectres de la ferrihydrite dans la littérature, par tranche de 0,025 mm/s.

parfois 4. Un histogramme de fréquence avec de telles plages de valeurs montre donc des variations en dents de scie qui traduisent le fait que plusieurs auteurs ont arrondi le $\langle QS \rangle$ donné à $\pm 0,02$ mm/s.

4.3. Synthèse des paramètres de la ferrihydrite

Le tableau 4.1 a été obtenu à partir de toutes les valeurs de QS moyens de différents groupes (groupes 1 à 5 de “vraie” ferrihydrite, naturelles et synthétiques, arséno-ferrihydrite). Ce tableau résume les valeurs moyennes du QS moyen (le $\langle\langle QS \rangle\rangle$) à température de la pièce de la ferrihydrite. Il donne aussi l'écart type du $\langle\langle QS \rangle\rangle$ ($\sigma_{\langle\langle QS \rangle\rangle}$). Il représente donc un condensé de ce que la communauté scientifique a publié jusqu'à présent sur les valeurs du QS moyen de la ferrihydrite.

Type d'échantillon	nombre de données	$\langle\langle QS \rangle\rangle$ (mm/s)	$\sigma_{\langle\langle QS \rangle\rangle}$ (mm/s)
1- ferrihydrite sans confirmation	6	0,67	0,04
2- ferrihydrite à 2 lignes	7	0,77	0,06
3- ferrihydrite à 6 lignes	5	0,71	0,04
4- probablement de la ferrihydrite	6	0,65	0,05
5- données expérimentales (2 lignes)	22	0,73	0,03
groupes 1 à 5, échantillons naturels seulement	10	0,75	0,06
groupes 1 à 5, échantillons synthétiques seulement	37	0,71	0,05
arséno-ferrihydrite (groupe 10)	5	0,91	0,06
ferrihydrite en général (groupes 1 à 5 au complet)	47	0,72	0,05

Tableau 4.1: Valeurs moyennes et écarts types des QS moyens de la ferrihydrite à température de la pièce ($n_{\text{total}}=90$).

Chapitre 5. Résultats

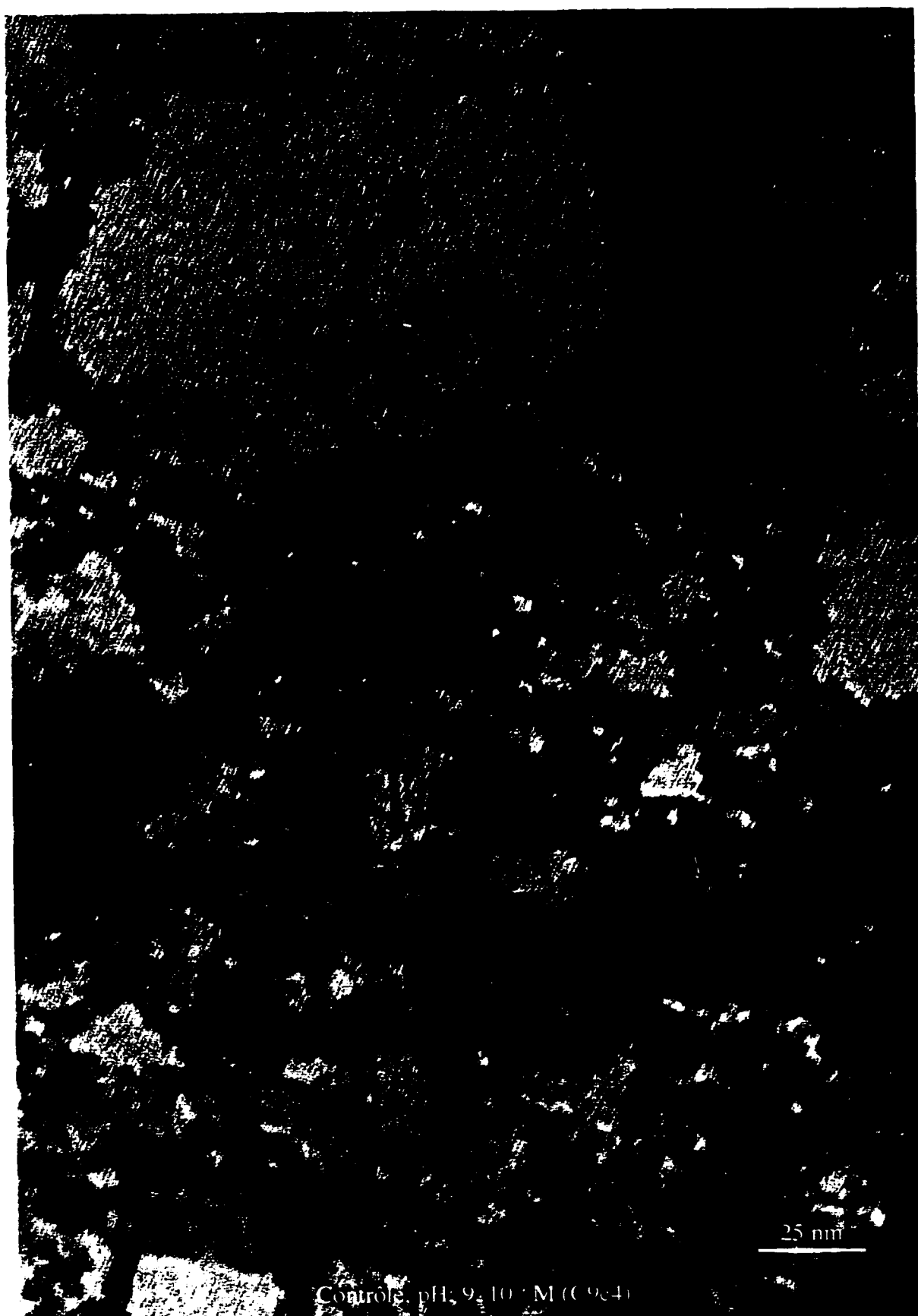
Cette section présente les résultats obtenus à partir de chacune des trois méthodes de caractérisation expérimentales qu'on a appliquées sur les échantillons synthétisés. Une brève description des caractéristiques générales communes aux échantillons est incluse pour chaque technique.

5.1. Microscopie électronique à transmission

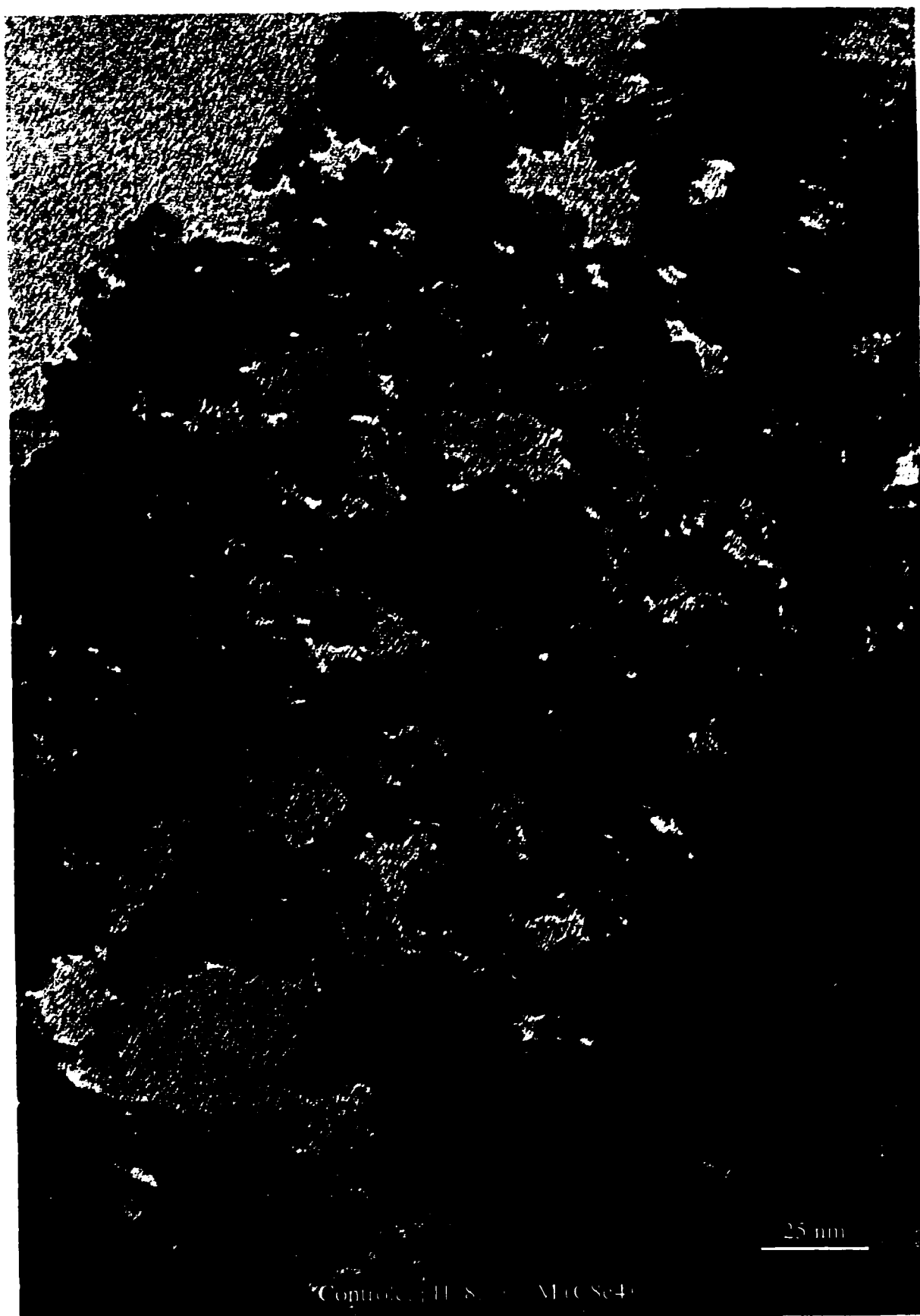
Voici la liste des échantillons de ferrihydrite photographiés au microscope électronique à transmission et présentés ici: C9e4, C8e4, C7e4, C6e4, C9e3, C7e3, C6e3, Bs9e4, Bs7e4, Bs6e4, Bs9e3, Bl9e4, Bl7e4, Bl6e4, Bl9e3 (voir tableau 2.1). Dans toutes les photographies présentées, on voit la ferrihydrite, parfois en particules individuelles, parfois sous forme de gel. Chacune des images présentées représente un agrandissement total de 690 000 fois (230 000 fois au microscope et 3 fois par agrandissement numérique). La barre d'échelle présente sur chaque photographie équivaut à 25 nanomètres.

Avec le microscope électronique utilisé, cet agrandissement est le plus élevé qu'on a été capable d'atteindre, sans avoir à trop sacrifier la netteté et le contraste de l'image. Sur les photographies où le matériau photographié est plus amorphe ou étendu en couche plus mince sur le film de carbone, le contraste est plus faible. Bien que plusieurs des images

puissent sembler un peu flou, elles sont néanmoins utiles pour l'utilisation qu'on en fait, c'est-à-dire comparer qualitativement l'aspect et la taille des particules. Il était nécessaire d'aller jusqu'à ces agrandissements pour tirer le maximum d'information des photos. Sur plusieurs photographies, on peut distinguer le grain du film de carbone qui a servi de support au matériau. Cette texture est systématiquement plus fine que chacune des particules observées. On peut donc éliminer la possibilité de confusion entre les deux.

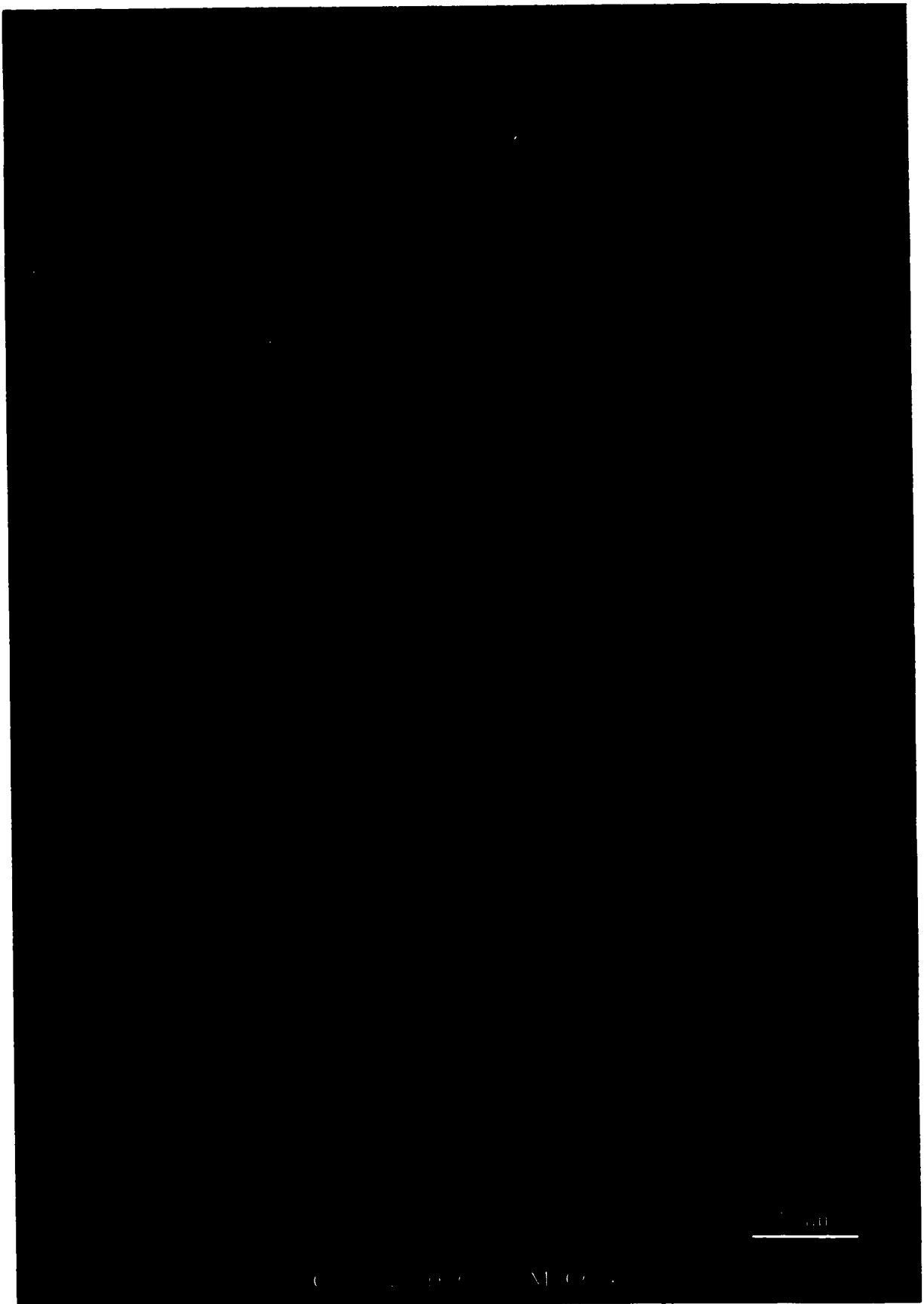


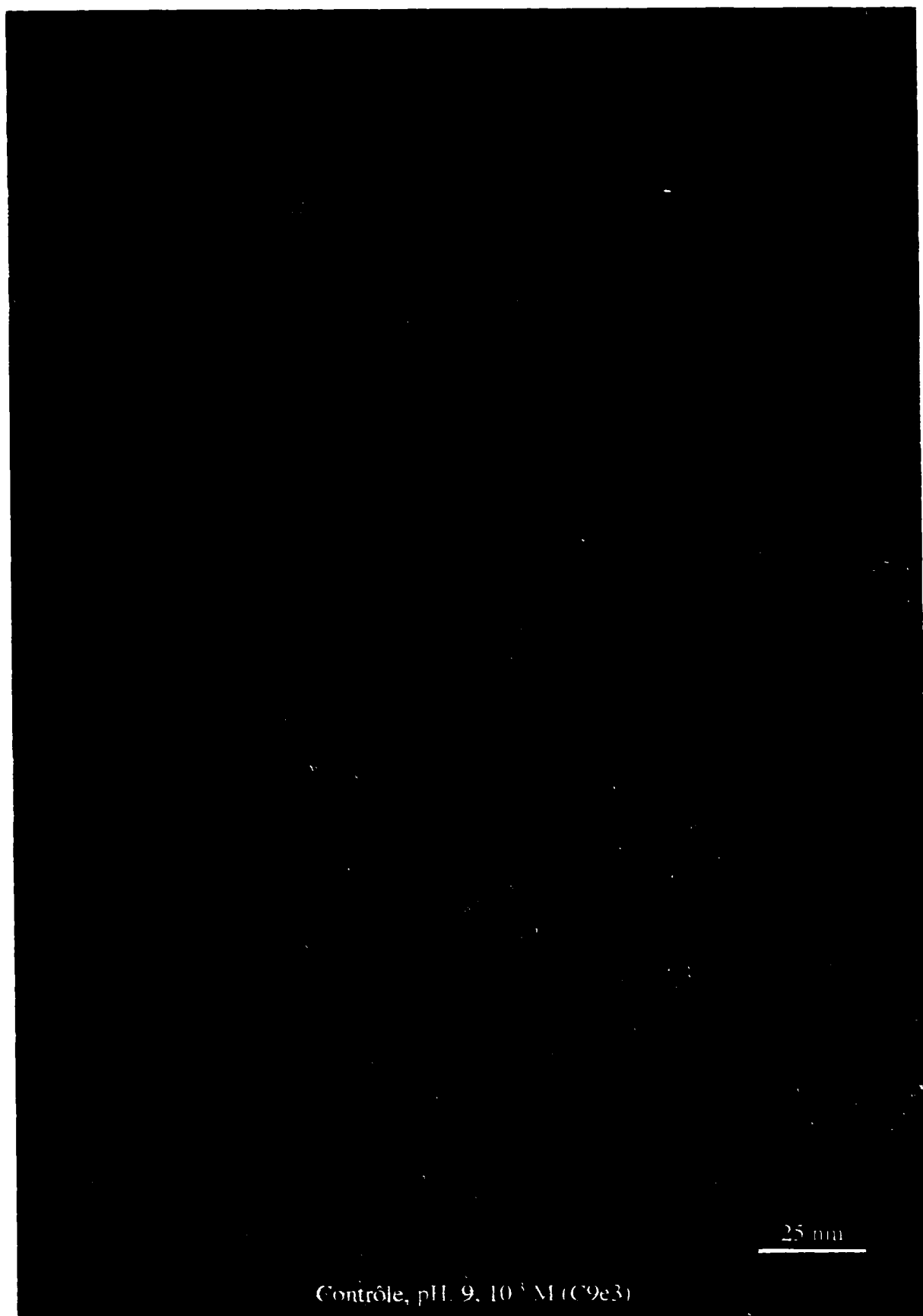
Control, pH, 9, 10^{-4} M (C9c4)

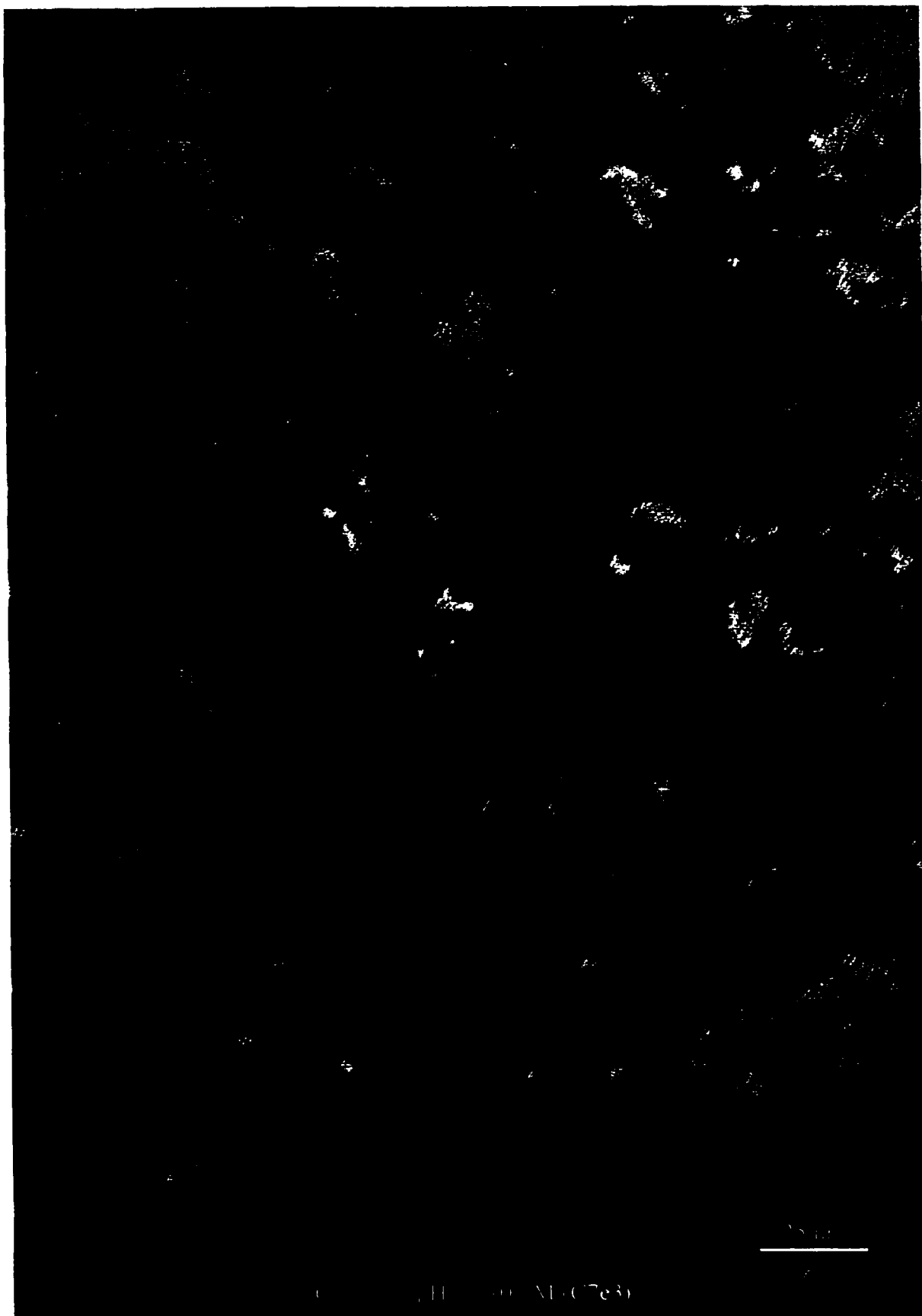


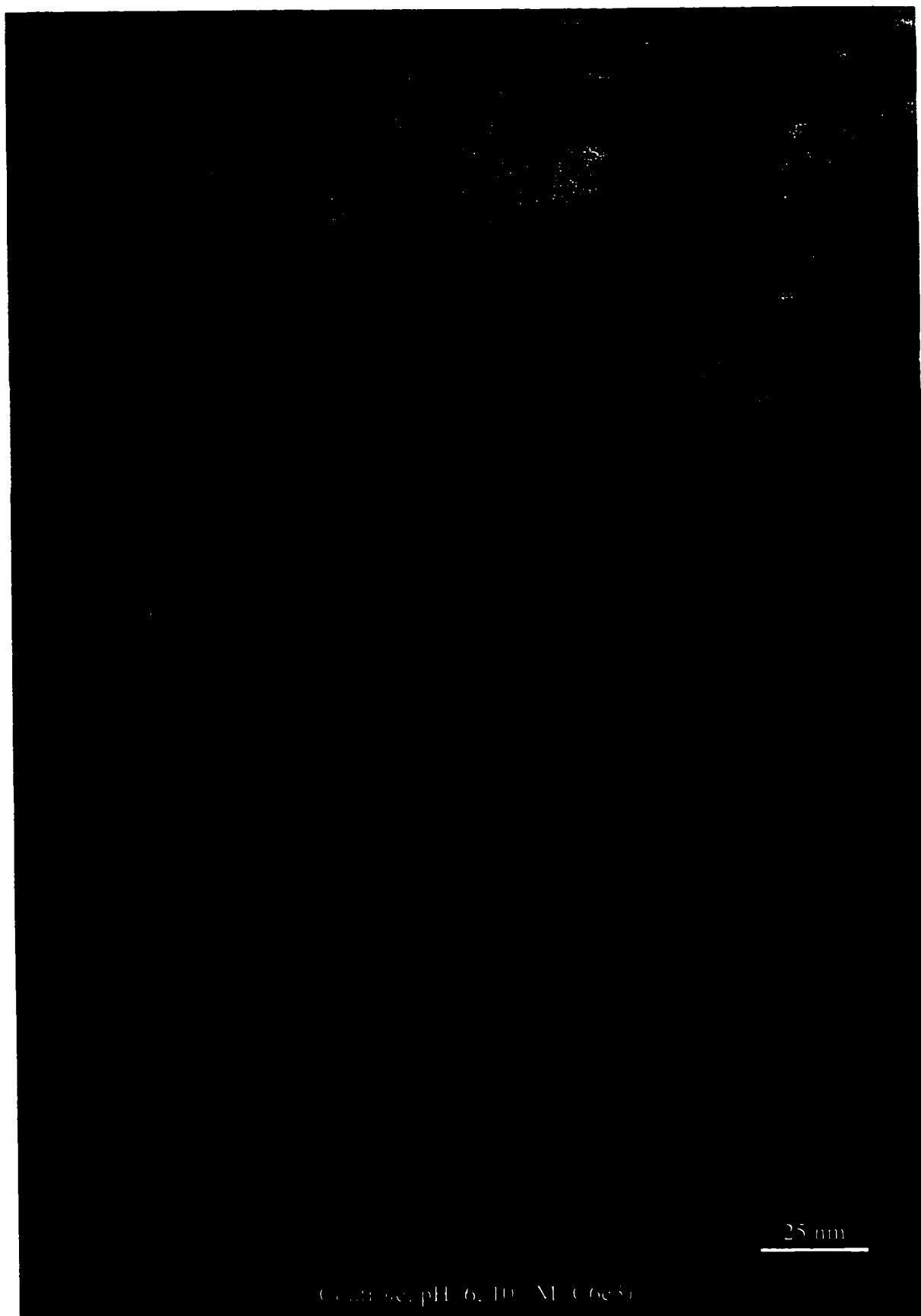
Control (11.8% Al(CSe₄))

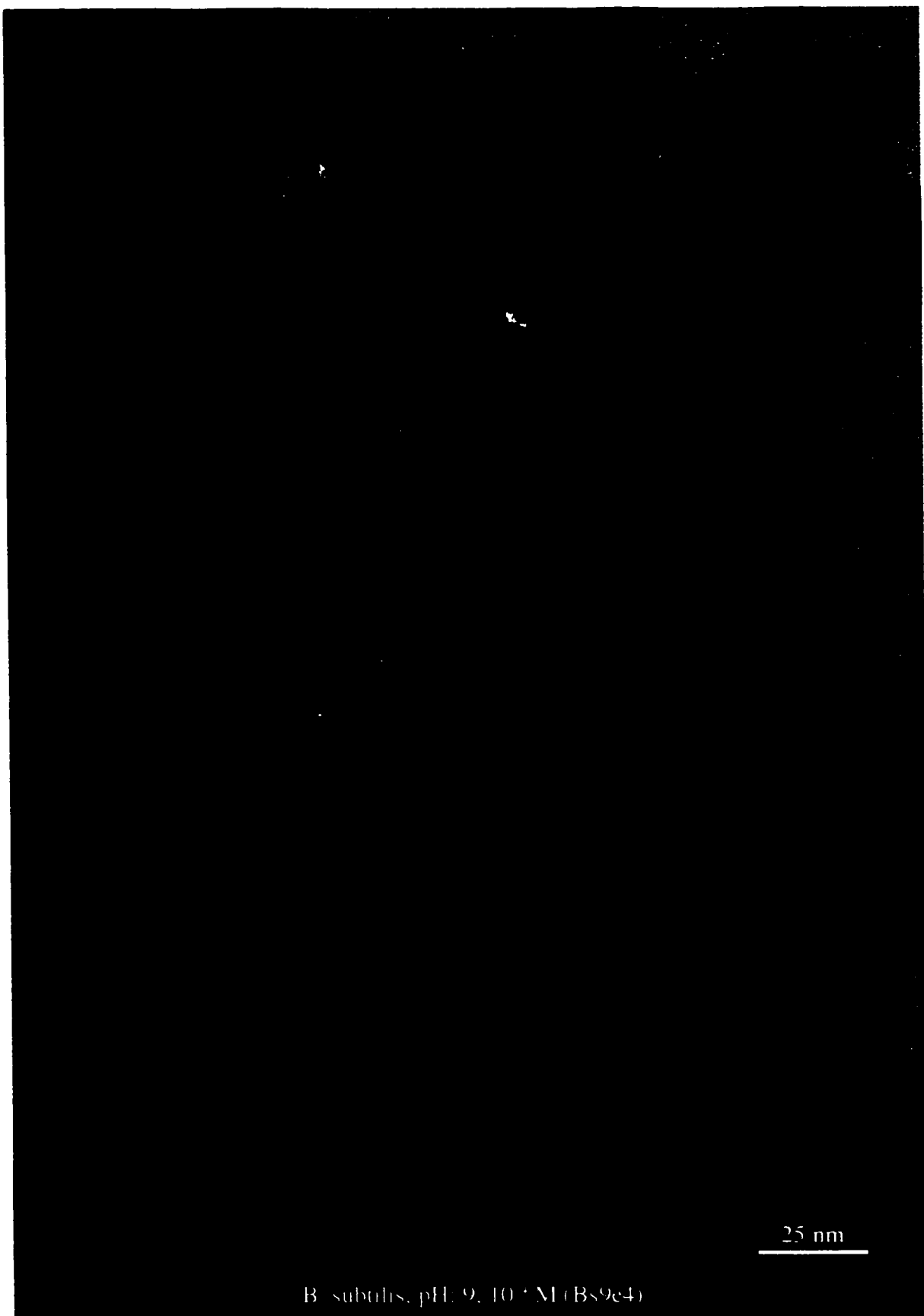


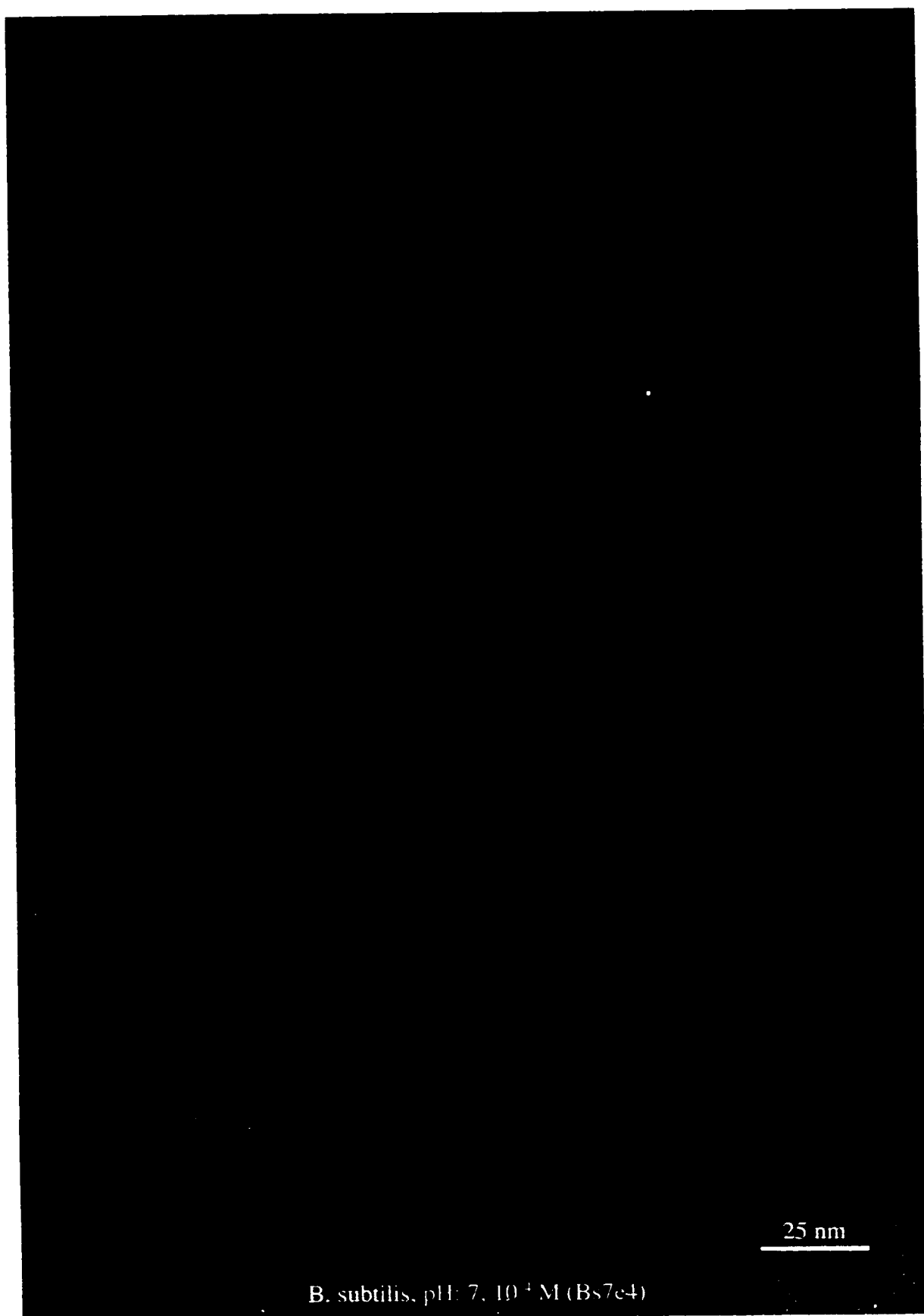




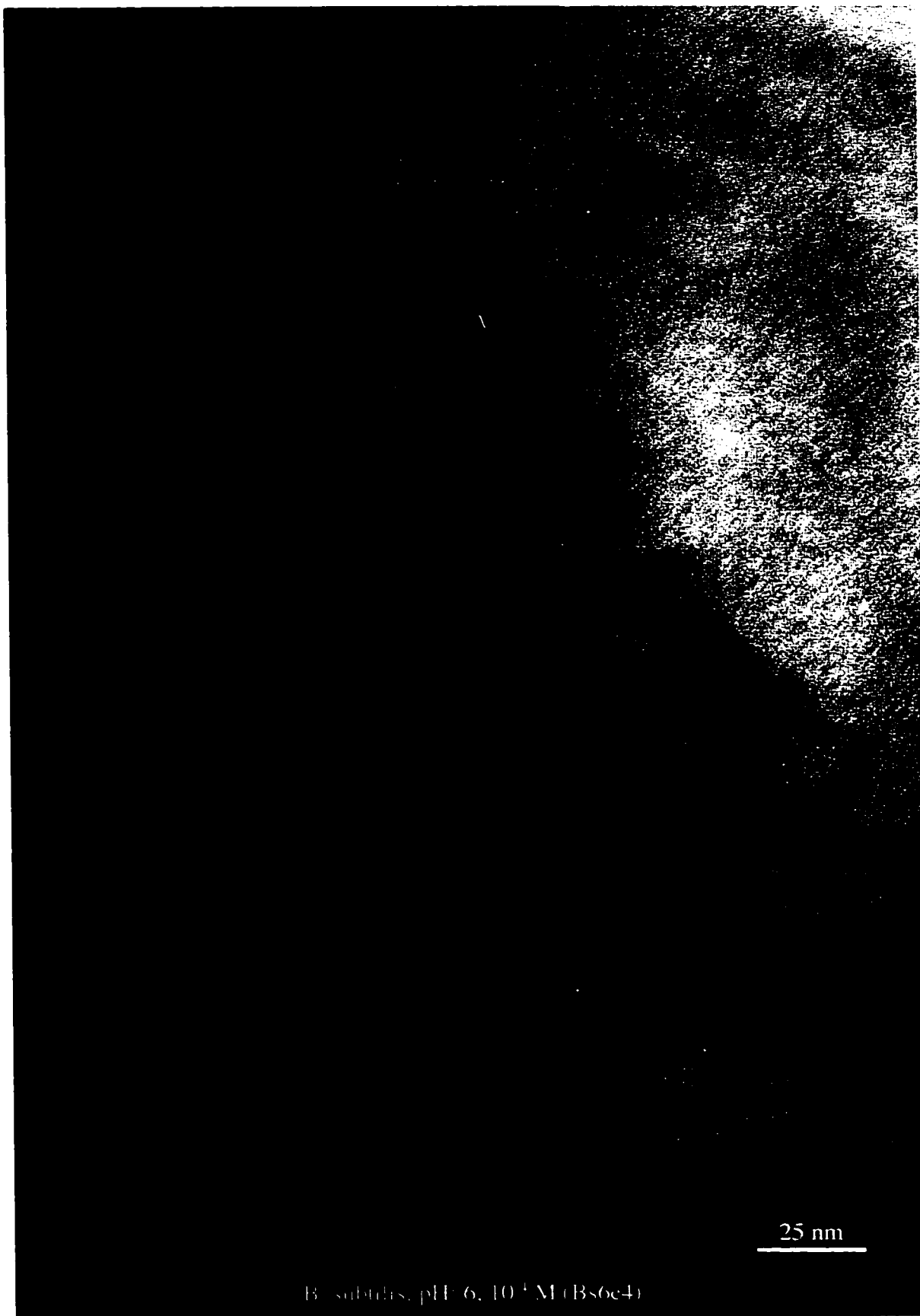


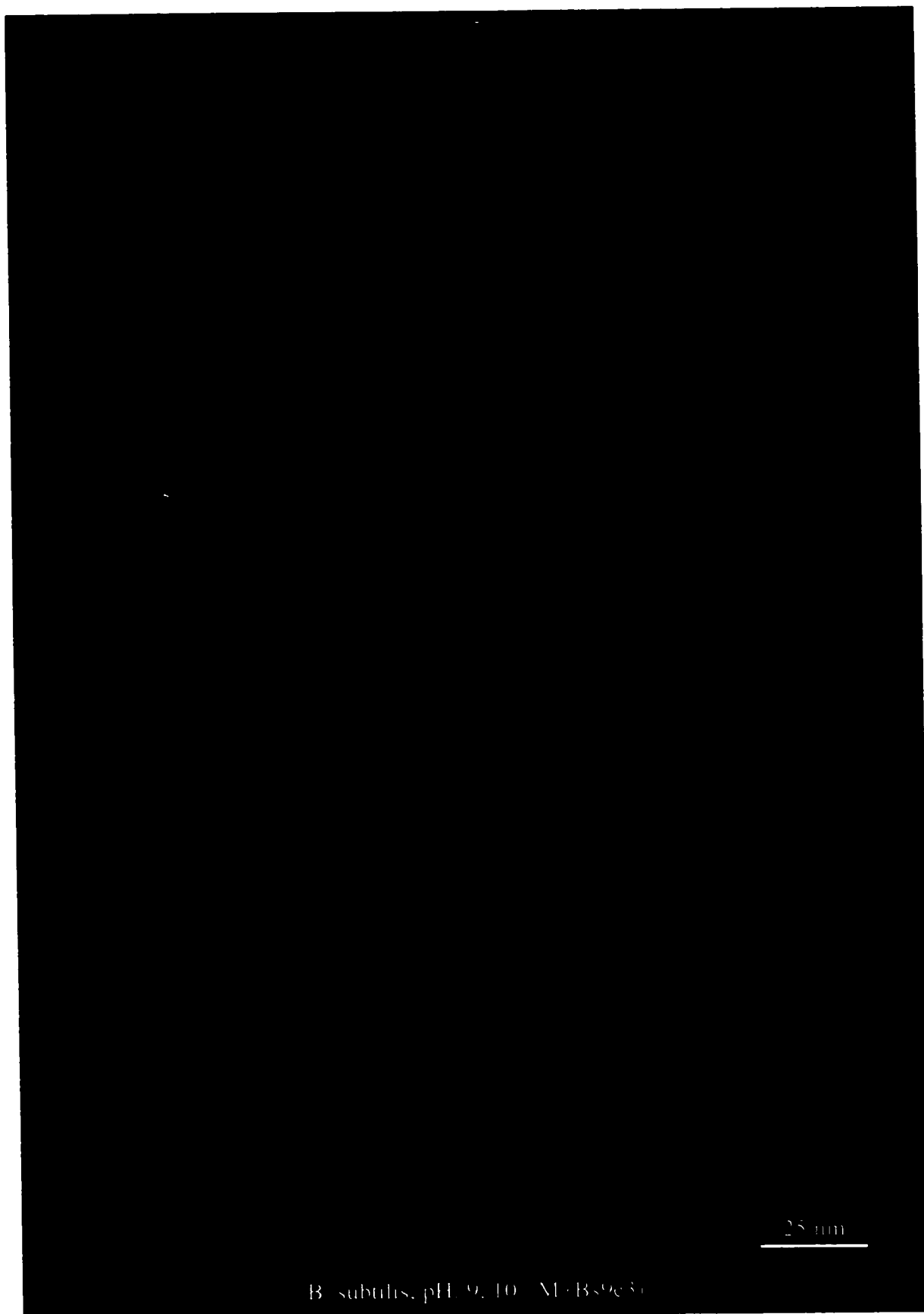






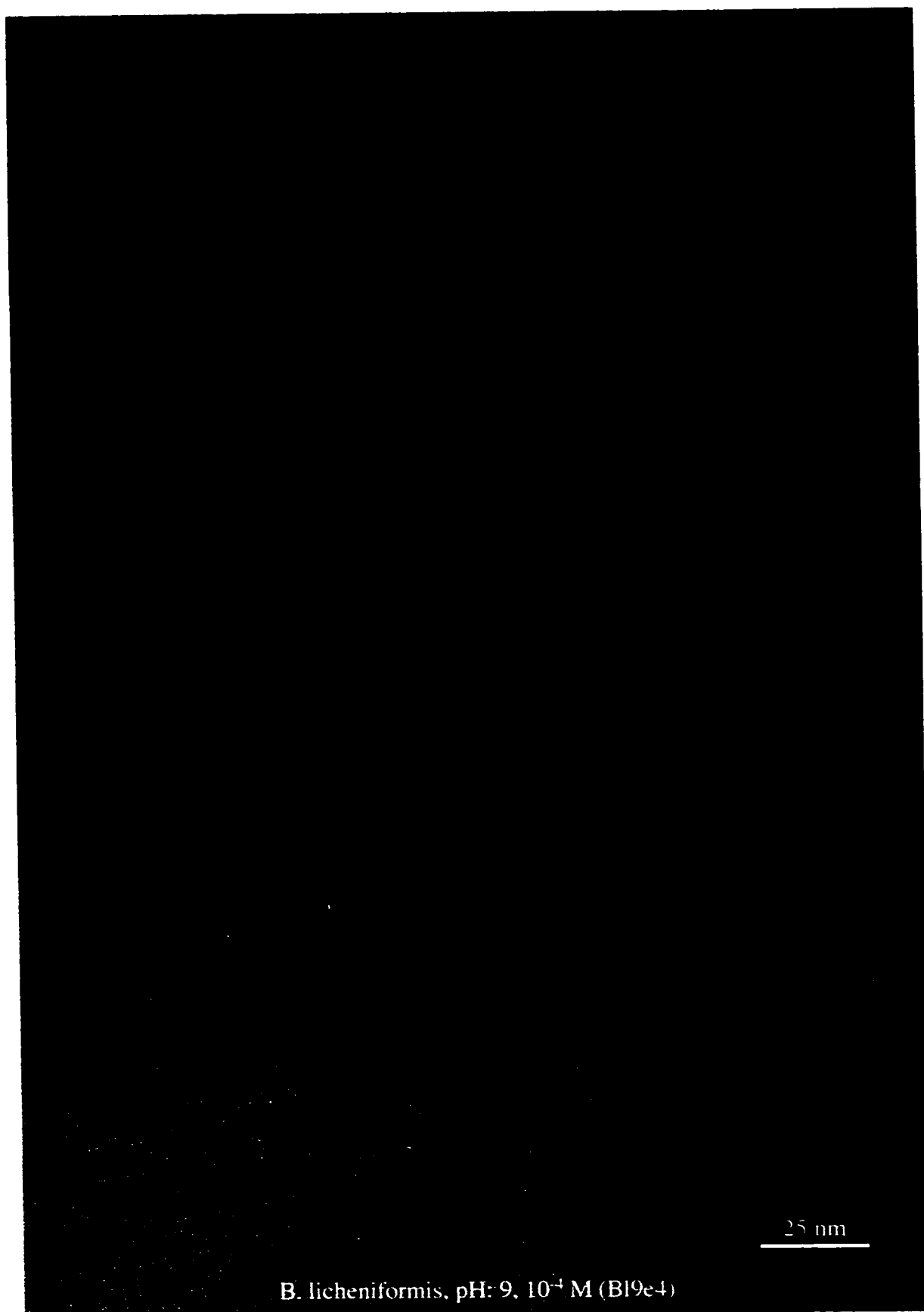
B. subtilis, pH: 7, 10⁻⁴ M (BS7e4)

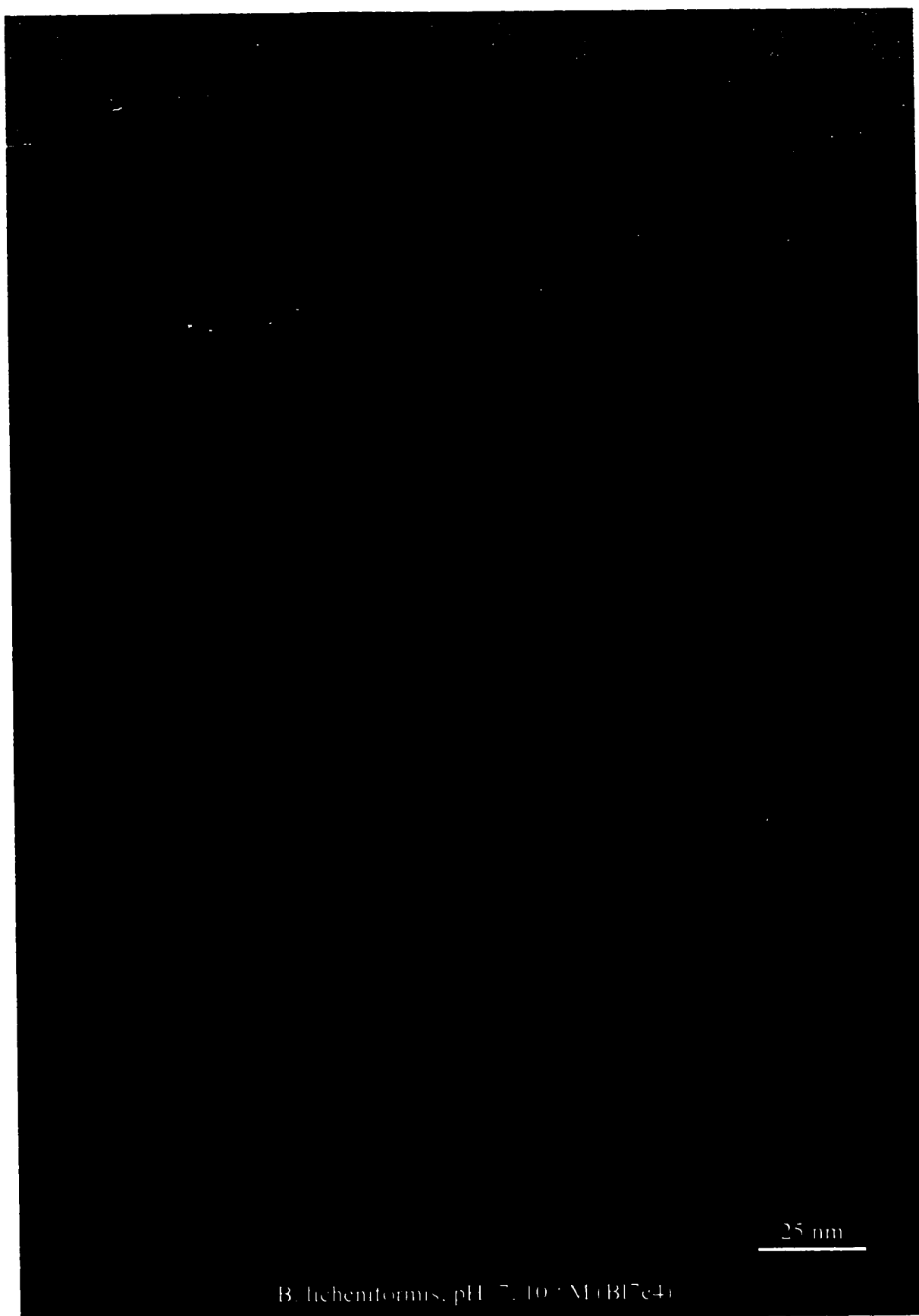


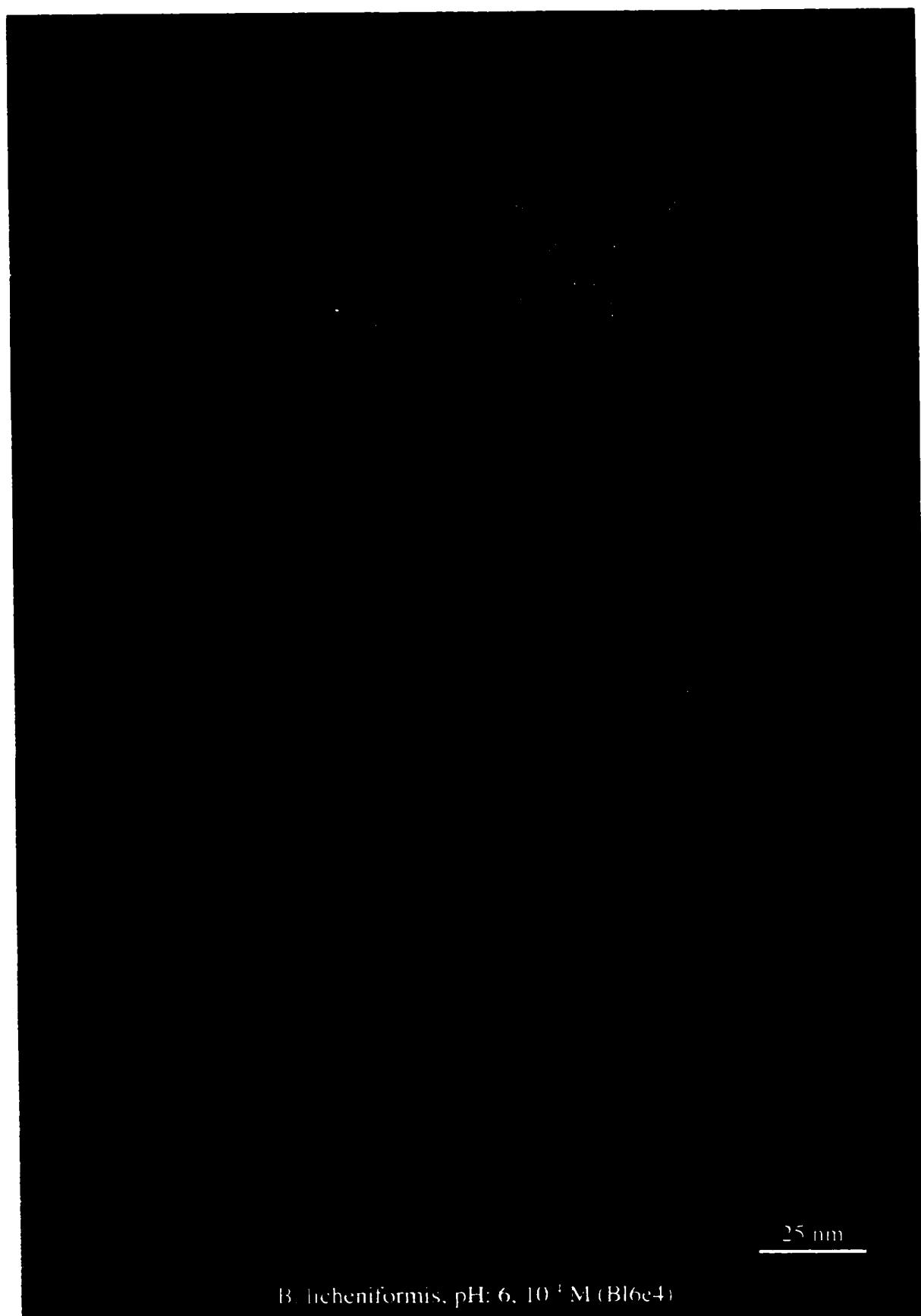


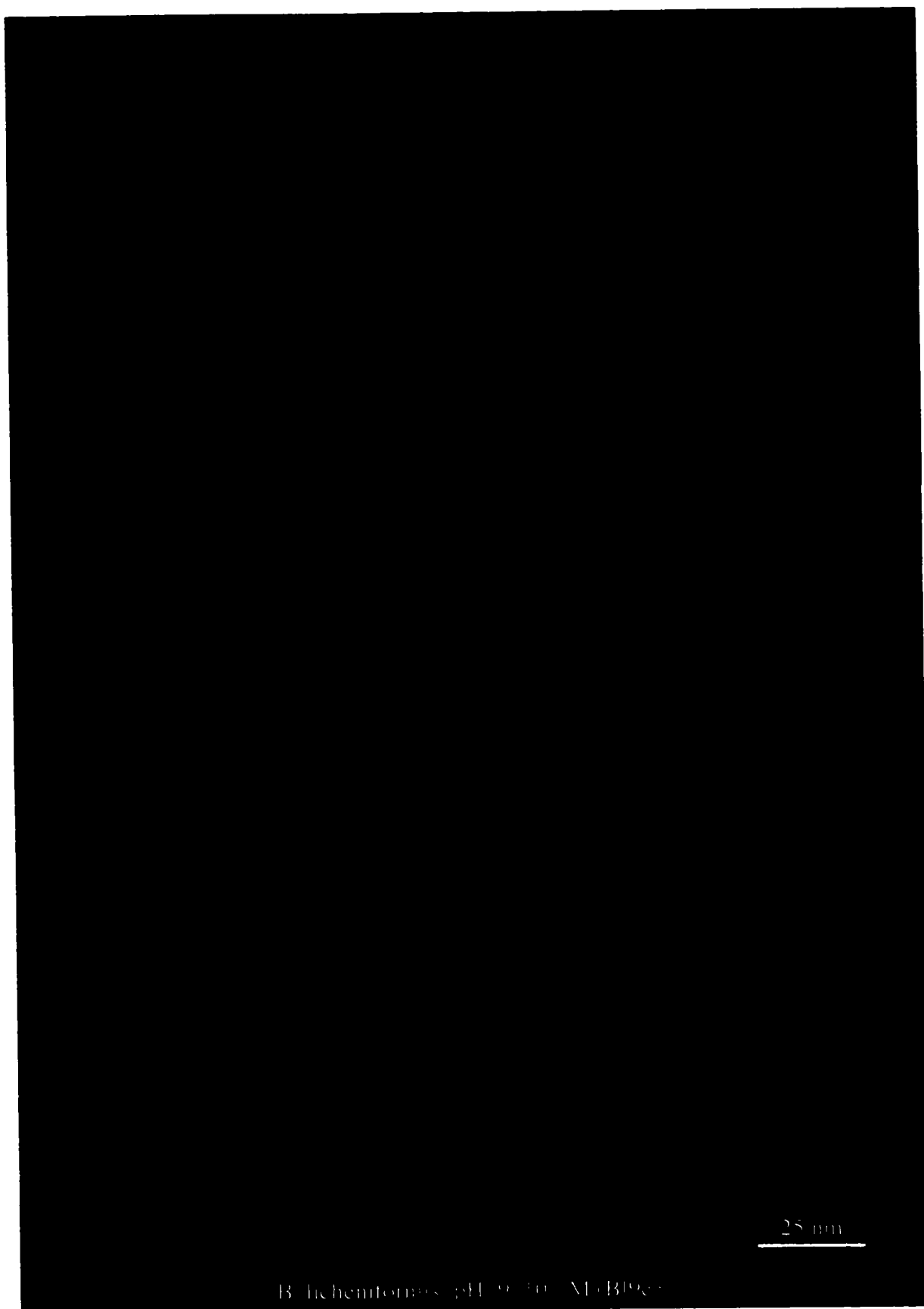
25 mm

B. subtilis, pH 9, 10; M-Bs9c3









25 mm

B. licheniformis, pH 9.0, MCBP95

5.2. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes se présentent sous la forme d'un graphique montrant une valeur arbitraire de l'intensité des rayons X en fonction de l'angle 2θ , en degrés.

Les diffractogrammes présentés correspondent aux contrôles abiotiques à des concentrations de fer de 1×10^{-3} M et 1×10^{-4} M (sauf à un pH de 8, où ce n'est pas de la ferrihydrite), et celui à 5×10^{-4} M, ainsi qu'à tous les échantillons biotiques à des concentrations de fer de 1×10^{-3} M et 1×10^{-4} M. En bref, cela correspond aux échantillons C6e4, C6e3, C7e4, C7e3, C8e4, C9e4, C9e3, C9e3.301, Bs6e4, Bs7e4, Bs8e4, Bs9e4, Bs9e3, Bl6e4, Bl7e4, Bl8e4, Bl9e4, Bl9e3 (voir tableau 2.1). On retrouve aussi les échantillons ayant servi à la comparaison entre les échantillons mouillés (wet), séchés à l'air ambiant (AD) et lyophilisés (FD), et à la comparaison entre les synthèses à partir de fer $^{2+}$ et de fer $^{3+}$ qui comprennent: wetFe2, wetFe3, ADFe2, ADFe3 et FDFe3 (il n'y a pas de FDFe2 puisqu'on a utilisé l'échantillon C9e3, qui a été synthétisé dans ces conditions. voir tableau 2.1). Sur plusieurs des diffractogrammes, on discerne les deux lignes de la ferrihydrite à environ $36^\circ 2\theta$ (2,5 nm) et $62^\circ 2\theta$ (1,49 nm). Les échantillons biotiques montrent aussi une bosse très large à environ $20^\circ 2\theta$ (4,4 nm), qui est probablement dû à un ensemble de substances organiques non identifiées, qu'on retrouve dans les bactéries. Un test de diffraction des rayons X sur un échantillon de bactéries *B. Subtilis* sans oxyde de fer ("Bse0", non montré) montre cette même bosse, sans les lignes de la ferrihydrite. Sur les diffractogrammes qui ont été faits à partir d'une petite quantité de matériau, on

commence aussi à discerner une autre bosse très faible par rapport à toutes celles mentionnées précédemment, située vers $82^\circ 2\theta$ (1,17 nm), et qui est causée par le support à échantillon. Celui-ci (un “Low-Background Holder” de quartz monocristallin), montre en effet cette ligne, lorsque passé sur l’appareil sans aucun échantillon (“Blank”, non montré).

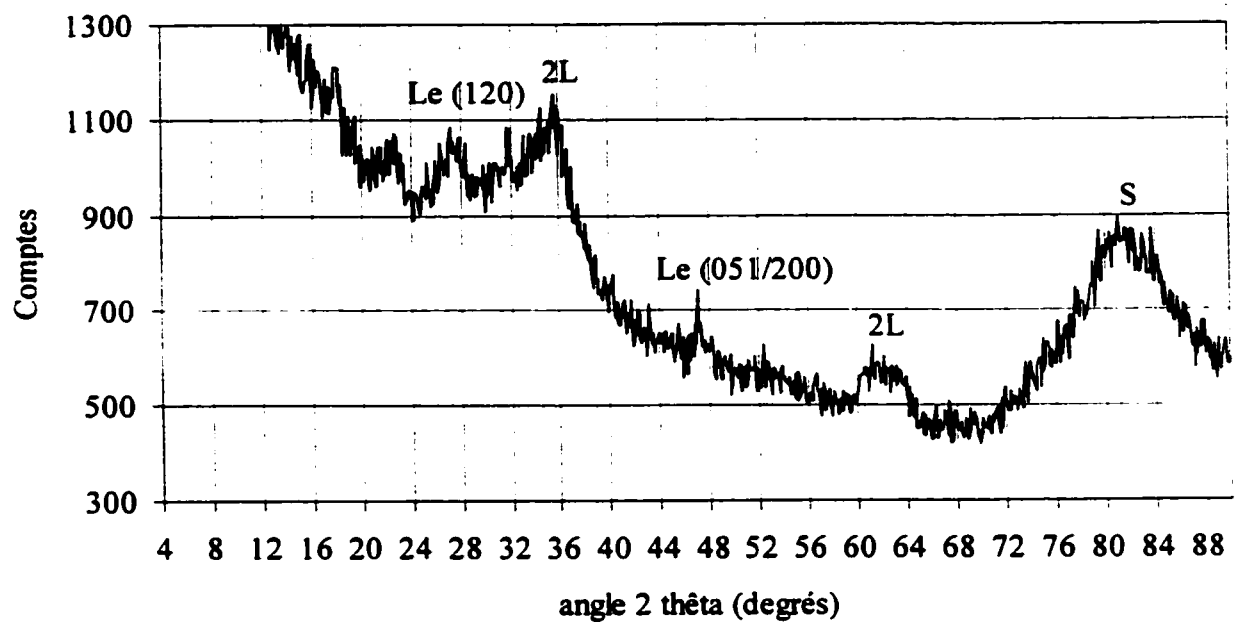


Figure 5.16: Diffractogramme de l'échantillon C6e4.

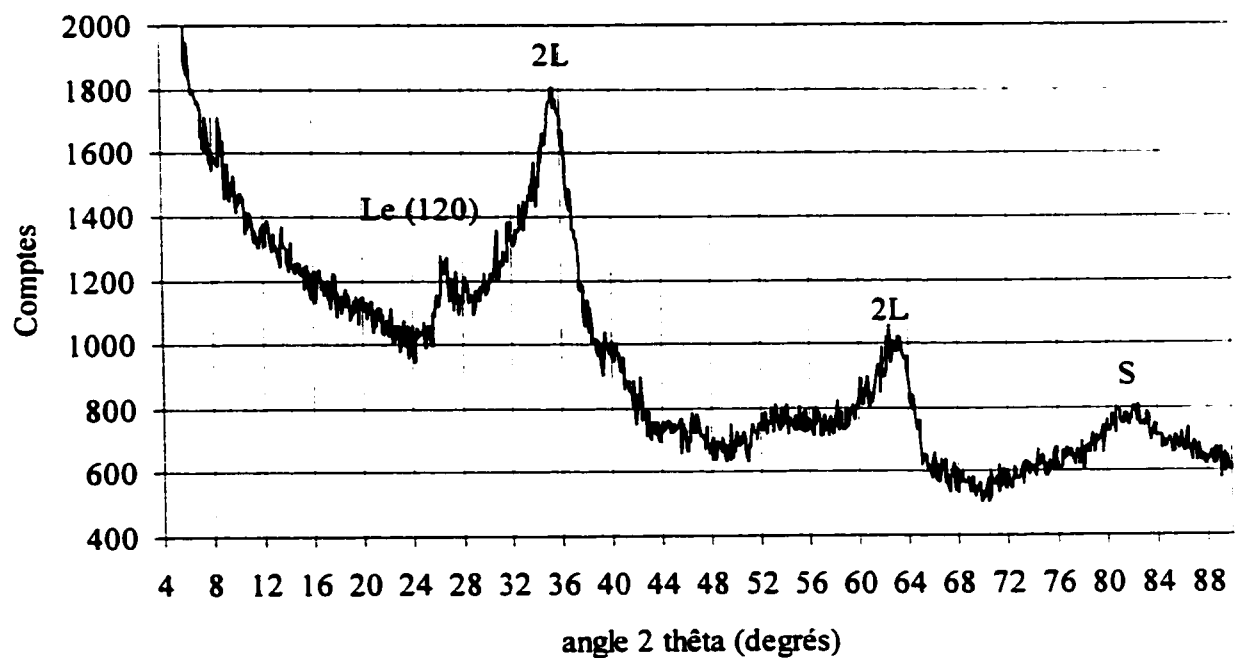


Figure 5.17: Diffractogramme de l'échantillon C6e3.

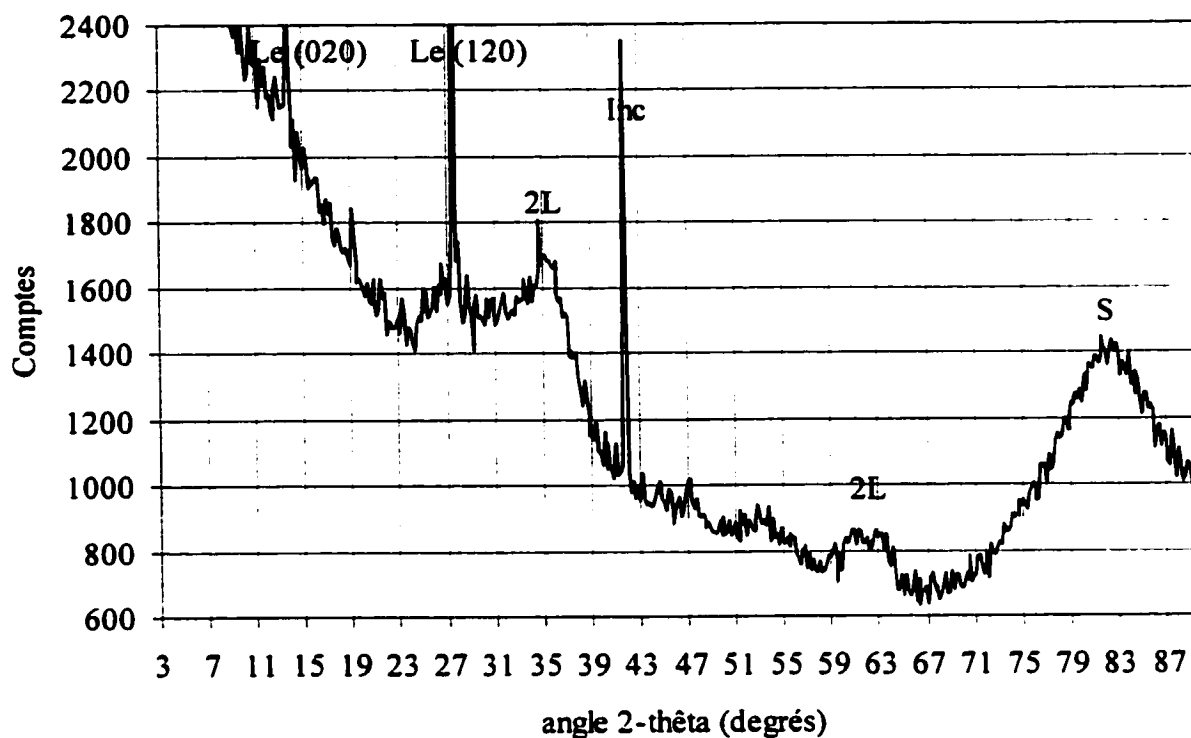


Figure 5.18: Diffractogramme de l'échantillon C7e4.

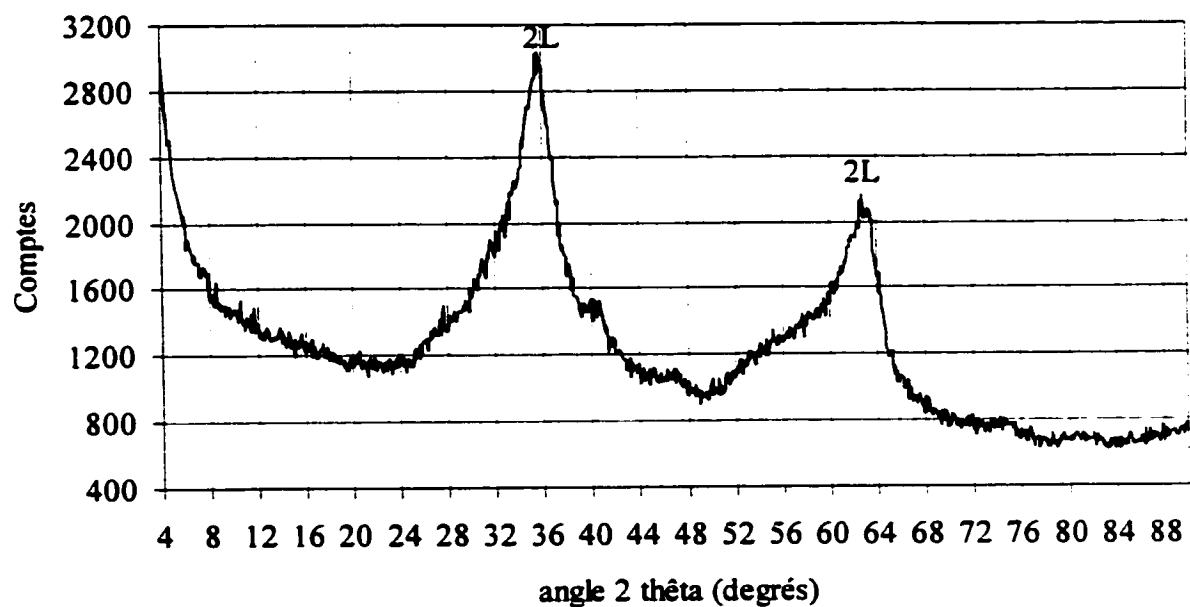


Figure 5.19: Diffractogramme de l'échantillon C7e3.

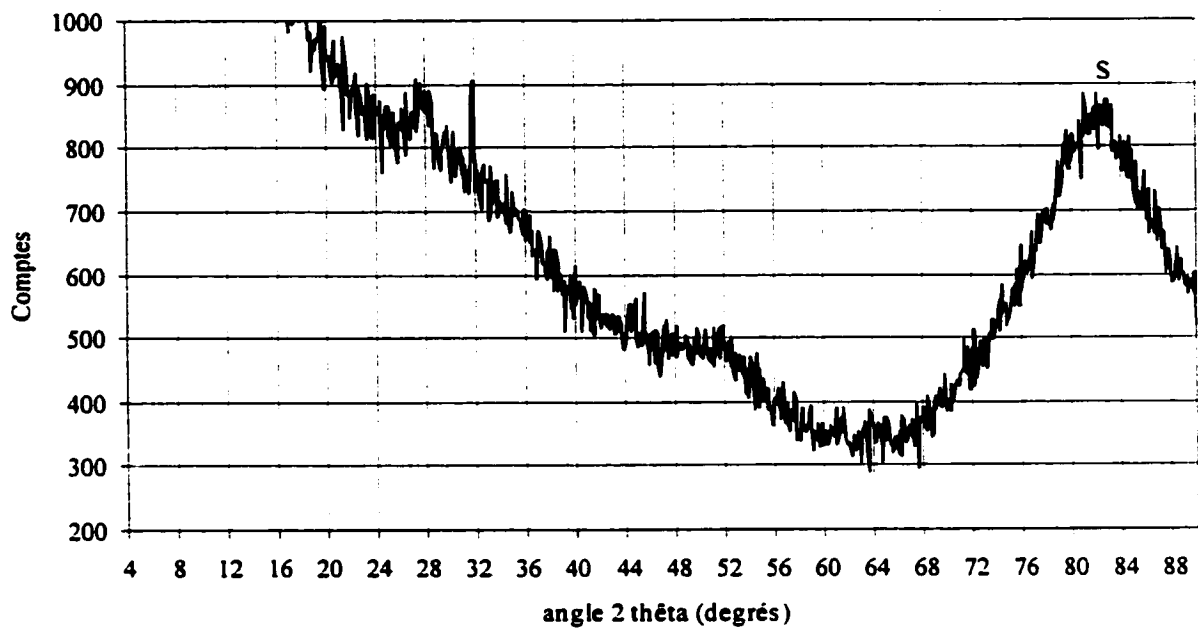


Figure 5.20: Diffractogramme de l'échantillon C8e4.

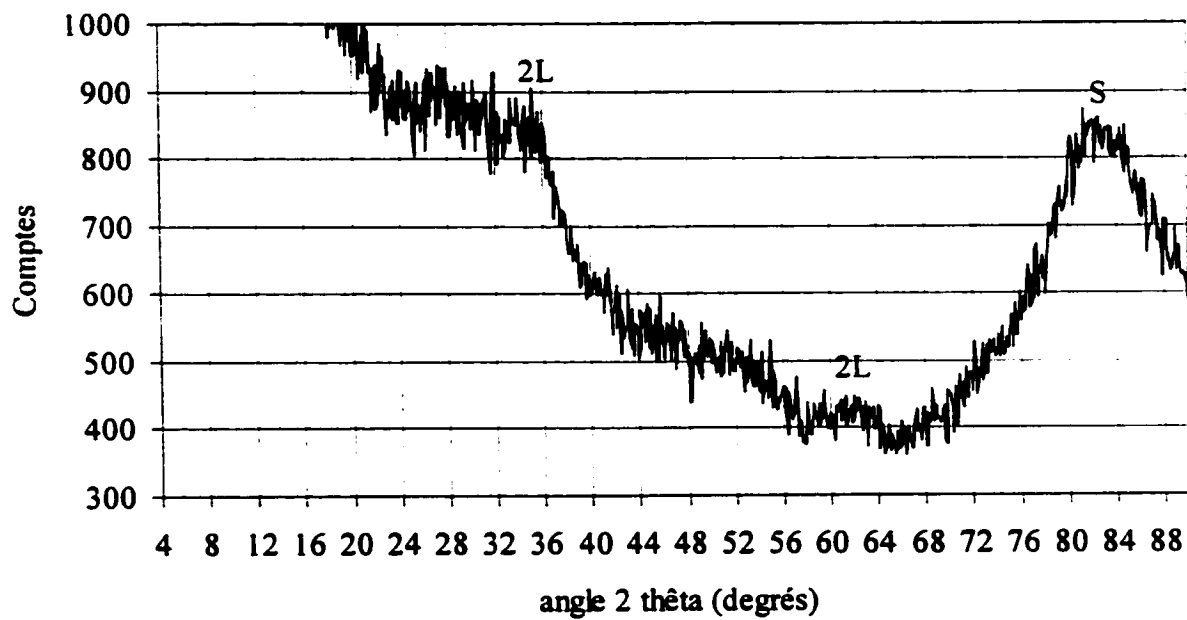


Figure 5.21: Diffractogramme de l'échantillon C9e4.

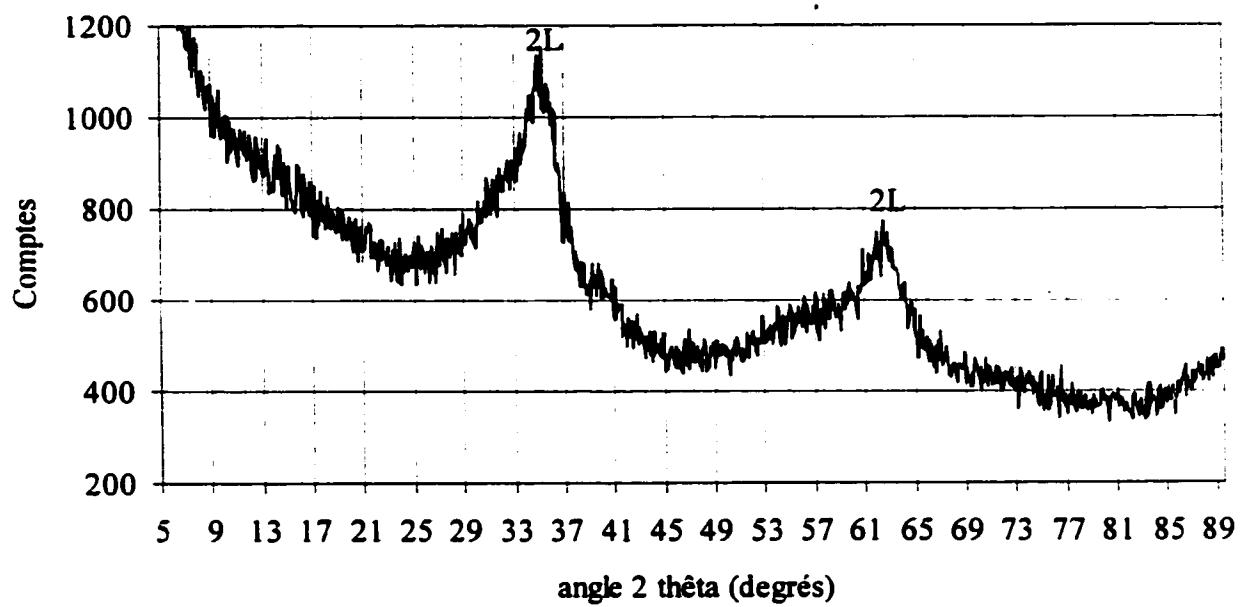


Figure 5.22: Diffractogramme de l'échantillon C9e3.

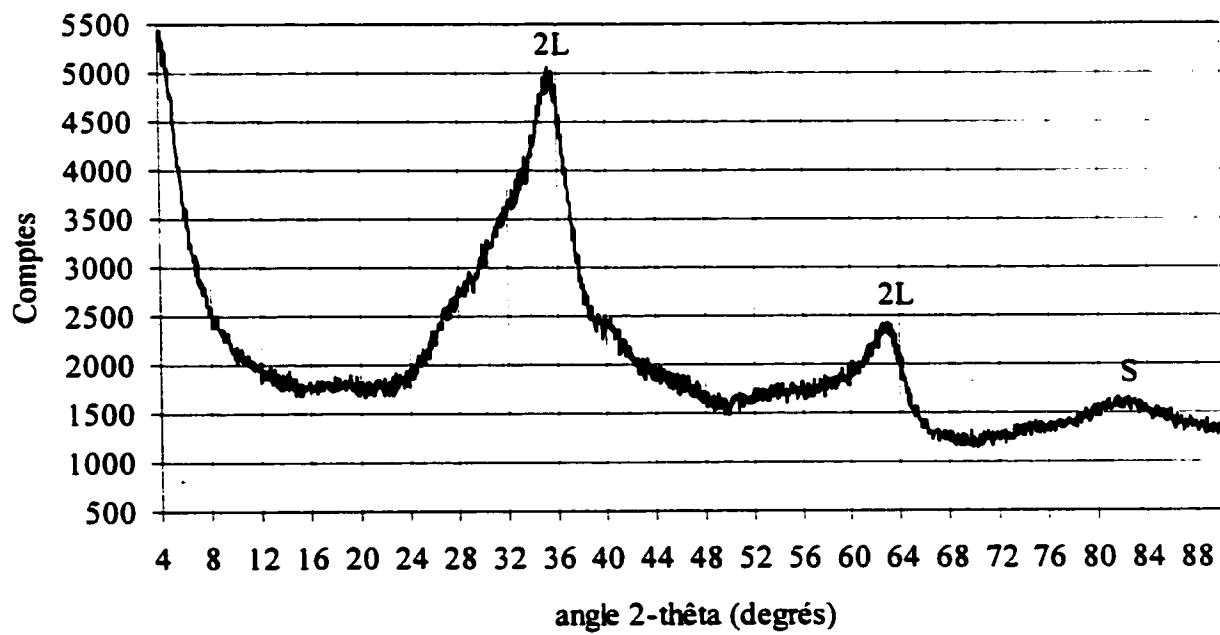


Figure 5.23: Diffractogramme de l'échantillon C9e3.301.

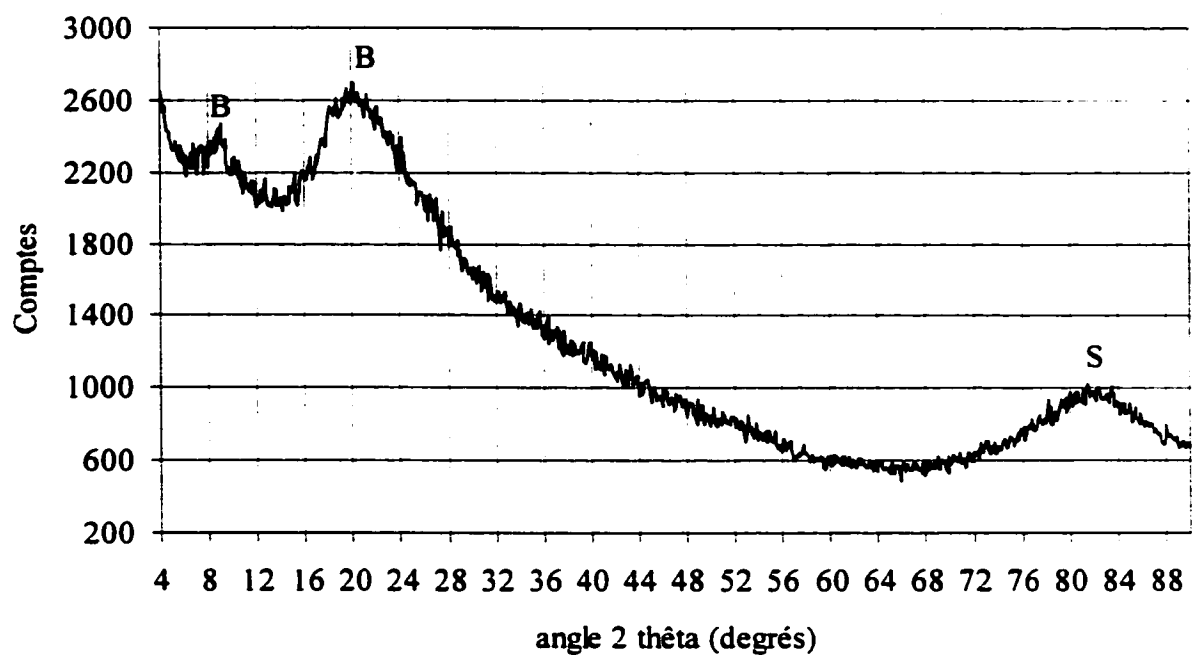


Figure 5.24: Diffractogramme de l'échantillon Bs6e4.

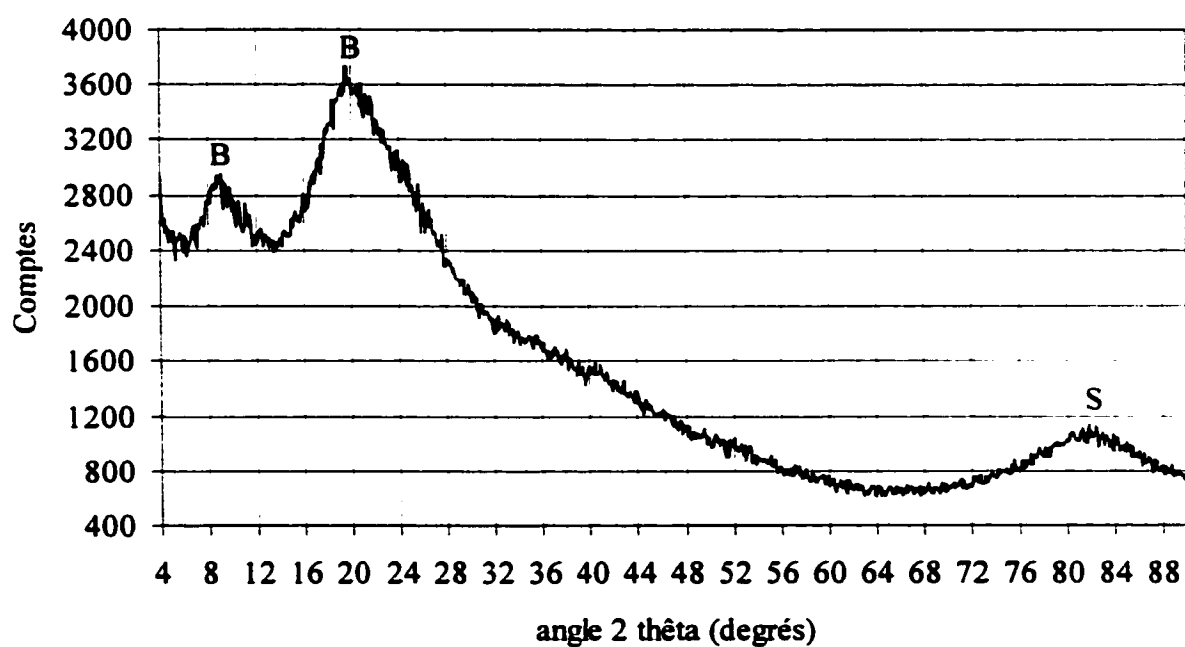


Figure 5.25: Diffractogramme de l'échantillon Bs7e4.

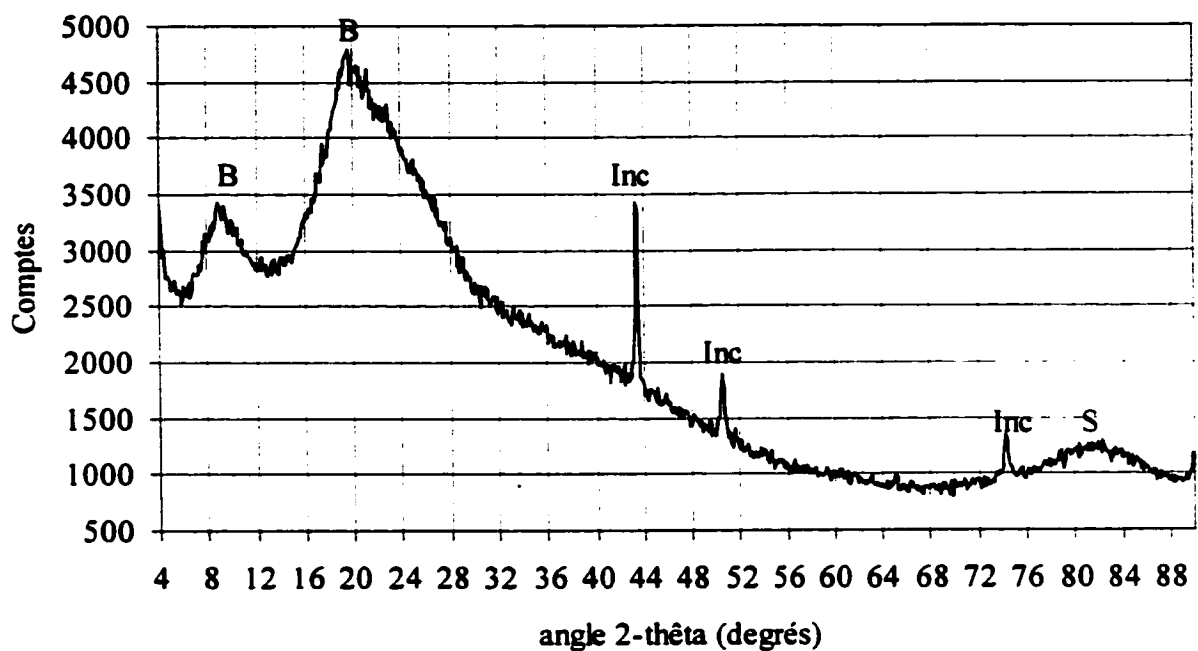


Figure 5.26: Diffractogramme de l'échantillon Bs8e4.

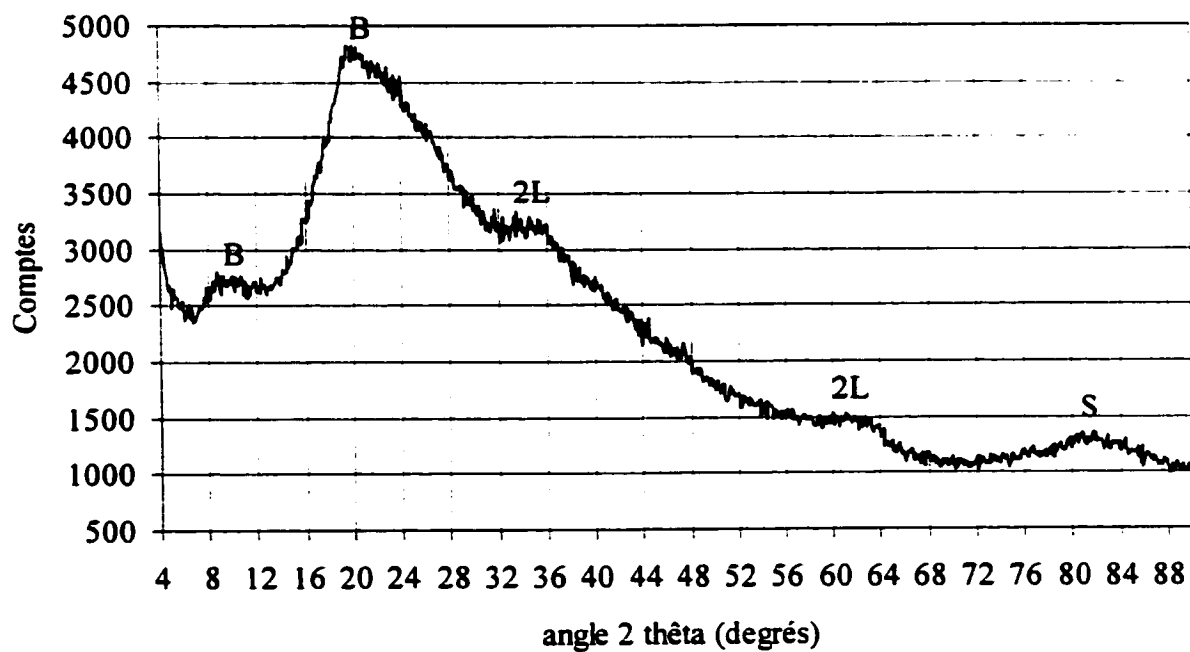


Figure 5.27: Diffractogramme de l'échantillon Bs9e4.

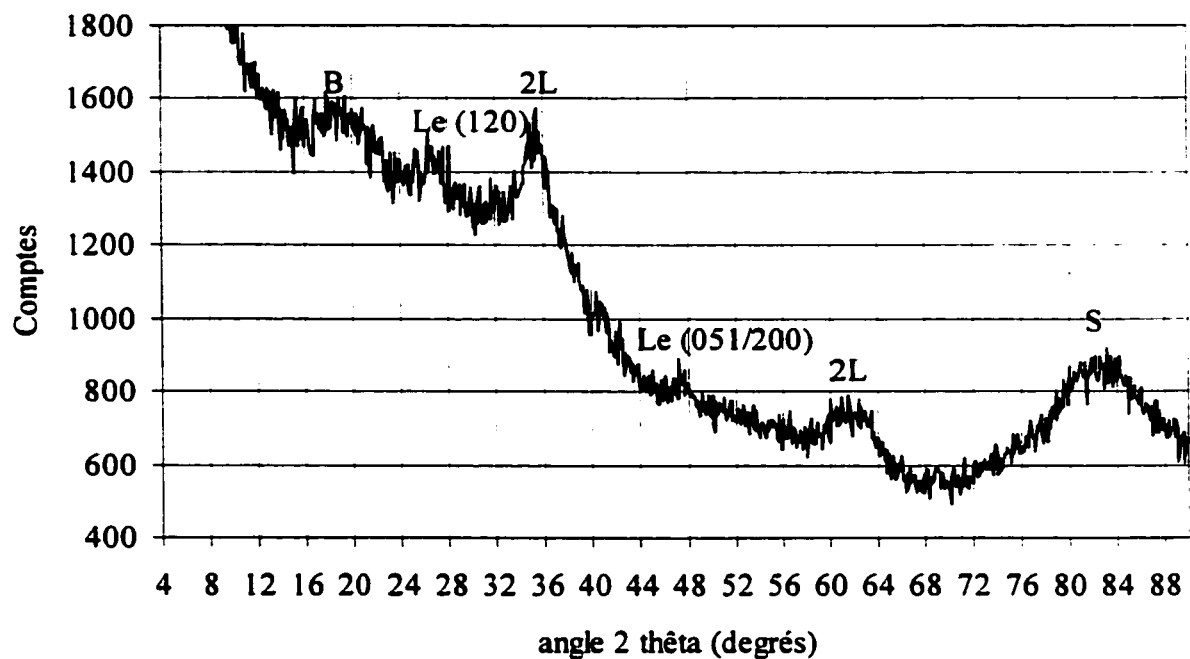


Figure 5.28: Diffractogramme de l'échantillon Bs9e3.

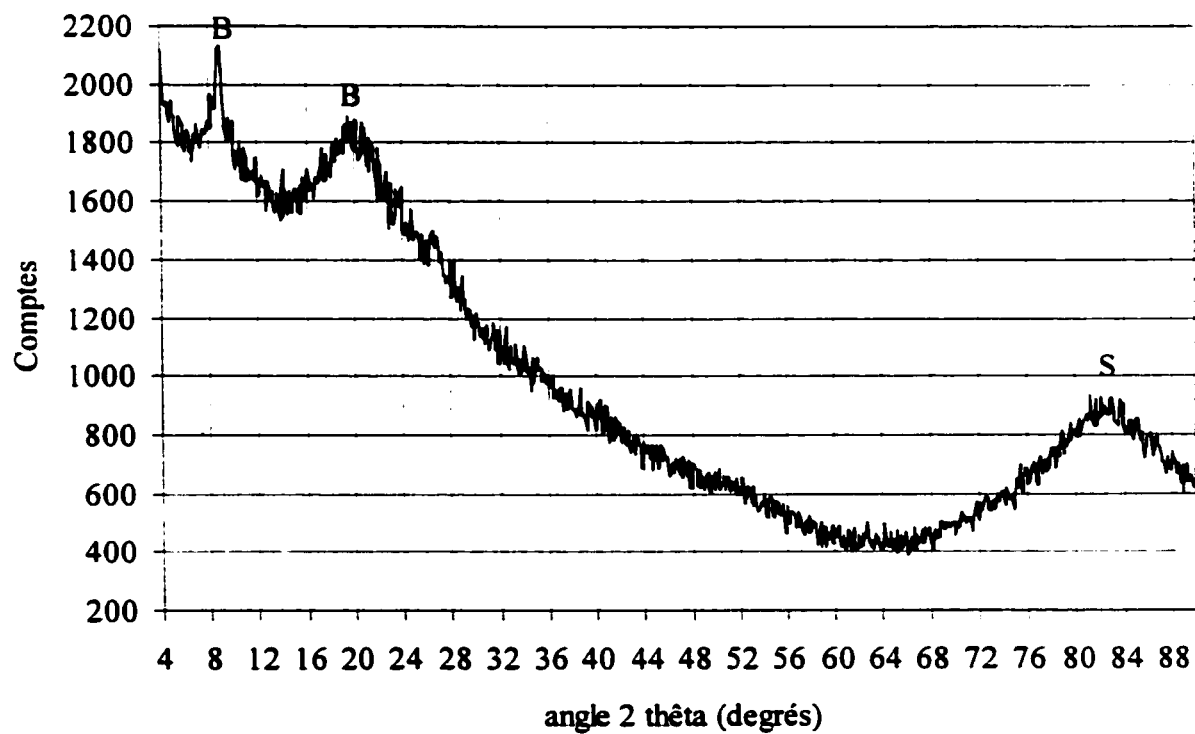


Figure 5.29: Diffractogramme de l'échantillon Bl6e4.

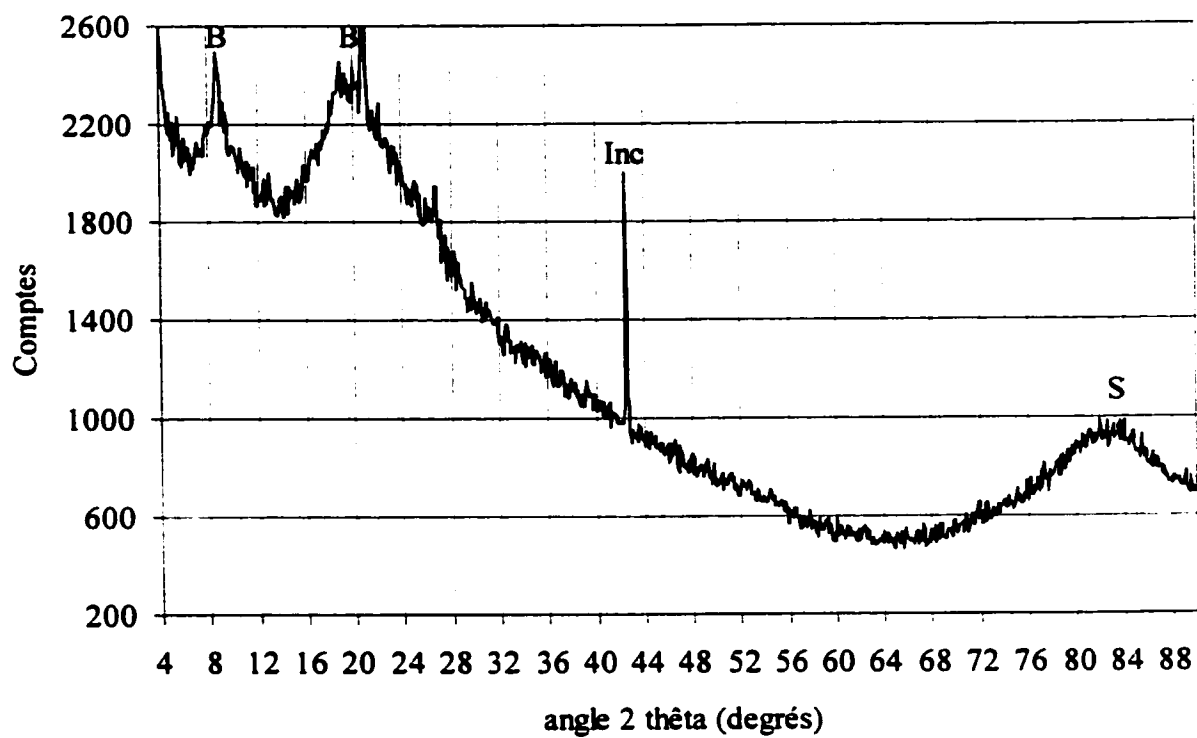


Figure 5.30: Diffractogramme de l'échantillon B17e4.

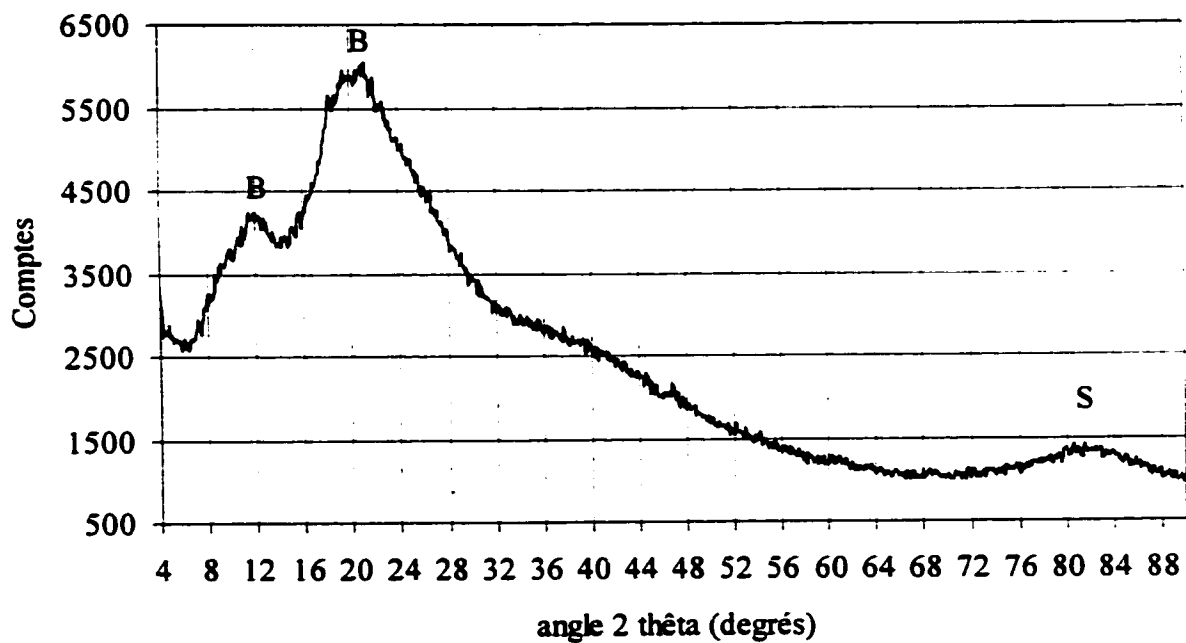


Figure 5.31: Diffractogramme de l'échantillon B18e4.

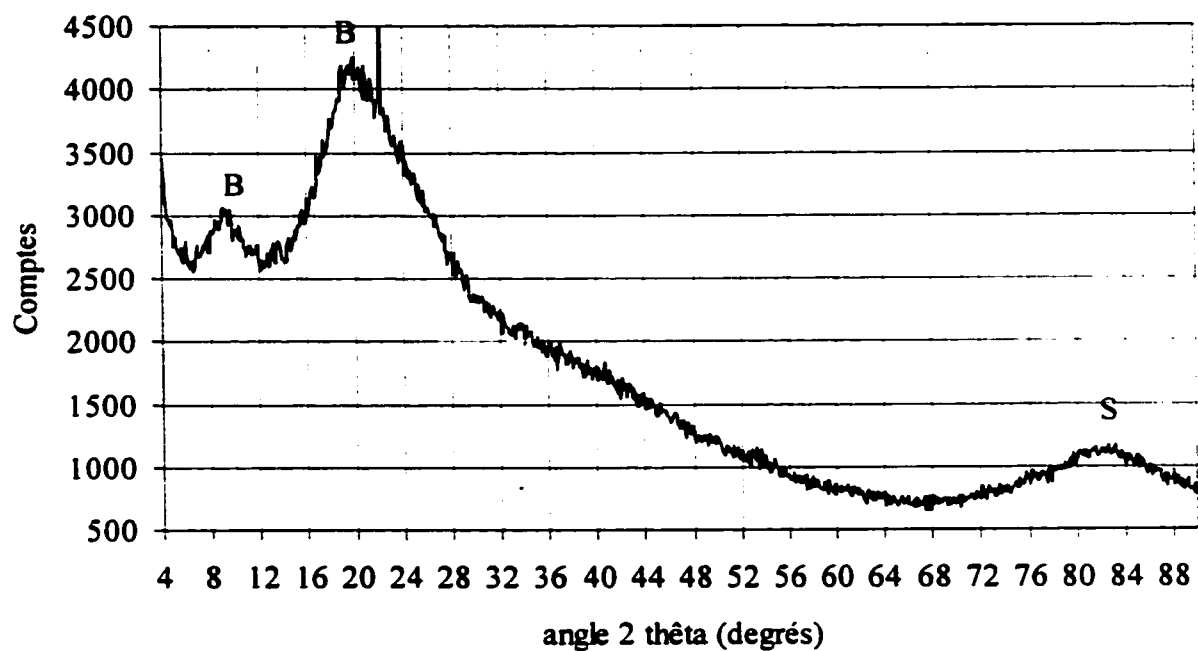


Figure 5.32: Diffractogramme de l'échantillon BI9e4.

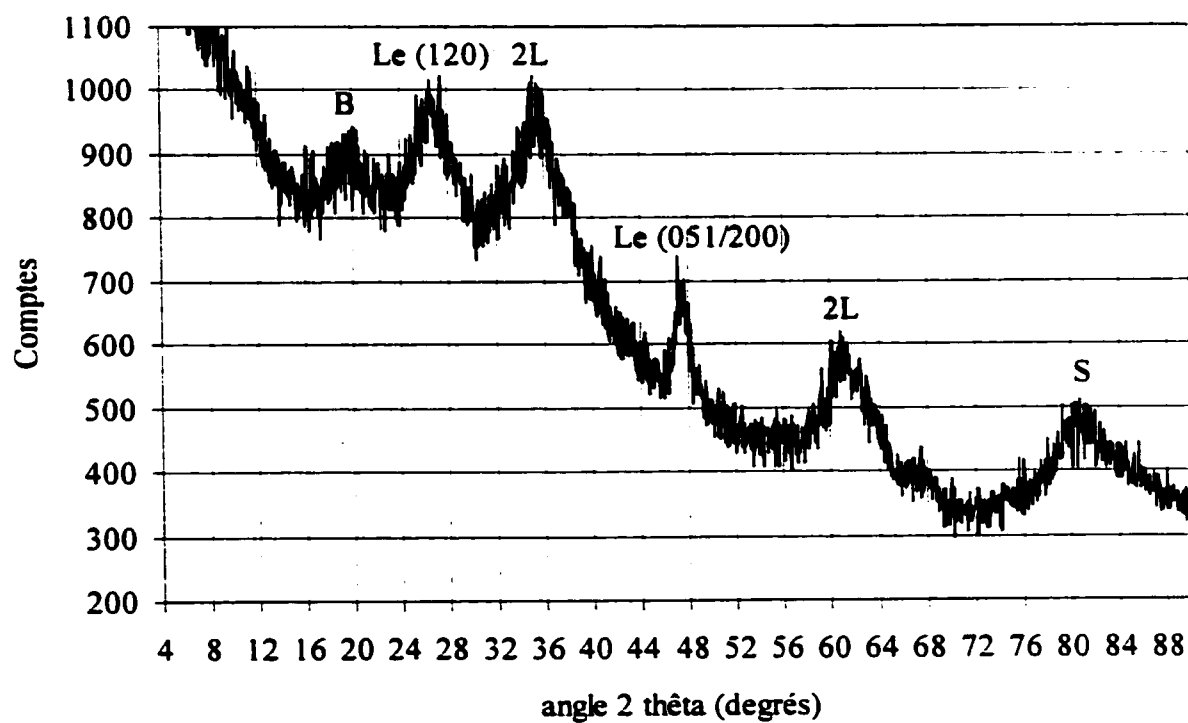


Figure 5.33: Diffractogramme de l'échantillon BI9e3.

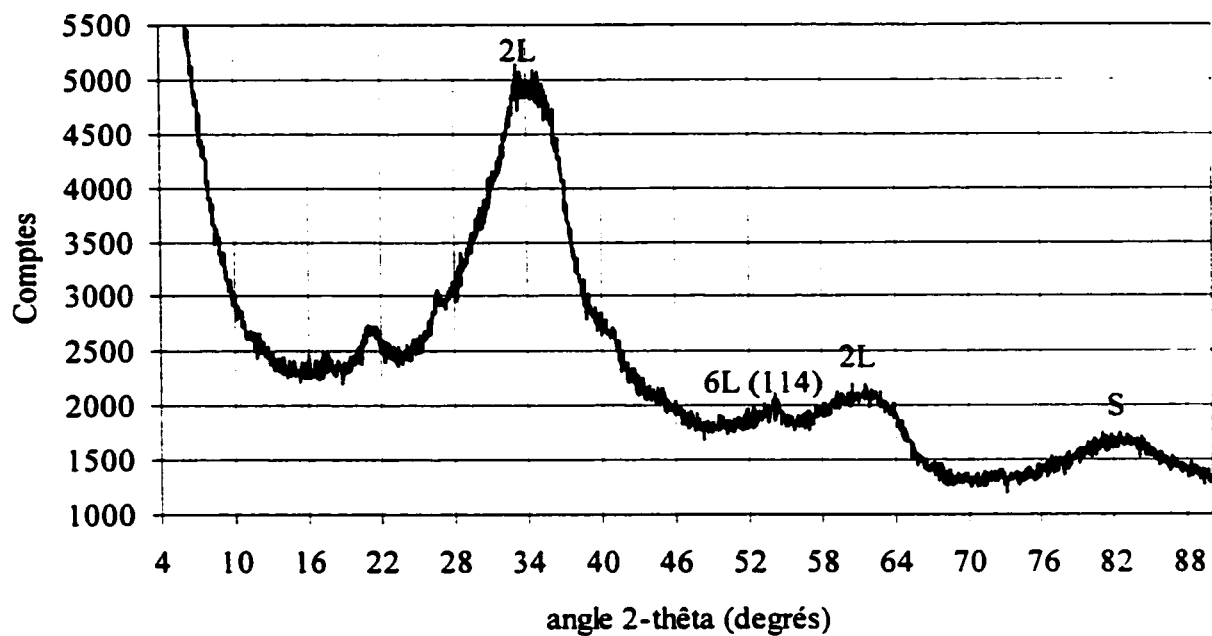


Figure 5.34: Diffractogramme de l'échantillon WetFe2.

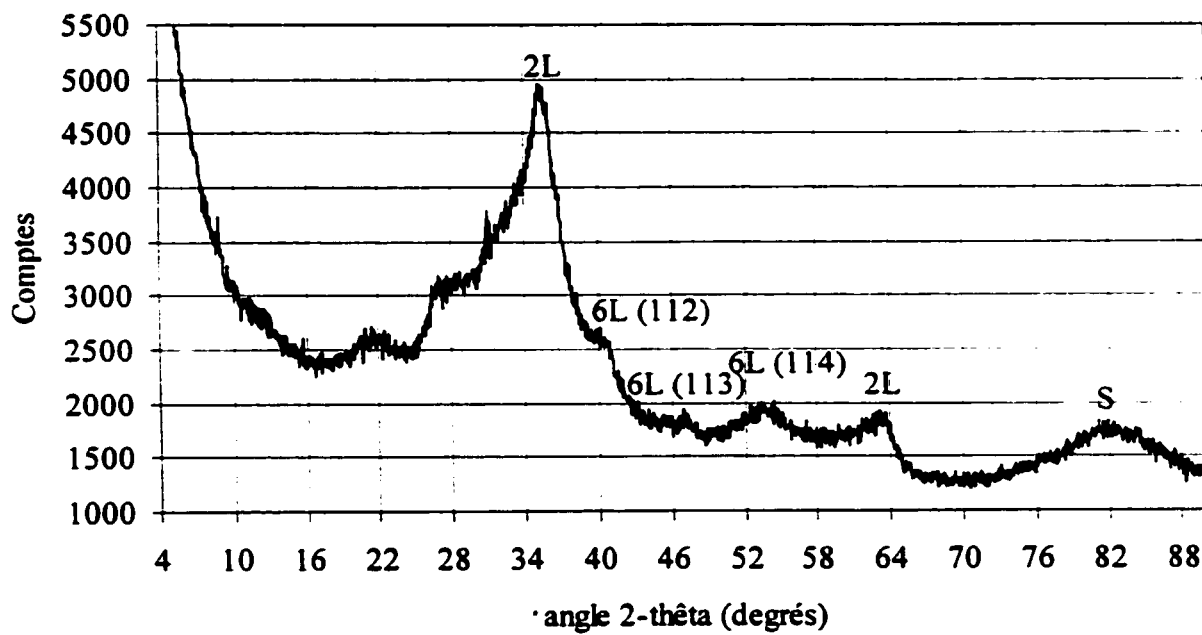


Figure 5.35: Diffractogramme de l'échantillon WetFe3.

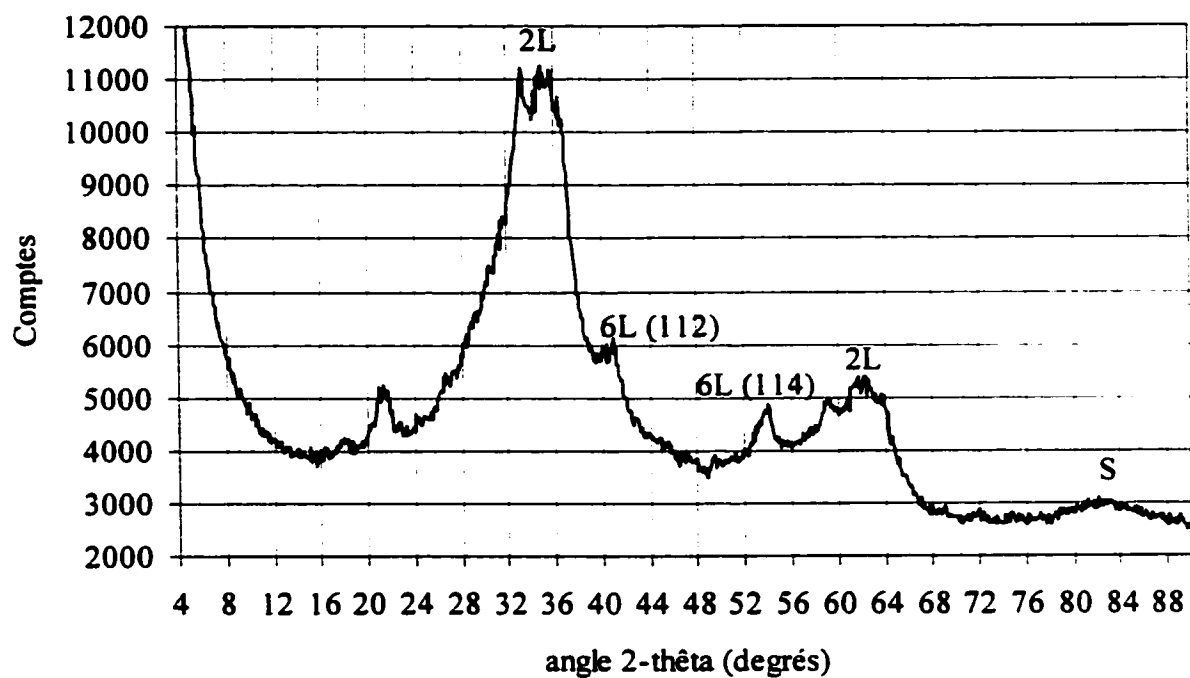


Figure 5.36: Diffractogramme de l'échantillon ADFe₂.

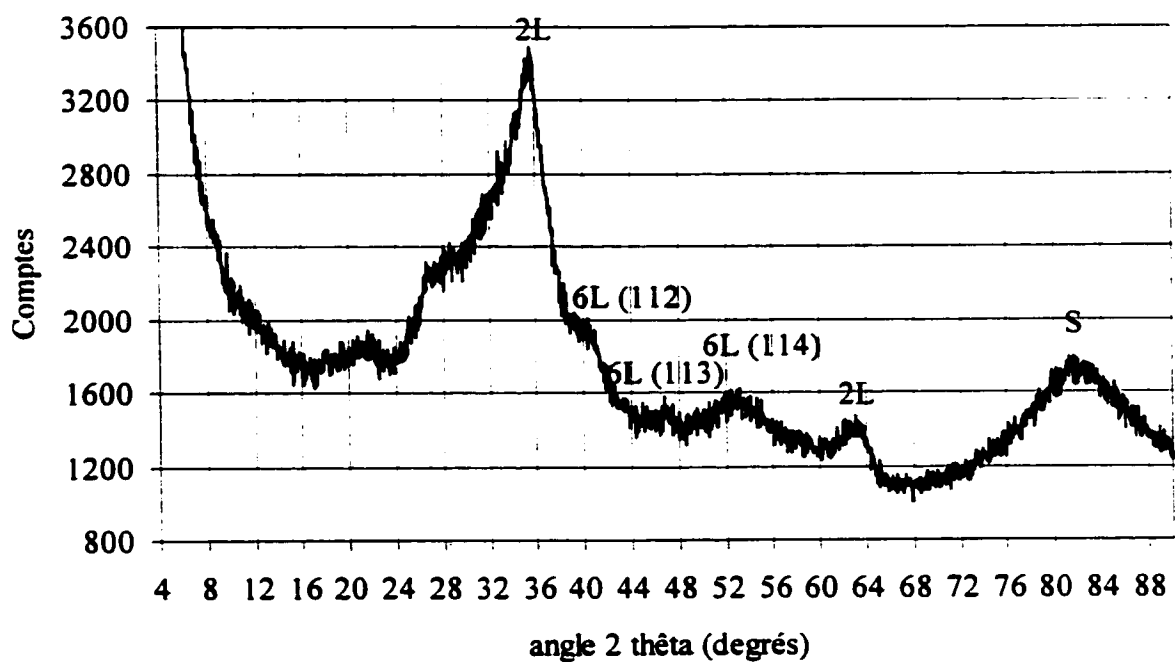


Figure 5.37: Diffractogramme de l'échantillon ADFe₃.

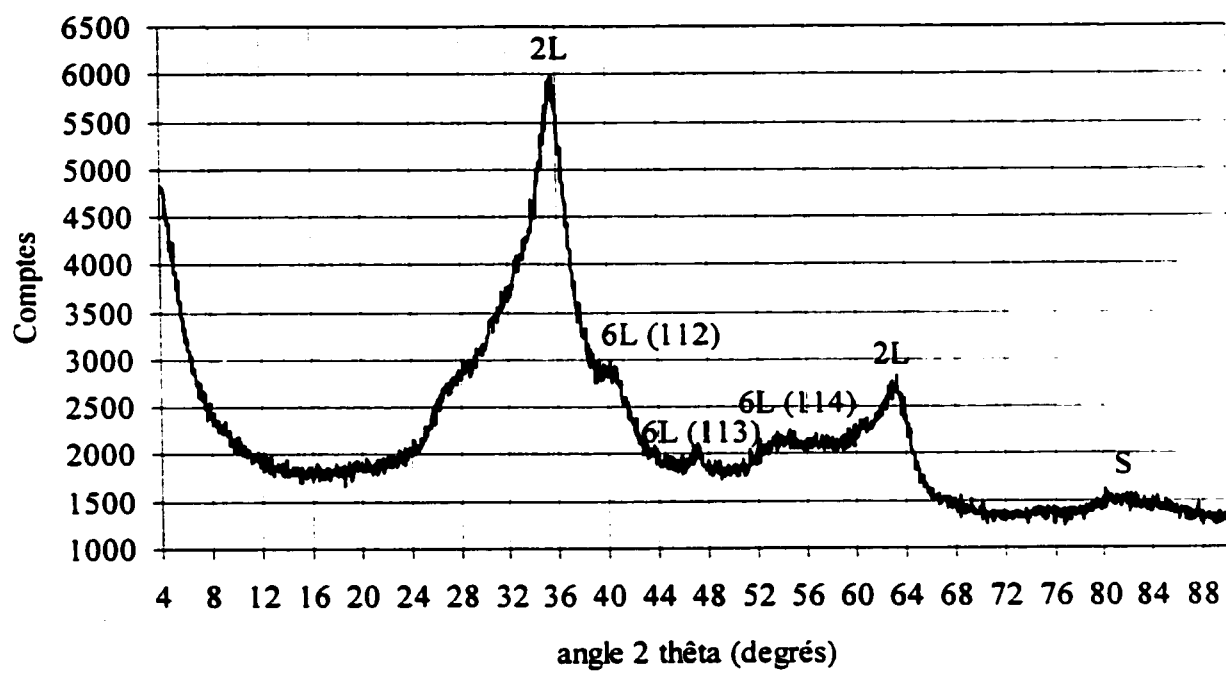


Figure 5.38: Diffractogramme de l'échantillon FDFe3.

5.3. Spectroscopie de Mössbauer

Un spectre de Mössbauer se présente sous la forme d'un graphique du nombre de comptes (dont la valeur exacte est secondaire puisqu'elle dépend, entre autre, de la durée de la mesure) en fonction de la vitesse (en mm/s) de la source par rapport à l'échantillon et au compteur. Cette vitesse est directement proportionnelle à l'énergie du rayon gamma incident. À température de la pièce, la forme des doublets des spectres de la ferrihydrite varie, d'un échantillon à l'autre, avec les caractéristiques des nuages électroniques autour des noyaux des atomes de fer.

Les spectres présentés ont été mesurés à température de la pièce (22° C). Voici la liste des échantillons correspondants: C6e4, C7e4, C8e4, C9e4, C6e3, C7e3, C9e3, C9e3.301, Bs6e4, Bs7e4, Bs8e4, Bs9e4, Bs9e3, Bl6e4, Bl7e4, Bl8e4, Bl9e4, Bl9e3, FDFe3, ADFe3, ADFe2, C7e3 âgé, Bs9e3 âgé, C6e3 âgé et C9e3 âgé (voir tableau 2.1). Le tableau 5.1 présente une liste des paramètres des analyses VBF retenues pour chaque échantillon et utilisés dans les comparaisons. On trouvera en annexe A.2. tous les spectres correspondants à ces échantillons, ainsi que la courbe du modèle retenu pour chacun (celui dont le nom apparaît dans le tableau 5.1).

Nom de l'échantillon	Nom de la mesure	Nombre de sites*	Nombre de composantes**	Nom analyse retenue	Paramètres (Fe3+)			Fe2+ (%)	Chi carré réduit du modèle
					<CS> (mm/s)	<QS> (mm/s)	écart type du QSD (mm/s)		
c6e4	pjt016	1	2	a	0,345	0,714	0,324	0	0,61
c7e4	pjt015	1	2	e	0,352	0,735	0,336	0	0,62
c8e4	pjt017	1	2	e	0,341	0,713	0,334	0	0,48
c9e4	pjt012	1	2	c	0,351	0,744	0,354	0	0,63
c6e3	pjt011	1	3	e	0,352	0,768	0,403	0	1,42
c7e3	pjt010	1	2	d	0,350	0,783	0,424	0	0,87
c9e3	pjt003	1	3	c	0,348	0,742	0,369	0	0,99
c9e3.301	pjt033	1	2	b	0,351	0,744	0,369	0	1,46
bs6e4	pjt014	2	2	g	0,374	0,800	0,381	10,3	0,75
bs7e4	pjt018	2	2	g	0,374	0,788	0,368	5,2	0,59
bs8e4	pjt013	1	2	a	0,361	0,782	0,358	0	0,59
bs9e4	pjt007	1	2	b	0,361	0,785	0,356	0	0,79
bs9e3	pjt006	1	2	b	0,359	0,747	0,328	0	0,98
bl6e4	pjt021	2	2	d	0,364	0,862	0,490	8,9	0,53
bl7e4	pjt020	2	2	f	0,365	0,743	0,345	6,3	0,56
bl8e4	pjt019	1	2	a	0,361	0,763	0,373	0	0,56
bl9e4	pjt009	1	2	a	0,355	0,748	0,329	0	0,61
bl9e3	pjt004	1	3	a	0,361	0,732	0,328	0	1,27
fdfe3	pjt024	1	2	d	0,354	0,749	0,356	0	1,12
adfe3	pjt030	1	2	a	0,356	0,724	0,348	0	1,56
adfe2	pjt025	1	2	d	0,351	0,748	0,370	0	1,36
c7e3âgé	pjt031	1	3	b	0,353	0,756	0,399	0	0,69
bs9e3âgé	pjt029	1	3	a	0,358	0,810	0,458	0	2,95
c6e3âgé	pjt028	1	3	a	0,353	0,759	0,420	0	1,59
c9e3âgé	pjt027	1	2	a	0,348	0,726	0,355	0	1,47
moyenne:					0,356	0,759	0,371		

Tableau 5.1: Liste des paramètres obtenus à partir des analyses VBF retenues des Spectres de Mössbauer pour chaque échantillon présenté dans la thèse (RT seulement), *: nombre de sites généralisés, 1: Fe3+ seul, 2: Fe2+ et Fe3+, **: nombre de composantes Gaussiennes utilisées pour modéliser le site généralisé de Fe3+

Chapitre 6. Discussion

Ce chapitre présente des comparaisons entre les échantillons, basées sur des thèmes scientifiques. Chacun de ces thèmes est représenté par une section. À l'intérieur de chacune des sections, on compare les échantillons pour chaque méthode de caractérisation. Lorsque possible, une discussion des résultats, accompagnée d'explications suggérées aux différences observées, accompagne ces comparaisons.

6.1. Comparaison entre les échantillons biotiques et abiotiques

Lorsqu'on compare les échantillons synthétisés en présence de bactéries avec ceux synthétisés en milieu abiotique, on s'aperçoit, d'après les photographies, que les échantillons biotiques montrent des particules plus petites que les échantillons abiotiques. En effet, dans ces derniers, les particules individuelles, de forme à peu près circulaires, ont des dimensions d'à peu près de 2 à 6 nanomètres. Par comparaison, dans les échantillons biotiques, le matériau tend à ressembler davantage à un gel amorphe et on y distingue moins bien les particules les unes des autres parce qu'elles sont plus petites. Pour s'en convaincre, on peut comparer, par exemple, les photos de Bs7e4 et B17e4 avec celle de C7e4, sur lesquelles cette différence est particulièrement claire.

Pour ce qui est des diffractogrammes, il est souvent difficile de comparer la

ferrihydrite abiotique et la ferrihydrite biotique car, dans cette dernière, le signal est masqué, en partie ou même parfois complètement, par celui des bactéries. Sur les diffractogrammes des échantillons abiotiques à une concentration de fer de 10^{-4} M, on voit les deux lignes de la ferrihydrite, mais, chez les échantillons biotiques, le signal causé par les bactéries camoufle celui des oxydes dans la plupart des cas. La seule exception est l'échantillon Bs9e4, où on distingue les 2 lignes de la ferrihydrite. Par contre, aux plus fortes concentrations de fer (5×10^{-4} M et 1×10^{-3} M), on peut clairement voir le signal de la ferrihydrite à 2 lignes dans les échantillons biotiques et abiotiques. L'échantillon Bl9e3 et, dans une mesure moindre, l'échantillon Bs9e3, montrent, en plus des lignes de la ferrihydrite, deux lignes supplémentaires, à $27^\circ 2\theta$ (3,3 nm) et $47^\circ 2\theta$ (1,9 nm), qui correspondent à deux lignes fortes de la lépidocrocite. Il s'agit, respectivement, des lignes 120 et 051/200. Cela nous indique que les échantillons contiennent probablement, en plus de la ferrihydrite, une certaine quantité de lépidocrocite. Pourtant, deux autres lignes fortes de ce minéral, les lignes 020 et 031, qui devraient être à peu près de la même intensité, ne sont pas visibles, ce qui indique probablement un effet de texture dans l'orientation préférentielle des particules de lépidocrocite.

La spectroscopie de Mössbauer nous permet de distinguer de façon plus formelle les échantillons biotiques et abiotiques. Si on compare les spectres de ces deux groupes, on s'aperçoit premièrement que ceux des échantillons abiotiques ont toujours un $\langle CS \rangle$ plus bas (figure 6.1). Sur cette même figure, le $\langle QS \rangle$, quant à lui, semble à première vue semblable entre les deux groupes. Par contre, lorsqu'on trace un graphique du $\langle QS \rangle$ en

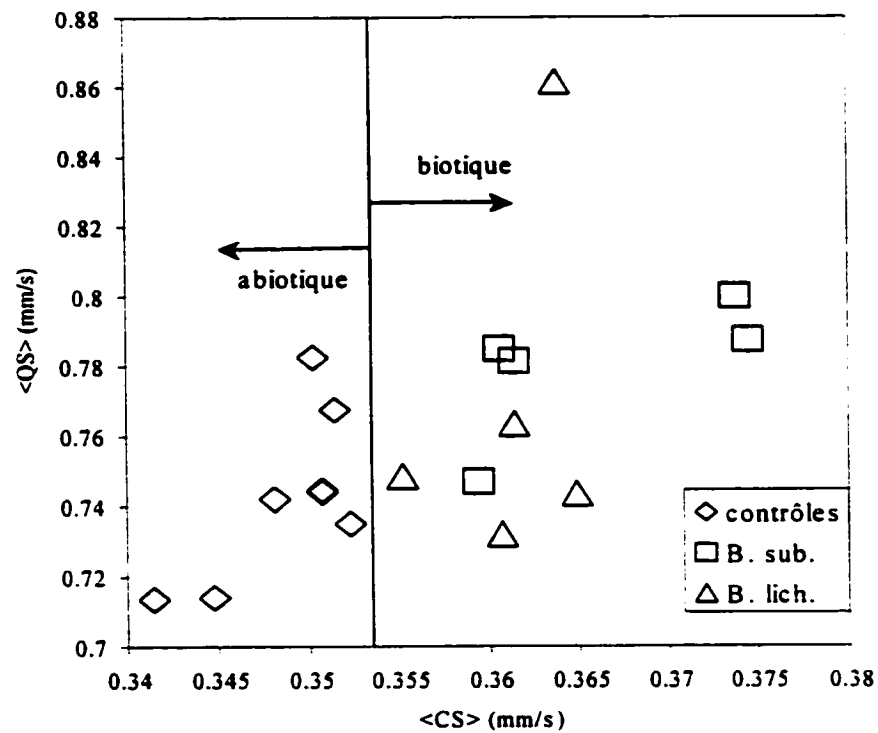


Figure 6.1: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres des échantillons, séparés par milieu de synthèse. On voit que les contrôles abiotiques se démarquent de l'ensemble des groupes biotiques.

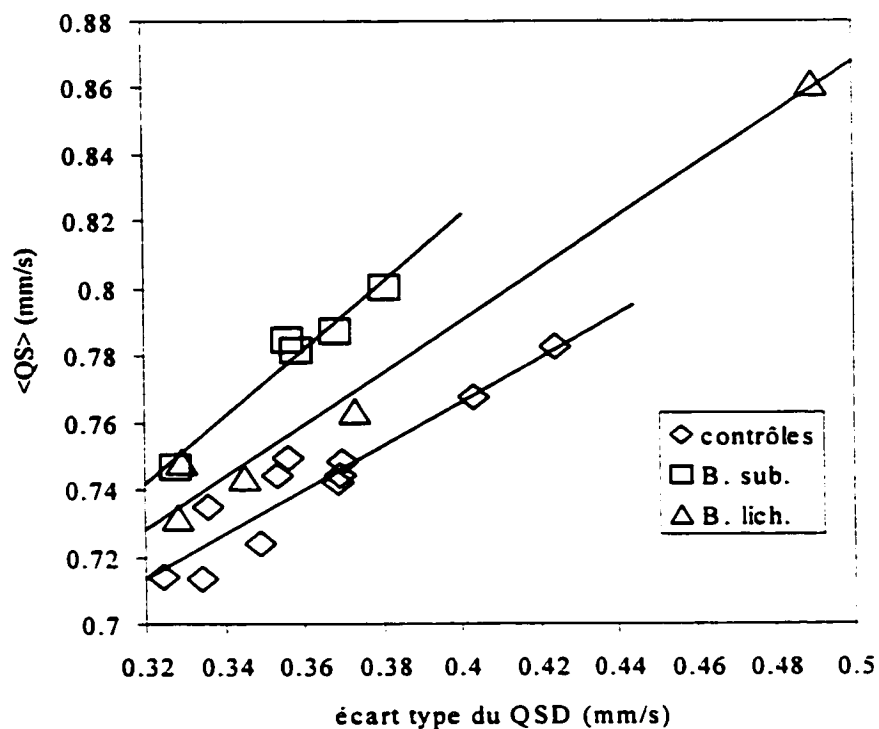


Figure 6.2: $\langle QS \rangle$ en fonction de l'écart type du QSD des spectres des échantillons, séparés selon le milieu de synthèse. On voit une démarcation entre les trois groupes, qui semblent se concentrer chacun autour d'une ligne distincte.

fonction du σ_{QSD} (figure 6.2), on observe une nette démarcation entre les échantillons biotiques et abiotiques. L'erreur sur le $\langle \text{CS} \rangle$, le $\langle \text{QS} \rangle$ et le σ_{QSD} pour l'ensemble des mesures est de l'ordre de 0,005 mm/s ou moins. Ceci s'explique par le fait que, plus un échantillon est cristallographiquement désordonné ($\langle \text{QS} \rangle$ élevé), plus grande est la variation qu'on observe dans ce désordre (σ_{QSD} élevé). Comme les échantillons biotiques tendent à être plus désordonnés, cette différence est accompagnée par une augmentation de la variabilité du désordre, qui permet de les distinguer encore plus facilement des échantillons abiotiques que si on tenait compte uniquement du $\langle \text{QS} \rangle$. La combinaison des paramètres du $\langle \text{QS} \rangle$ et du σ_{QSD} semble donc être sensible aux différences entre les échantillons biotiques et abiotiques. Cette différence est probablement due à la plus petite taille des particules de ferrihydrites biotiques. En effet, les sites de fer y sont probablement plus uniformes qu'avec des particules plus grosses où on a une plus grande gamme de valeurs entre les sites au centre et les sites en bordure des particules.

On observe aussi, chez les échantillons biotiques à 10^{-4}M , et à pH 6 et 7, la présence d'un deuxième doublet, correspondant au fer^{2+} . Celui-ci n'est jamais présent dans les échantillons abiotiques, ni dans les échantillons à une concentration initiale de fer plus élevée que 10^{-4}M . De plus, comme le montre la figure 6.3, la proportion de fer^{2+} sur la quantité de fer total semble dépendre du pH car ce doublet est plus intense à pH 6 qu'à pH 7, et est absent des pH 8 et 9. La présence de ce fer^{2+} est inattendue car, normalement, dans un système exposé à l'air, le fer^{2+} dissout s'oxyde spontanément en fer^{3+} . Le fer^{2+} est donc vraisemblablement dû à la présence des bactéries. Il se pourrait que ca soit là le signal

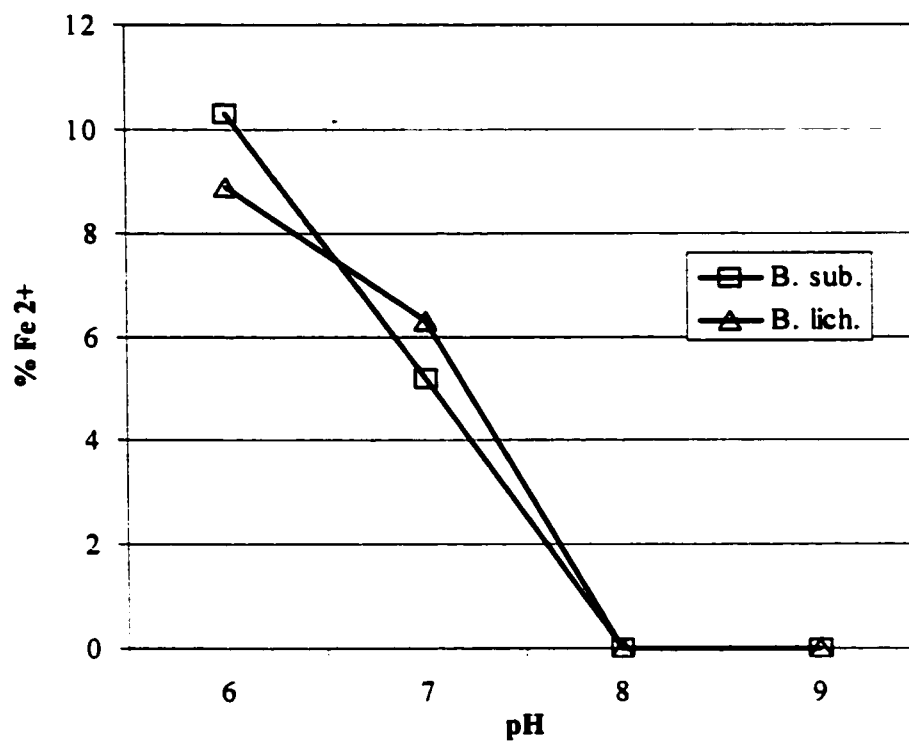


Figure 6.3: Proportion de Fe^{2+} dans les échantillons biotiques à une concentration initiale de fer de 10^{-4}M . Il semble y avoir une corrélation avec le pH. Aucun Fe^{2+} n'a été observé chez les échantillons abiotiques.

correspondant à une certaine quantité de fer dans la zone périphérique des particules de ferrihydrite, et qui se serait sorbé sous forme Fe^{2+} à certains groupes fonctionnels de la paroi. Par exemple, on croit que les groupes phosphates peuvent induire une réduction du fer qui s'y sorbe à cause de sa géométrie qui est plus favorable à une liaison avec du Fe^{2+} qu'avec du Fe^{3+} à cause d'un effet stérique (Rancourt *et al.*, 1999 et Rancourt et Thibault, 2001). Il serait même envisageable que ces sites fonctionnels puissent se détacher de la paroi après la sorption et rester liés aux particules de ferrihydrite nouvellement formées, les recouvrant et entravant leur croissance ultérieure. Ce phénomène pourrait donc contribuer à expliquer, entre autres, la grosseur réduite des particules biotiques par rapport aux particules abiotiques.

Cette hypothèse est appuyée par le fait que le nombre de sites phosphates dans le milieu correspond presque exactement au nombre d'atomes de Fe^{2+} observé par spectroscopie de Mössbauer. En effet, on a déjà mentionné qu'une solution de bactéries dans de l'eau à une densité optique de 0,2 (à 600 nm) correspondait à environ 10^8 cellules/mL. Selon Daughney et Fein (1998), chaque cellule possède environ 0.2 à 1.5×10^8 groupes fonctionnels par cellule (si on utilise la valeur d'environ 10^{13} cellules/gramme de bactérie). Comme les groupes phosphates représentent environ 20% de tous ces groupes (Fein *et al.*, 1997, Daughney et Fein, 1998), il y a donc environ entre 0.4×10^7 et 3×10^7 groupes phosphates par cellule.

Le signal de Fe^{2+} n'a été observé que dans les échantillons avec peu de fer

seulement (10^{-4}M). Comme 10^{-4} moles de fer par litre correspondent à 6×10^{19} atomes de fer par litre, on a donc 6×10^8 atomes de fer par cellule. Si, à cette concentration initiale de fer, 5,2 % à 10,3 % de ce nombre est sous forme de Fe^{2+} dans nos échantillons biotiques (figure 6.3), cela équivaut à une valeur comprise entre 3×10^7 et $6,2 \times 10^7$ atomes de fer sous forme Fe^{2+} .

En bref, pour chaque cellule, on retrouve entre $0,4 \times 10^7$ et 3×10^7 groupes fonctionnels de type phosphate, et on observe l'équivalent de 3×10^7 à $6,2 \times 10^7$ atomes de fer sous la forme Fe^{2+} . La similitude entre ces deux valeurs est en accord avec l'hypothèse selon laquelle le Fe^{2+} pourrait être directement relié à la présence des groupes fonctionnels.

6.2. Comparaison entre les deux espèces de bactéries

En comparant les échantillons synthétisés en présence de *Bacillus subtilis* avec ceux synthétisés en présence de *Bacillus licheniformis*, on peut tout de suite remarquer que les différences entre les deux sont moins importantes que les différences avec les échantillons abiotiques.

D'abord, sur les photographies de microscopie électronique, on ne distingue aucune différence notable dans les particules de ferrihydrite synthétisée en présence de l'une ou de l'autre des deux espèces de bactéries.

Ensuite, sur les diffractogrammes des échantillons biotiques à une concentration de 10^{-4} M, le signal de la ferrihydrite est trop faible pour permettre une comparaison entre les deux espèces. Sur les échantillons Bl9e3 et Bs9e3, on aperçoit les lignes de la ferrihydrite, ainsi que les deux lignes supplémentaires qu'on croit être de la lépidocrocite (voir section 6.1). Mais, ici non plus, on ne distingue pas de différences entre les deux espèces de bactéries.

Sur les spectres de Mössbauer, il ne semble pas, à première vue, y avoir de différence significative dans le $\langle CS \rangle$ ou dans le $\langle QS \rangle$ entre les deux espèces (figure 6.1). Par contre, si on tient compte à la fois des $\langle QS \rangle$ et des σ_{QSD} , on décelé une tendance des deux espèces à se séparer (figure 6.2). On peut remarquer que les trois groupes sur cette figure se séparent en trois zones où, pour un σ_{QSD} donné, le $\langle QS \rangle$ est plus élevé pour *Bacillus subtilis* que pour *Bacillus licheniformis* et est plus bas pour les contrôles abiotiques que pour les systèmes biotiques. Cette différence décelable entre les trois groupes souligne à quel point la spectroscopie de Mössbauer est une méthode sensible aux faibles différences dans des échantillons difficiles à distinguer par d'autres méthodes. On aurait pu s'attendre à ce que la ferrihydrite précipitée avec *Bacillus subtilis* ressemble davantage aux contrôles abiotiques que celle précipitée avec *Bacillus licheniformis*. En effet, comme cette première espèce possède moins de groupes fonctionnels que *Bacillus licheniformis*, on pourrait s'attendre à ce que la ferrihydrite précipitée en sa présence soit plus semblable à celle précipitée sans bactéries.

6.3. Validité du pH comme paramètre

Au début du projet, on croyait que le pH de précipitation de la ferrihydrite serait un paramètre pertinent. On s'est cependant rendu compte que ce pH est en fait difficile à étudier en conjonction avec la concentration de fer dans le système. En effet, notre méthode de synthèse consiste à ajuster, en premier lieu, la concentration totale de fer dans le système et, une fois celui-ci complètement dissout, à ajuster, en deuxième lieu, le pH en l'augmentant graduellement par ajout de NaOH. Pourtant, on observe que la ferrihydrite se forme à un pH plus bas que celui où on tente de stabiliser le système. On se retrouve donc dans une situation où, au moment où la précipitation se produit, la concentration est déjà déterminée mais le pH est encore en train d'être ajusté vers une valeur différente de la valeur réelle du pH de précipitation. Par conséquent, si on observe le type d'oxyde obtenu en utilisant cette méthode de synthèse, à différents pH artificiels et à différentes concentrations, on voit que les différents oxydes précipitent en fait à un pH critique qui est prédéterminé par la concentration, peu importe le pH "artificiel" auquel on stabilise par la suite le système. Par contre, bien que la dynamique de synthèse n'ait pas été étudiée avec précision dans le cadre de ce projet, il est probable que cette synthèse a une vitesse qui décroît rapidement au fur et à mesure que la précipitation s'effectue. Cette réaction s'effectue visiblement presque complètement en moins de quelques secondes (selon des observations personnelles non publiées). Il est quand même possible que ce pH ait un effet sur le matériau produit en affectant la dernière partie, plus lente, de la précipitation, alors qu'il reste une plus faible proportion de fer qui n'est pas encore précipitée.

En bref, l'effet du pH, tel que défini dans ce projet, est vraisemblablement moins important que si on avait pu mesurer le véritable pH au moment de la précipitation. Pour ce faire, cependant, il aurait fallu ajuster d'abord le pH à une valeur fixe et ensuite augmenter la concentration de fer graduellement jusqu'à la concentration critique de précipitation, tout en maintenant le pH le plus constant possible par l'ajout contrôlé de NaOH. Pourtant, avec cette façon de faire, on aurait inversé le problème. Puisque la dilution du fer jusqu'à une concentration donnée ne se fait pas instantanément, cette concentration serait localement plus élevée près de l'endroit où il est ajouté qu'à l'autre extrémité du bécher. La précipitation rapide se ferait donc à une concentration locale plus élevée que la concentration calculée à partir du volume total de solution. On aurait donc su le pH de la précipitation mais pas la concentration précise en fer.

En microscopie électronique, si on compare entre eux les échantillons à différents pH ajustés, pour ce qui est du groupe des contrôles abiotiques, on ne remarque aucune différence significative dans la grosseur, la forme ou l'arrangement des particules. Ceci est aussi vrai pour les échantillons avec *B. licheniformis*. Par contre, avec *B. subtilis*, à 10^{-4} M de fer, on peut remarquer des différences entre le pH 7 et les deux autres pH présents, soit 6 et 9. Les particules sont, en effet, plus clairement définies à pH 7. La raison pour laquelle cette différence est observée d'un pH à l'autre chez *B. subtilis* et non chez les deux autres types n'est pas claire. On peut postuler, par exemple, que la vitesse précise avec laquelle on ajuste le pH pendant les synthèses a un effet sur le matériau produit.

En diffraction des rayons X, on peut noter que, avec les échantillons abiotiques, il n'y a aucune différence dans l'aspect des diffractogrammes entre les différents pH. On obtient à chaque fois de la ferrihydrite à deux lignes dont la forme et l'intensité relative des lignes est similaire. Pour les échantillons biotiques, le signal de la ferrihydrite est trop faible, parfois même absent, pour qu'on puisse comparer les différents pH entre eux.

À partir des paramètres de Mössbauer ($\langle CS \rangle$, $\langle QS \rangle$, et σ_{QSD}), on ne décele aucune tendance entre les différents pH (figures 6.4 et 6.5). Par contre, si on observe la proportion de Fe^{2+} dans les échantillons biotiques, on voit une corrélation avec le pH (figure 6.3). Contrairement à ce qu'on pourrait penser, cette corrélation n'est pas surprenante. En effet, il ne s'agit pas ici d'un effet direct du pH sur la synthèse de la ferrihydrite, mais probablement plutôt d'un effet sur les groupes fonctionnels chargés, situés sur la paroi bactérienne. La réactivité de ceux-ci avec la ferrihydrite est sans aucun doute affectée par le pH.

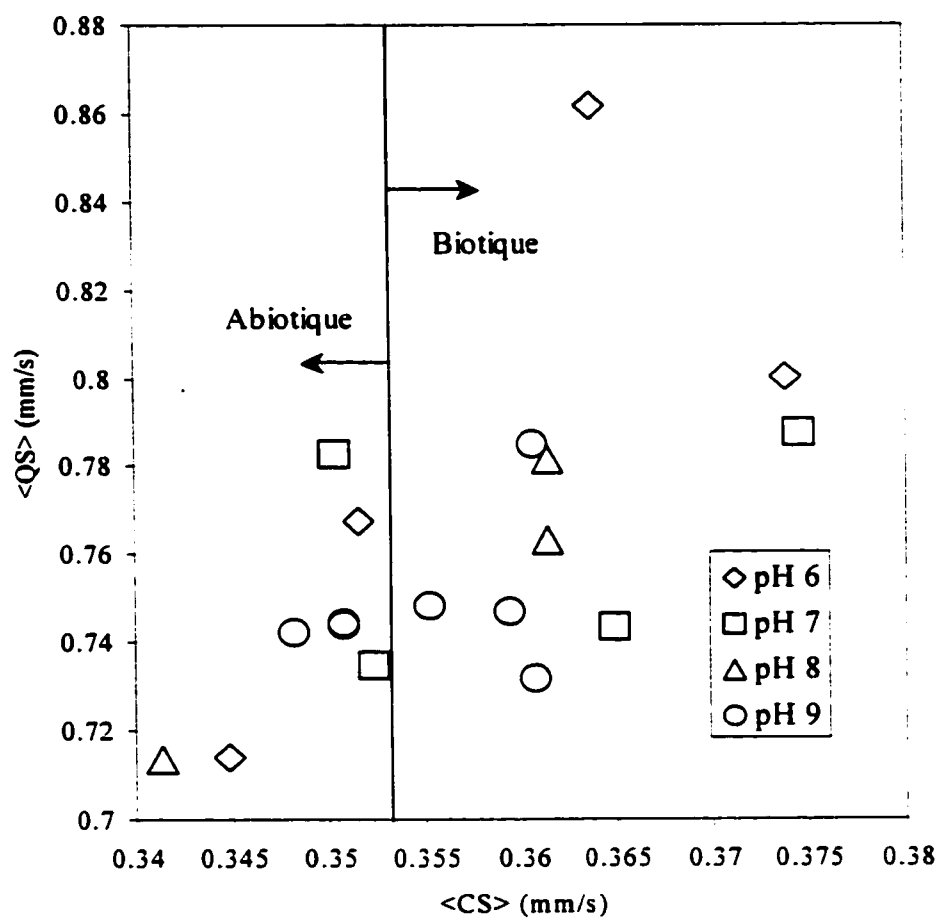


Figure 6.4: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres des échantillons, séparés selon le pH de synthèse.

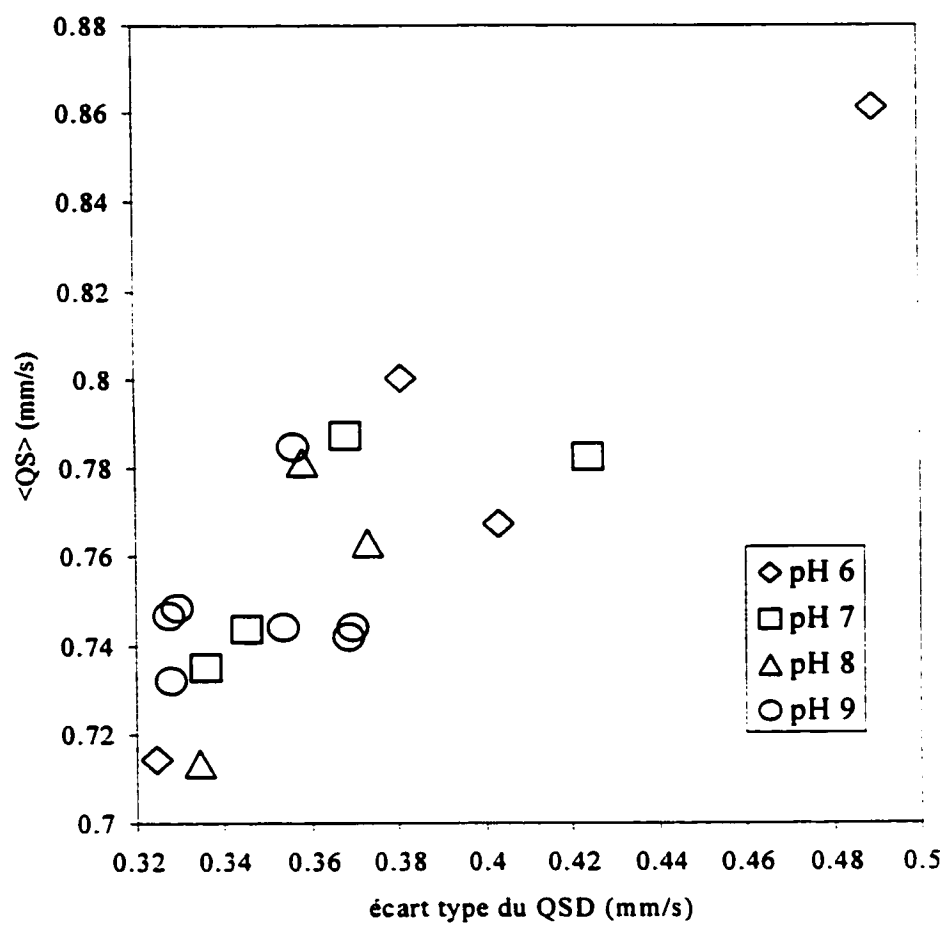


Figure 6.5: $\langle QS \rangle$ en fonction de l'écart type du QSD des spectres des échantillons, classés selon le pH de synthèse.

6.4. Comparaison entre les différentes concentrations

Les synthèses effectuées à une concentration initiale de fer de 1×10^{-3} M, 5×10^{-4} M et 1×10^{-4} M ont été comparées.

D'abord, sur les photographies de microscopie électronique, on ne remarque pas de différences significatives dans la taille et l'arrangement des particules d'une concentration à l'autre entre les échantillons équivalents.

Ensuite, en comparant les diffractogrammes, il s'avère que, pour les contrôles abiotiques à pH 6 et 9, ainsi que pour *B. subtilis* à pH 9, les différentes concentrations paraissent identiques entre elles. Par contre, dans les contrôles à pH 7, on aperçoit 3 lignes fines qui représentent une impureté cristalline. La présence de lépidocrocite permet d'expliquer la ligne à $13,8^\circ 2\theta$ (0,64 nm, indice 020) et celle à $27,5^\circ 2\theta$ (0,32 nm, indice 120), mais pas celle à $41,6^\circ 2\theta$ (0,22 nm). Celle-ci est peut-être due à un sel qui n'aurait pas été complètement enlevé lors du rinçage, ou encore une impureté qui serait restée sur le support à échantillon. Enfin, pour ce qui est des échantillons avec *B. licheniformis* à pH 9, on ne distingue pas de signal à la concentration de 10^{-4} M, ce qui empêche de comparer cet échantillon avec celui à la concentration de 10^{-3} M.

En spectroscopie de Mössbauer, on distingue une différence d'une concentration à l'autre, au niveau du $\langle QS \rangle$ et du σ_{QSD} , mais pas au niveau du $\langle CS \rangle$. Cependant, cette

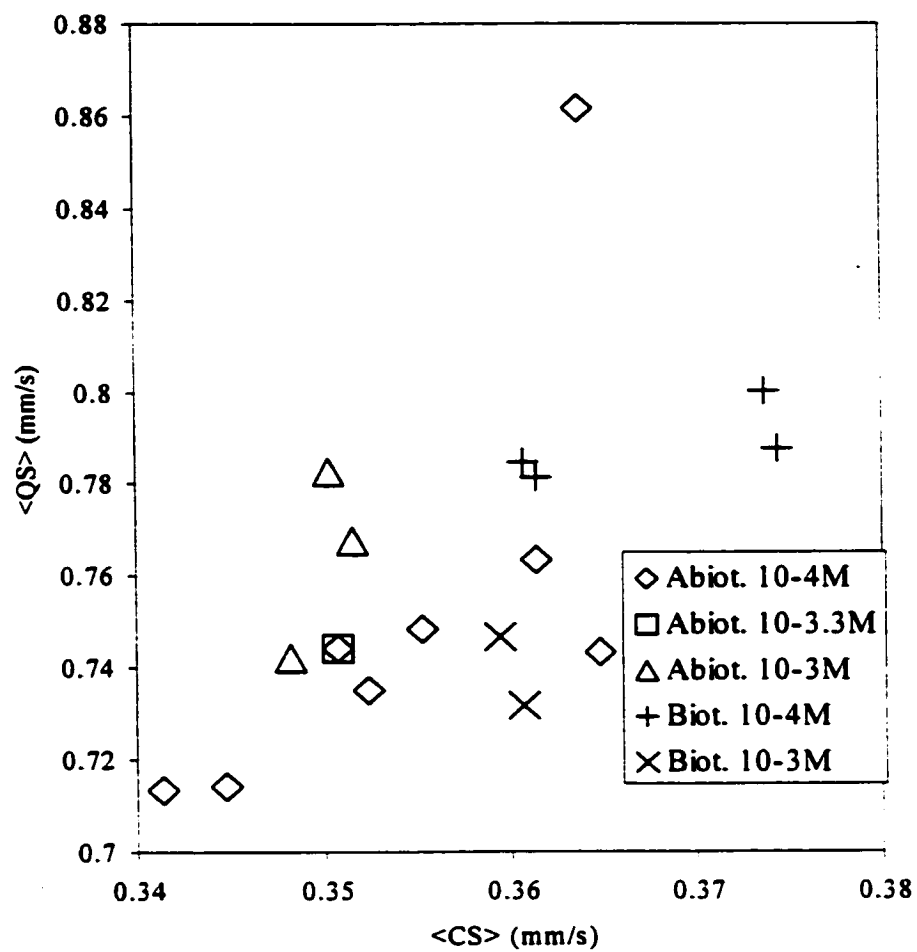


Figure 6.6: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres des échantillons, séparés selon la concentration de fer dans la synthèse.

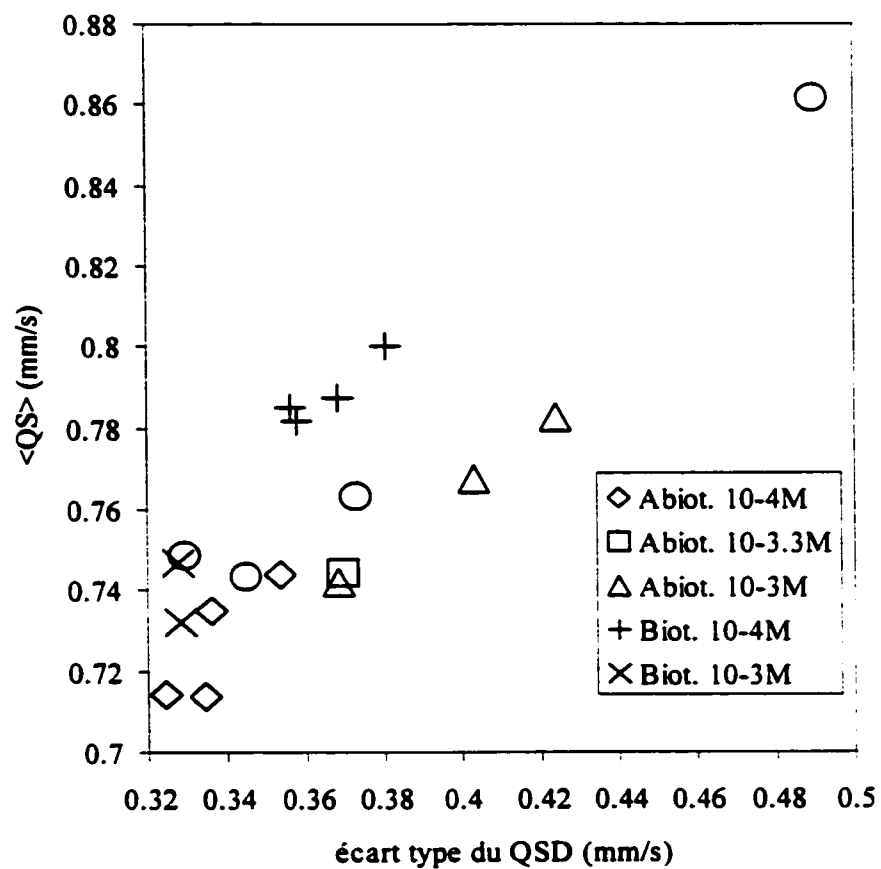


Figure 6.7: $\langle QS \rangle$ en fonction de l'écart type du QSD des spectres des échantillons, classés selon la concentration de fer dans la synthèse.

différence semble être inversée entre les échantillons biotiques et les échantillons abiotiques (figures 6.6 et 6.7). Dans ces derniers, les échantillons provenant de concentrations plus élevées ont un $\langle QS \rangle$ et un σ_{QSD} plus élevés. Dans les échantillons biotiques, c'est le contraire.

6.5. Comparaison entre les deux formes de fer initial (Fe^{2+} et Fe^{3+})

Les diffractogrammes et les spectres des échantillons suivants ont été comparés: C9e3 (qui correspondrait à FDFe2), FDFe3, ADFe2, ADFe3, WETFe2 et WETFe3 (voir tableau 2.1). Aucune photographie de microscopie électronique n'a été prise des échantillons.

D'après les diffractogrammes des échantillons WET et AD, on peut voir une différence évidente, dans la forme des deux lignes de la ferrihydrite entre les deux formes de fer utilisé lors des synthèses. Dans les deux cas, l'échantillon provenant de Fe^{3+} montre des lignes de ferrihydrite à 2 lignes plus fines et pointues. Celui provenant de Fe^{2+} , par comparaison, montre un aspect plus arrondi de ces deux lignes principales, qui découle d'une intensité plus forte du côté à plus bas angle 2θ . Cela indique une tendance de la structure cristalline à adopter davantage d'espacements inter-planaires plus élevés dans les échantillons synthétisés à partir de Fe^{2+} . On peut présumer que la présence de chlore (provenant du sel initial, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$) dans la structure pourrait avoir un tel effet. De plus, l'échantillon du Fe^{2+} semble montrer plus de structure, indiquée par davantage de petites

lignes en plus de celles de la ferrihydrite. Ces lignes correspondent exactement aux lignes de la ferrihydrite à 6-lignes (110: 0,25 nm, 35,9°2 θ ; 112: 0,23 nm, 39,1°2 θ ; 113: 0,193 nm, 47°2 θ ; 114: 0,170 nm, 54°2 θ ; 115: 0,152 nm 61°2 θ ; 300: 0,148 nm 63°2 θ). Elles indiquent donc une tendance vers une forme plus ordonnée. Par contre, dans les échantillons lyophilisés (FD), ces différences ne sont plus aussi évidentes. En fait, c'est l'échantillon du Fe³⁺ qui semble montrer davantage de lignes secondaires, donc de structure, dans ce dernier cas.

En spectroscopie de Mössbauer, les deux échantillons synthétisés à partir de fer³⁺ montrent un <CS> plus élevé que ceux synthétisés à partir de fer²⁺, ce qui amène les deux échantillons fer³⁺ plus près des valeurs obtenues dans les échantillons biotiques (figure 6.8 et 6.9). Le <QS> et le σ_{QSD} , par contre, ne semblent pas varier de façon systématique.

On peut donc conclure, à partir des diffractogrammes et des spectres, qu'il existe une différence entre les ferrihydrites synthétisées à partir de différents sels de fer. On ignore, par contre, si cette différence résulte d'un mécanisme de précipitation différent qui découlerait de l'état de valence initial, ou bien s'il résulte de la présence d'ions résiduels qui auraient survécu au lavage des échantillons. Si cette dernière possibilité est la bonne, ces ions auraient probablement été copécipités avec la ferrihydrite et seraient donc liés à l'intérieur de la structure, ce qui les aurait empêchés de disparaître au lavage.

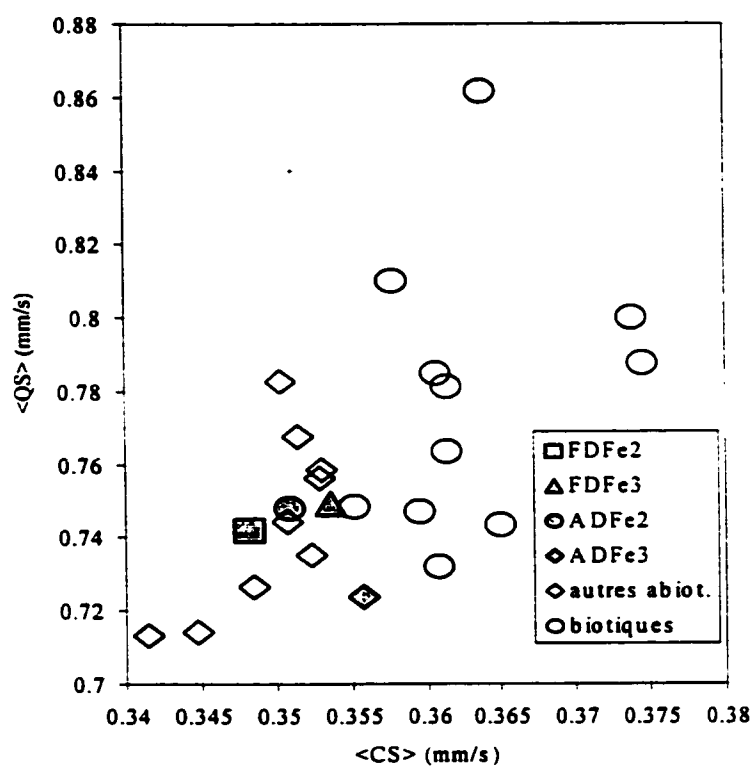


Figure 6.8: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres des échantillons, où les différences entre les deux sels de fer initiaux et celles entre les deux méthodes de séchage sont mises en évidence par les symboles pleins, par comparaison avec toutes les autres mesures (symboles vides).

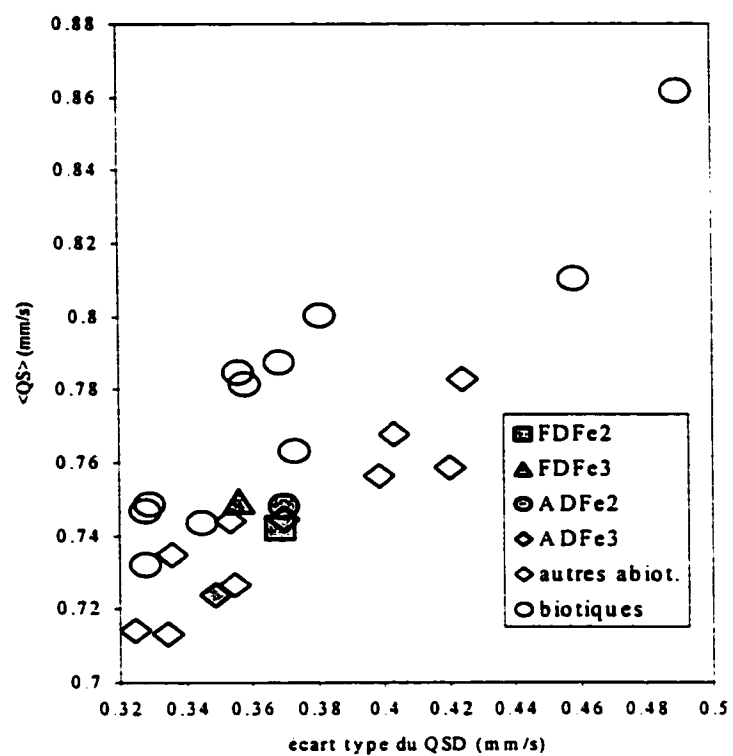


Figure 6.9: $\langle QS \rangle$ en fonction de l'écart type du QSD des spectres des échantillons, où les différences entre les deux sels de fer initiaux et celles entre les deux méthodes de séchage sont mises en évidence (symboles pleins), par comparaison avec toutes les autres mesures (symboles vides).

6.6. Comparaison entre les échantillons lyophilisés, séchés à l'air et mouillés

Dans le cadre de cette comparaison, les diffractogrammes des échantillons suivants ont été utilisés: FDFe2, FDFe3, ADFe2, ADFe3, WETFe2 et WETFe3 (voir tableau 2.1). Les échantillons proviennent de deux synthèses (une faite à partir de Fe^{2+} et une à partir de Fe^{3+}) et ont été séparés en deux groupes de trois par la suite, chaque paire ayant subi un des trois traitements de séchage: lyophilisés (FD), séchés à l'air (AD) ou mouillés (WET). Les spectres des échantillons FDFe3, ADFe2 et ADFe3 ont aussi été comparés mais l'échantillon FDFe2, qui donnait des valeurs aberrantes et inexplicables des paramètres de spectroscopie de Mössbauer, a alors été remplacé par l'échantillon C9e3, qui correspond aux mêmes conditions de synthèse. Aucun spectre d'échantillon mouillé n'a été présenté, puisque la spectroscopie de Mössbauer exige que l'échantillon soit solide. Aucune photographie de microscopie électronique n'a été prise d'aucun de ces échantillons.

Sur les diffractogrammes, on ne voit pas de différence entre les trois méthodes de séchage pour l'échantillon synthétisé à partir de Fe^{3+} . Par contre, pour les échantillons faits à partir de Fe^{2+} , on remarque plus de petites lignes de ferrihydrite à 6 lignes (voir section 6.5), donc plus de structure dans les échantillons séchés à l'air et mouillé, que dans l'échantillon lyophilisé. Ce qui est logique, puisque la lyophilisation arrête probablement toute réorganisation post-précipitation dans la structure de la ferrihydrite en retirant rapidement l'eau nécessaire à celle-ci.

En spectroscopie de Mössbauer, on voit que les paramètres ne varient pas de façon systématique entre les différents types de séchage et ces variations restent clairement à l'intérieur de la gamme de celles observées dans l'ensemble des échantillons (figure 6.8 et 6.9).

6.7. Étude du vieillissement des échantillons

En plus des mesures initiales, certains échantillons ont été mesurés une deuxième fois après quelques mois pour observer l'effet du vieillissement. On a ainsi remesuré, par spectroscopie de Mössbauer, les échantillons C9e3 (âgé de 9 mois et demi), C7e3 (âgé de 11 mois), C6e3 (âgé de 9 mois) et Bs9e3 (âgé de 10 mois). Ces échantillons étant les mêmes que lors de la première mesure, toute différence peut être attribuée à une évolution dans le temps de l'échantillon à l'air libre et à température ambiante.

Sur les spectres, les trois contrôles abiotiques semblent voir leur $\langle QS \rangle$ diminuer, leur $\langle CS \rangle$ augmenter et leur σ_{QSD} diminuer (sauf C6e3) en vieillissant (figures 6.10 et 6.11). C'est peut-être parce que, avec le temps, le matériau a pu se réorganiser vers une forme plus ordonnée. Par contre, l'échantillon biotique Bs9e3 a vu ses paramètres changer dans la direction contraire ($\langle QS \rangle$ et σ_{QSD} plus grand et $\langle CS \rangle$ plus petit en vieillissant). Dans ce cas-ci, il se peut que cela soit en partie dû au fait que la matière organique, ainsi que les anions résiduels provenant de celle-ci, empêchent la ferrihydrite de se réarranger en une forme plus ordonnée, comme c'est le cas chez les échantillons abiotiques, et continue,

en fait, à réagir avec la ferrihydrite, accentuant ainsi son désordre structural.

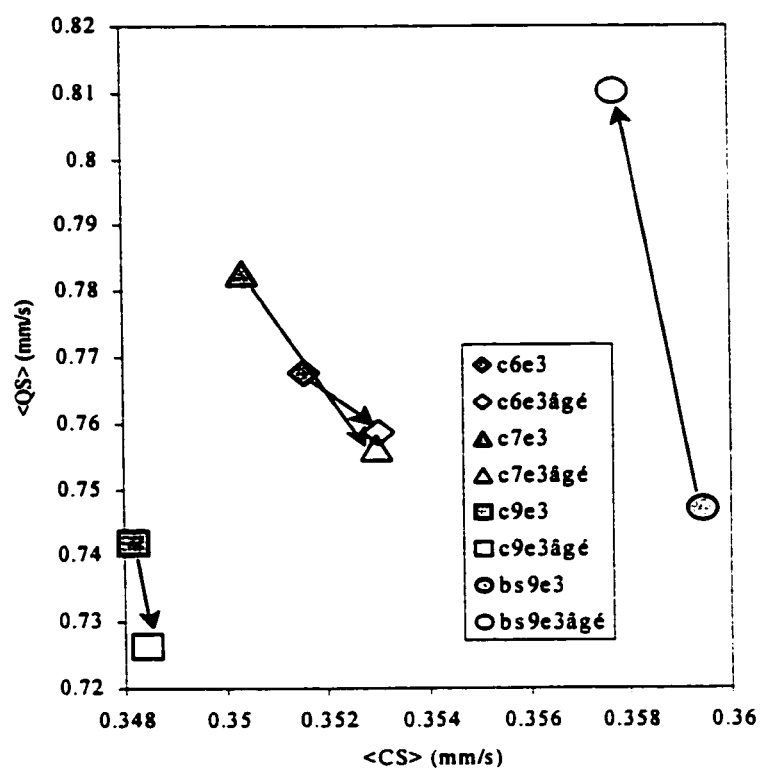


Figure 6.10: $\langle QS \rangle$ en fonction du $\langle CS \rangle$ des spectres des échantillons, montrant la transformation des échantillons jeunes (symboles pleins) en échantillons âgées (symboles vides).

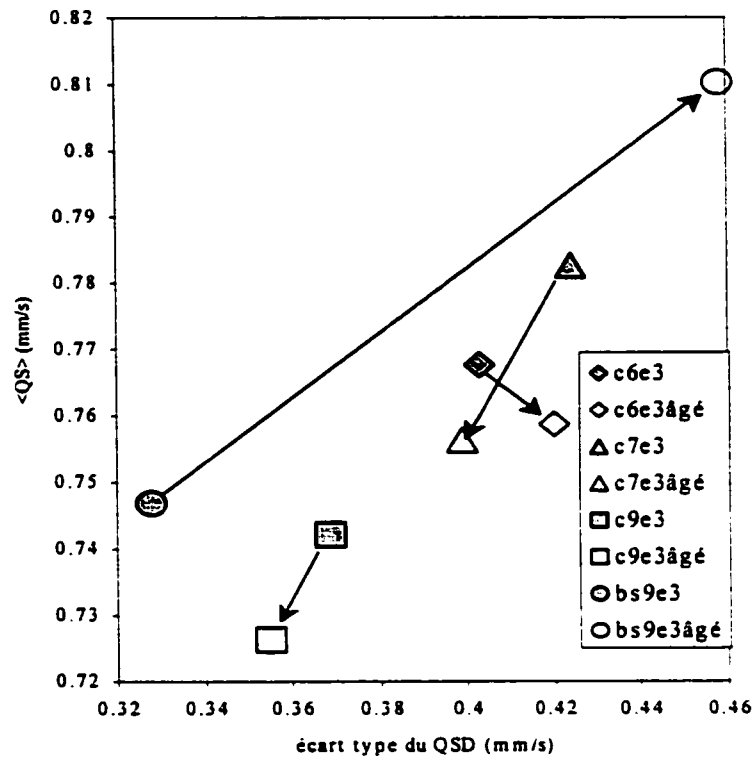


Figure 6.11: $\langle QS \rangle$ en fonction de l'écart type du QSD des spectres des échantillons, montrant la transformation des échantillons jeunes (symboles pleins) en échantillons âgés (symboles vides).

Chapitre 7. Conclusion

7.1. Résumé des découvertes principales

Ce projet apporte plusieurs informations utiles sur la ferrihydrite. La présente section reprend brièvement les principales d'entre elles.

D'abord, la revue de littérature des paramètres de Mössbauer nous a donné un aperçu crédible des plages de valeurs auxquelles on peut s'attendre pour la ferrihydrite. Ces valeurs peuvent être utilisées comme points de comparaison.

Ensuite, les comparaisons thématiques ont permis de comparer les différents échantillons de ferrihydrite synthétiques les uns aux autres en utilisant une combinaison des trois techniques de caractérisations décrites.

D'abord, on a déterminé qu'il existe des différences entre la ferrihydrite biotique et abiotique, différences visibles par microscopie électronique à transmission et, surtout, par spectroscopie de Mössbauer. Entre autres, les paramètres de Mössbauer semblent permettre une distinction sans ambiguïté entre ces deux types de ferrihydrite. On a aussi découvert, dans les échantillons biotiques à faible concentration et à des pH bas, une proportion de fer sous forme Fe^{2+} qui semble être corrélée avec le nombre de groupes fonctionnels

phosphates, ce qui appuie l'hypothèse que ces groupes forceraient le fer à adopter cet état de valence dans la ferrihydrite.

Ensuite, on a établi que les différences sur la ferrihydrite biotique, d'une espèce bactérienne à l'autre, sont plus difficiles à discerner, quoiqu'on puisse quand même voir une différence si on compare leurs $\langle QS \rangle$ et leurs σ_{QSD} .

De plus, l'effet du pH est minime, sauf sur la quantité de Fe^{2+} présent dans les échantillons biotiques, ce qui indique probablement un effet du pH sur les groupes fonctionnels phosphates plutôt qu'un effet direct sur la ferrihydrite elle-même.

Pour ce qui est de la concentration, on note que, pour les échantillons abiotiques, le $\langle QS \rangle$ et le σ_{QDS} sont plus élevés à plus forte concentration de fer. Pour les échantillons abiotiques, c'est le contraire. Il s'agit d'une autre différence entre les deux types d'échantillons.

Le choix du sel précurseur de la précipitation s'est aussi avéré un paramètre important sur le résultat final, tel que démontré par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie de Mössbauer.

La méthode de séchage ne fait pas varier significativement les paramètres de Mössbauer mais la lyophilisation produit un diffractogramme différent dans le cas de

l'échantillon synthétisé à partir du Fe^{2+} .

Enfin, le vieillissement semble affecter les échantillons abiotiques et biotiques de façon contraire. D'après les mesures de Mössbauer, en vieillissant, la ferrihydrite abiotique devient plus ordonnée et la ferrihydrite biotiques moins ordonnée.

7.2. Sujets de recherche complémentaires suggérés

Plusieurs aspects importants de l'étude de la ferrihydrite n'ont pas été couverts par cet ouvrage. Entre autres, on a utilisé de la ferrihydrite "pure", c'est-à-dire ne contenant aucun élément comme l'aluminium, le silicone, le phosphore, le carbone ou des métaux par exemple. Pourtant, on sait que, dans la nature, ces éléments, et bien d'autres, sont presque toujours associés à la ferrihydrite. Il serait intéressant de faire la même démarche de caractérisation avec des ferrihydrites contenant ces éléments (coprécipités ou sorbés) et de comparer celles-ci entre elles, et avec les échantillons "purs". On pourrait aussi observer les différences entre la coprécipitation et la sorption de ces éléments avec la ferrihydrite. Il serait aussi utile de comprendre la place et le rôle du phosphore dans la structure de la ferritine.

On sait aussi que la ferrihydrite évolue en des phases plus stables beaucoup plus rapidement qu'à température de la pièce quand elle est chauffée. Il serait intéressant d'étudier ces changements. On pourrait, par exemple comparer l'évolution dans le temps

de ferrihydrites chauffées à différentes températures.

Une autre approche serait d'étudier le vieillissement de ce minéral en milieu aqueux. Celui-ci est sans aucun doute très différent du vieillissement d'échantillons secs. Cette approche fournirait des informations sur le vieillissement tel qu'il se produit dans la nature. Dans le cadre de ce projet, le vieillissement n'était pas étudié pour simuler le vieillissement naturel mais plutôt pour déterminer à quel point les échantillons conservés en laboratoire sous une forme sèche évoluent vers d'autres formes sur une période de quelques mois.

On pourrait aussi utiliser d'autres espèces de bactéries, comme par exemple des bactéries gram-négatives, puisque celles-ci ont une paroi cellulaire différente des gram-positives et sont, elles aussi, très fréquentes dans la nature. Dans cet ordre d'idée, Châtelier *et al.*, 2000 ont caractérisé de la lépidocrocite synthétisée en présence de bactéries dont, entre autre, *Escherichia coli*. Une étude similaire impliquant de la ferrihydrite serait utile. De la matière organique inerte, qu'elle soit dissoute ou sous forme de floc, pourrait aussi être utilisée au lieu des bactéries.

Une autre approche serait littéralement d'utiliser des communautés microbiennes comprenant plusieurs espèces de façon à simuler un micro-écosystème se rapprochant des communautés complexes qu'on retrouve dans la nature. De plus, ces micro-organismes pourraient être récoltés directement dans les milieux naturels qu'on désire simuler, puis

cultivés en laboratoire, dans des conditions environnementales (température, pH, agitation de l'eau, concentration d'oxygène, concentration de nutriments, éclairage, etc.) s'approchant des conditions naturelles. Dans ce cas, on aurait un moins bon contrôle sur les espèces présentes mais on se rapprocherait davantage d'une situation naturelle réelle.

Il existe aussi une multitude d'autres techniques de caractérisation qui pourraient fournir des informations complémentaires. On pourrait, par exemple, faire de la microscopie électronique à transmission à haute résolution, ce qui permettrait de distinguer clairement sur les images la forme et les dimensions des domaines cristallins et de comparer celles-ci à la grosseur des particules. On pourrait aussi faire de la diffraction électronique à faisceau canalisé ("channeled beam electron diffraction"), pour déceler s'il existe des différences minéralogiques ou structurales d'une particule à l'autre. On pourrait également faire de la spectroscopie infra rouge et de la spectroscopie de Raman, pour obtenir une empreinte digitale comparable entre chaque échantillon et obtenir des informations sur les liaisons chimiques dans la structure. On pourrait aussi faire des analyses thermogravimétriques pour étudier la transformation, induite par le chauffage, en une phase plus ordonnée. On pourrait également utiliser la chromatographie en phase gazeuse pour connaître la concentration exacte de chaque type d'atome. Des mesures préliminaires, mais prometteuses, de spectroscopie de Mössbauer à basse température ont été faites par l'auteur sur les échantillons. Cette voie pourrait être exploitée davantage. En bref, chacune de ces méthodes pourrait nous apporter des informations qui amélioreraient notre compréhension du minéral.

Références

1. Mössbauer Effect Data Index, covering the 1971 literature. N. Y.: Plenum publishing corp.; 1972; John G., Stevens and Virginia E., Stevens.
2. Arshed, M.; Butt, N. M.; Siddique, M., et Anwar-Ul Islam, M. New behaviour of ferrihydrite. Magnetic ordering studies using the Mössbauer effect. *Physica Status Solidi*. 1993; 137:K33-K35.
3. Au-Yeung, S. C. F.; Dénès, G.; Greedan, J. E.; Eaton, D. R., et Birchall, T. A novel synthetic route to "iron trihydroxide, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ": Characterization and magnetic properties. *Inorganic Chemistry*. 1984; 23:1513-1517.
4. Beveridge T. J. Metal ions and bacteria. Beveridge, T. J. et Doyle, J., eds. Metal ions and bacteria. Wiley-Interscience publication ed. John Wiley and sons, inc.; 1989; pp. 1-30.
5. Bhattacharya, A. K.; Hartridge, K. K.; Mallick, K. K.; Majumdar, C. K.; Das, D., et Chintalapudi, S. N. An X-ray diffraction and Mössbauer study of nano-crystalline Fe_2O_3 - Cr_2O_3 solid solutions. *Journal of Materials Science*. 1997; 32:557-560.
6. Brady, G. W.; Kurkjian, C. R.; Lyden, E. F. X.; Robin, M. B.; Saltman, P.; Spiro, T., et Terzis, A. The structure of an iron core analog of ferritin. *Biochemistry*. 1968; 7:2185-2192.

7. Cardile, C. M. Tetrahedral Fe^{3+} in ferrihydrite: ^{57}Fe Mossbauer spectroscopic evidence. *Clays and Clay Minerals*. 1988; 36:537-539.
8. Carlson, L. et Schwertmann, U. Iron and manganese oxides in Finnish groundwater treatment plants. *Water Research*. 1987; 21:165-170.
9. Châtelier, X.; Fortin, D.; West, M.; Leppard, G. G., et Ferris, G. F. Characterization of biogenic Fe-oxides synthesized in the presence of *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli* and abiotic Fe-oxide formed under similar chemical and physical conditions. *European Journal of Mineralogy* (Special Edition, Under Press). 2000.
10. Cheng, H. S.; Su, K. P., et Hsieh, C. F. Mössbauer studies of iron oxides in red soils from Tsing Hua campus and Dong Ing island. *J. Chin. Chem. Soc.* 1987; 34:79-80.
11. Childs, C. W. Ferrihydrite: A review of structure, properties and occurrence in relation to soils. *Z. Pflanzenernähr Bodenk.* 1992; 155:441-448.
12. Childs, C. W. et Johnston, J. H. Mössbauer spectra of proto-ferrihydrite at 77 K and 295 K, and a reappraisal of the possible presence of akaganeite in New Zealand soils. *Aust. J. Soil Res.* 1980; 18:245-250.
13. Childs, C. W.; Kanasaki, N., et Yoshinaga, N. Effect of heating in air on Si- and Ge-containing ferrihydrites. *Clay Science*. 1993; 9:65-80.

14. Chukhrov, F. V. On mineralogical and geochemical criteria in the genesis of red beds. *Chemical Geology*. 1973; 12:67-75.
15. Chukrov, F. V.; Zvyagin B. B.; Ermilova, L. P., et Gorshkov, A. I. New data on iron oxides in the weathering zone, Serratos, J. M., ed. *Proceedings of the 1972 International Clay Conference; Madrid. Division of Ciencias C. S. I. C.*; 1973b.
16. Chukhrov, F. V.; Zvyagin, B. B.; Gorshkov, A. I.; Ermilova, L. P., et Rudnitskaya, E. S. Towe-Bradley phase as a product of ore supergene alteration. *Izvest. Akad. Nauk. SSSR (Ser. Geol.)*. 1971; (1):3-13.
17. Chukhrov, F. V.; Zvyagin, B. B.; Gorshkov, A. I.; Ermilova, L. P., et Balashova, V. V. Ferrihydrite. *International Geology Review*. 1973a; 16:1131-1143.
18. Coey, J. M. D. et Readman, P. W. Characterization and magnetic properties of natural ferric gel. *Earth and Planetary Science Letters*. 1973; 21:45-51.
19. Coleman, A. W. Enhanced detection of bacteria in natural environments by fluorochrome staining of DNA. *Limnology and Oceanography*. 1980; 25(5):948-951.
20. Cornell, R. M. et Schwertmann, U. The iron oxides - Structure, properties, reactions, occurrence and uses. Weinheim: VCH; 1996. 573 pages .
21. Daughney, C. J. et Fein, J. B. The effect of ionic strength on the adsorption of H^+ , Cd

- $^{2+}$, Pb^{2+} , and Cu^{2+} by *Bacillus subtilis* and *Bacillus licheniformis*: a surface complexation model. Journal of Colloid and Interface Science. 1998; 198:53-77.
22. Daughney, C. J.; Fein, J. B., et Yee, N. A comparison of the thermodynamics of metal adsorption onto two common bacteria. Chemical Geology. 1998; 144:161-176.
23. Doyle, R. J. How cell walls of gram-positive bacteria interact with metal ions. Beveridge, T. J. and Doyle, R. J., eds. Metal ions and bacteria. Wiley-Interscience publication, John Wiley and sons, inc.; 1989; pp. 275-293.
24. Dzombak, D. A. et Morel, F. M. M. Surface complexation modeling, hydrous ferric oxide.: Wiley-Interscience publication, John Wiley and sons, inc.; 1990; 393 pages
25. Eggleton, R. A. et Fitzpatrick, R. W. New data and a revised structural model for ferrihydrite. Clays and Clay Minerals. 1988; 36:111-124.
26. Fein, J. B.; Daughney, C. J.; Yee, N., et Davis, T. A. A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces. Geochimica Et Cosmochimica Acta. 1997; 61:3319-3328.
27. Fleischer, M.; Chao, G. Y., et Kato, A. New mineral names (Ferrihydrite). American Mineralogist. 1975; 60:485-489.

28. Fortin, D. et Ferris, F. G. Precipitation of iron, silica, and sulfate on bacterial cell surfaces. *Geomicrobiology*. 1998; 15:309-324.
29. Fortin, D.; Ferris, F. G., et Beveridge, T. J. Surface-mediated mineral development by bacteria. Banfield, J. F. and Nealson, K. H., editors. *Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals*. Mineralogical Society of America (MSA); 1997; pp. 161-180.
30. Fortin, D.; Leppard, G. G., et Tessier, A. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 1993; 57:4391-4404.
31. Ganguly, B.; Huggins, F. E.; Feng, Z., et Huffman, G. P. Anomalous recoilless fraction of 30 Å-diameter FeOOH particles. *Physical Review B*. 1994; 49:3036-3042.
32. Goodman, B. A.; Berrow, M. L., et Russell, J. D. Transformation of poorly-crystalline oxides during boiling with NaOH to concentrate iron oxides from soils. *Journal of Soil Science*. 1988; 39:87-98.
33. Henmi, T.; Wells, N.; Childs, C. W., et Parfitt, R. L. Poorly-ordered iron-rich precipitates from springs and streams on andesitic volcanoes. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 1980; 44:365-372.
34. Jackson, T. A. et Keller, W. D. A comparative study of the role of lichens and "inorganic" processes in the chemical weathering of recent hawaiian lava flows. *American Journal of Science*. 1970a; 269:446-466.

35. ---. Evidence for biogenic synthesis of an unusual ferric oxide mineral during alteration of basalt by a tropical lichen. *Nature*. 1970b; 227(5257):522-523.
36. Jambor, J. L. et Dutrizac, J. E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews*. 1998; 98:2549-2585.
37. Janney, D. E.; Cowley, J. M., et Buseck, P. R. Structure of synthetic 2-line ferrihydrite by electron nanodiffraction. *American Mineralogist*. 2000b; 85:1180-1187.
38. ---. Structure of synthetic 6-line ferrihydrite by electron nanodiffraction. *American Mineralogist*. 2001; 85:327-335.
39. ---. Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*. 2000a; 48:111-119.
40. Johnston, J. H. et Lewis, D. G. A detailed study of the transformation of ferrihydrite to hematite in an aqueous medium at 92°C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 1983; 47:1823-1831.
41. ---. A study of the initially-formed hydrolysis species and intermediate polymers and their role in determining the product iron oxides formed in the weathering of iron. Long, G. J. and Stevens, J. G., editors. *Symposium on industrial applications of the Mössbauer effect; Hawaii*. New York: Plenum Press; 1986: 565-583.

42. Kauffman, K. et Hazel, F. Mössbauer spectroscopy of aged ferric oxide gels. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1975; 51:422-426.
43. Klein, C. et Hulbut, Jr. C. S. *Manual of mineralogy*. 21 ed. USA: Wiley & Sons; 1993. 681 pages.
44. Lagarec, K. et Rancourt, D. G. Recoil, Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows, version 1,0 (user's manual). Ottawa: University of Ottawa; 1998; 40 pages.
45. Loseva, G. V. et Murashko, N. V. Use of Mössbauer spectroscopy to investigate formation of hematite from amorphous iron hydroxide. *Neorganicheskie Materialy*. 1973; 9(8):1301-1302.
46. Lowenstam, H. A. Minerals formed by organisms. *Science*. 1981; 211:1126-1131.
47. Madsen, M. B.; Morup, S., et Koch, C. J. W. Magnetic properties of ferrihydrite . *Hyperfine Interactions*. 1986; 27:329-332.
48. Manceau, A.; Combes, J.-M., et Calas, G. New data and a revised structural model for ferrihydrite: comment. *Clays and Clay Minerals*. 1990; 38:331-334.
49. Manning, P. G.; Lum, K. R., et Birchall, T. Forms of iron, phosphorus and trace-metal ions in a layered sediment core from Lake Ontario. *Canadian Mineralogist*. 1983; 21:121-128.
50. Manning, P. G.; Lum, K. R.; Wong, H. K. T., et Birchall, T. Origin and age of the

- ferrihydrite layer in Lake Ontario sediments. *Canadian Mineralogist*. 1985; 23:103-110.
51. Mathalone, Z.; Ron, M., et Biran, A. Magnetic ordering in iron gel. *Solid State Communications*. 1970; 8:333-336.
52. Mizota, M. et Maeda, Y. Magnetite in the radular teeth of chitons. *Hyperfine Interactions*. 1986; 29:1423-1426.
53. Morel, F. M. M. et Hering, J. G. *Principles and applications of aquatic chemistry*. New York: John Wiley and sons; 1993. 588 pages .
54. Murad, E. The Mössbauer spectrum of "well"-crystallized ferrihydrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1988; 74:153-157.
55. Murad, E.; Bowen, L. H.; Long, G. L., et Quin, T. G. The influence of crystallinity on magnetic ordering in natural ferrihydrites. *Clay Minerals*. 1988; 23:161-173.
56. Murad, E. et Schwertmann, U. The characterization of poorly crystalline Si-containing natural iron oxides by Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*. 1988; 41:835-838.
57. Norrish, K. et Taylor, R. M. The isomorphic replacement of iron by aluminum in soil goethites. *Journal of Soil Science*. 1961; 12:294-306.
58. Quin, T. G.; Long, G. L.; Benson, C. G.; Mann, S., et Williams, R. J. P. Influence of silicon and phosphorus on structural and magnetic properties of synthetic

- goethite and related oxides. *Clays and Clay Minerals*. 1988; 36:165-175.
59. Rancourt, D. G. Mössbauer spectroscopy in clay science. *Hyperfine Interactions*. 1998; 117:3-38.
60. ---. Mössbauer spectroscopy of minerals. I. Inadequacy of lorentzian-line doublets in fitting spectra arising from quadrupole splitting distributions. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1994; 21:244-249.
61. Rancourt, D. G.; Ferris, F. G., et Fortin, D. Sorbed iron to the cell wall of bacillus subtilis characterized by Mössbauer spectroscopy: evidence for bioreduction. ISEB XIV: International Symposium on Environmental Biogeochemistry, Program and Abstract; Huntsville, Ontario, Canada. 1999.
62. Rancourt, D. G.; Fortin, D.; Pichler, T.; Thibault, P.-J.; Lamarche, G.; Morris, R. V., et Mercier, P. H. J. Mineralogy of a natural As-rich hydrous ferric oxide coprecipitate formed by mixing of hydrothermal fluid and seawater: Implications regarding surface complexation and colour banding in ferrihydrite deposits. *American Mineralogist*. 2001; 86:1-18.
63. Rancourt, D. G. et Ping, J. Y. Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (NIMB)*. 1991; 58:85-97.
64. Rancourt, D. G. et Thibault, P.-J. Resolution and quantification of Fe sorbed to bacterial cell wall, biogenic ferrihydrite, and abiotic ferrihydrite by cryogenic

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. 6th ICOBTE: International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Conference Program; Guelph. Ontario, Canada. 2001.

65. Randall, S. R.; Sherman, D. M.; Ragnarsdottir, K. V., et Collins, C. R. The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 1999; 63(19/20):2971-2987.
66. Rea, B. A.; Davis, J. A., et Waychunas, G. A. Studies of the reactivity of the ferrihydrite surface by iron isotopic exchange and Mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*. 1994; 42:23-34.
67. Regnault, J.-P. *Microbiologie générale*. Montréal, Canada; 1990; 859 pages. (Décarie).
68. Rossiter, M. J. et Hodgson, A. E. M. A Mössbauer study of ferric oxy-hydroxide. *J. Inorganic Nucl. Chem*. 1965; 27:63-71.
69. Saraswat, I. P.; Vajpei, A. C., et Garg, V. K. Mössbauer resonance study of brown ferric oxyhydroxide gel. *Indian Journal of Chemistry, Section A*. 1977; 15:493-494.
70. Saraswat, I. P.; Vajpei, A. C.; Garg, V. K.; Sharma, V. K., et Prakash, N. Characterization and thermal transformation of ferric oxide hydrate gel. *Journal of the Colloidal Interface Science*. 1980; 73:373-380.

71. Schwertmann, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. Stucki, J. W.; Goodman, B. A., and Schwertmann, U., editors. Iron in soils and clay minerals. Reidel, D., Dordrecht; 1988; pp. 267-308.
72. ---. Relations between iron oxides, soil color, and soil formation. Bigham, J. M. and Ciolkosz, E. J., eds. Soil color. Madison: Soil Science Society of America, special publication; 1993.
73. Schwertmann, U. et Cornell, R. M. Iron oxides in the laboratory - Preparation and characterization. Dyllick-Brenzinger, C., editor. VCH Publications; 1991. 137 pages.
74. Schwertmann, U.; Friedl, J.; Stanjek, H., et Schulze, D. G. The effect of Al on Fe oxides. XIX. Formation of Al-substituted hematite from ferrihydrite at 25°C and pH 4 to 7. Clays and Clay Minerals. 2000; 48:159-172.
75. Schwertmann, U. et Murad, E. The nature of an iron oxide-organic iron association in a peaty environment. Clay Minerals. 1988; 23:291-299.
76. Towe, K. M. et Bradley, W. F. Mineralogical constitution of colloidal "hydrous ferric oxides". Journal of Colloid and Interface Science. 1967; 24:384-392.
77. Van Der Giessen, A. A. Magnetic properties of ultra-fine iron (III) oxide-hydrate particles prepared from iron (III) oxide-hydrate gels. J. Phys. Chem. Solids. 1967; 28:343-346.

78. ---. The structure of iron (III) oxide-hydrate gels. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 1966; 28:2155-2159.
79. Walter, M. R. Archean stromatolites: evidence of the Earth's earliest benthos. *Earth's earliest biosphere: its origin and evolution*. Princeton, N. J.: Princeton University Press; 1983; pp. 214-239.
80. Waychunas, G. A.; Davis, J. A., et Fuller, C. C. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 1993; 57:2251-2269.
81. Webb, J. et St-Pierre, T. G. The use and potential of Mössbauer spectroscopy in studies of biological mineralization. Long, G. J. and Grandjean, F. *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*. Plenum publishing corporation: 1989; pp. 417-444.
82. Winnik, F. M.; Morneau, A.; Mika, A. M.; Childs, R. F.; Roig, A.; Molins, E., et Ziolo, R. F. Polyacrylic acid pore-filled microporous membranes and their use in membrane-mediated synthesis of nanocrystalline ferrihydrite. *Canadian J. Chem*. 1998; 76:10-17.

Annexe A.1. Liste annotée des échantillons utilisés dans la revue de littérature (chapitre 4).

Cette liste présente tous les échantillons utilisés dans la revue de littérature sur les paramètres de Mössbauer dans la littérature (chapitre 4), classée en ordre alphabétique des auteurs des articles. On a aussi indiqué pour chaque échantillon s'il a été accepté ou rejeté en tant que ferrihydrite pure. Elle suit le format suivant:

Auteur, date

- “nom de l'échantillon dans l'article”

Description et commentaires, **accepté ou rejeté**: raison de l'acceptation ou du refus en tant que ferrihydrite. (Code de l'échantillon si accepté) <QS> et <CS> si accepté (donné en mm/s)

Arshed et al., 1993

- “Ferrihydrite”

Ferrihydrite dans de la rouille de feuilles de SS-304 (acier inoxydable) exposées à l'eau de mer, <QS> fourni mais aucun <CS> donné, **partiellement accepté** (pour les histogrammes basés sur le <QS> seulement). (As) <QS>: 0,734

Bhattacharya, et al., 1997

- “x=0”

Échantillon de gel séché, composition: Fe_2O_3 , chauffé au four à 105°C , **rejeté**: ce n’est pas de la ferrihydrite.

- “x=0.67”

Échantillon de gel séché, composition: $\text{Fe}_{1.33}\text{Cr}_{0.67}\text{O}_3$, chauffé au four à 105°C , **rejeté**: ce n’est pas de la ferrihydrite.

- “x=1”

Échantillon de gel séché, composition: FeCrO_3 , chauffé au four à 105°C , **rejeté**: ce n’est pas de la ferrihydrite.

Brady et al., 1968

- “Iron core polymer”

Polymère synthétique ressemblant à de la ferritine, **rejeté**: ce n’est pas de la ferrihydrite.

Cardile, 1988

- “VI-Fe³⁺ model”

Ferrihydrite à 6 lignes, aucune confirmation par diffraction X, **accepté**. (Ca)

<CS>: 0,3456, <QS>: 0,6913

Cheng et al., 1987

- “Dong Ing soil”

Nommé “Ferrihydrite”, article très court avec presque aucun détail sur les méthodes d’analyse, confirmation aux rayons X (non montrée) mais ils admettent qu’il y avait beaucoup d’impuretés, **rejeté**: modélisation douteuse des spectres et mauvaise qualité de ceux-ci (très bruités).

Childs et Johnston, 1980

- “PF295”

Proto-ferrihydrite synthétique, confirmation par diffraction X (2 lignes, non montrée), **accepté**. (Ci1) <CS>: 0,3358, <QS>: 0,663

- “ADF295”

Proto-ferrihydrite synthétique avec des impuretés d’aluminium, confirmation par diffraction X (2 lignes, non montrée), **accepté**. (Ci2) <CS>: 0,31, <QS>: 0,667

Coey et Readman, 1973

- “296K measurement”

Précipité de gel ferrique amorphe naturel, bonne analyse chimique, confirmation par diffraction X et par ED (non montrés), **accepté**. (Co) <CS>: 0,348, <QS>: 0,72

Ganguly et al., 1994

- “pressed sample”

Catalyseur synthétique d’oxyde de fer (appelé NanoCat) pressé, composition

prédominante: FeOOH, méthode de synthèse inhabituelle (sans eau!), **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite.

- "sample in carnuba wax"

Catalyseur synthétique d'oxyde de fer (appelé NanoCat) dans de la cire de carnuba, composition prédominante: FeOOH, méthode de synthèse inhabituelle (sans eau!), **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite.

Henmi et al., 1980

- "PC863"

Dépôt naturel de tourbière sous forme de gel ocre (ferrihydrite à 2 lignes) d'une source qui alimente la rivière Waiwhakaiho sur le Mt Egmont en Nouvelle-Zélande, confirmation par diffraction X, par spectroscopie d'absorption IR, par analyse de gravité spécifique, par DTA, par TEM et par analyse chimique, modélisation du spectre avec 2 doublets Lorentziens, **accepté**. (He1) <CS>: 0,3668, <QS>: 0,804

- "PC538/6"

Dépôt naturel de tourbière sous forme de gel ocre (ferrihydrite à 2 lignes) d'une source qui alimente le ruisseau Mangawheroiti sur le Mt Egmont en Nouvelle-Zélande, confirmation par diffraction X, par spectroscopie d'absorption IR, par analyse de gravité spécifique, par DTA, par TEM et par analyse chimique, modélisation du spectre avec 2 doublets Lorentziens, **accepté**. (He2) <CS>: 0,36, <QS>: 0,7668

Johnston et Lewis, 1983

- “10 min.”

Ferrihydrite à 6 lignes, âgée de 10 min. En solution, confirmation par diffraction X et par TEM, **accepté**. (Je1) <CS>: 0,3583, <QS>: 0,6799

- “30 min.”

Ferrihydrite à 6 lignes (ou plus), âgée de 30 min. En solution, confirmation par diffraction X et par TEM, **accepté**. (Je2) <CS>: 0,3498, <QS>: 0,6734

Johnston et Lewis, 1986

- “P+G, >300k”

Mélange de polymère et de goethite, masse moléculaire >300 000, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite.

- “Micro. Goethite”

Goethite microcristalline, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite.

- “T=93-96, P”

Produit d'hydrolyse, âgé de 93-96 h, polymère, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite.

Johnston et Logan, 1979

- “beta-FeOOH”

beta-FeOOH, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite.

Kauffman et Hazel, 1975

- “(échantillon sans nom)”

Gel synthétique d’oxyde de fer amorphe, QS plutôt bas mais probablement de la ferrihydrite, **accepté**. (Ka) $\langle CS \rangle$: 0,37, $\langle QS \rangle$: 0,6

Loseva et Murashko, 1973

- “(échantillon sans nom)”

Gel synthétique d’oxyde de fer amorphe, confirmation par diffraction X (patron montrant 2 lignes), probablement de la ferrihydrite, **accepté**. (Lo) $\langle CS \rangle$: 0.32. $\langle QS \rangle$: 0,62

Madsen et al., 1986

- “(échantillon sans nom)”

Ferrihydrite à 4 lignes synthétique, confirmation par TEM (particules de 5nm) et par diffraction X (non montré), **accepté**. (Ma) $\langle CS \rangle$: 0,34, $\langle QS \rangle$: 0,62

Mathalone et Ron, 1970

- “at 300K”

Échantillon synthétique de gel d’oxyde de fer amorphe, séché au four à 95°C, confirmation par diffraction X (non montrée, semble leur avoir donné très peu d’information) formule déduite à partir de la spectroscopie de Mössbauer: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, **rejeté**: pas de la ferrihydrite.

Mizota et Maeda, 1986

- “unmatured, row 1 and 2”

Naturel, dents de chiton non mature des rangées 1 et 2, même composition chimique que la ferrihydrite, confirmation par diffraction X (non montrée).

Contient probablement une composante organique, **accepté**. (Mi1) <CS>: 0,31, <QS>: 0,64

- “Ferritin”

Ferritine synthétique, peu d’information donnée sur cet échantillon, **rejeté**: pas de la ferrihydrite.

- “Ferrihydrite”

Ferrihydrite synthétique, peu d’information donnée sur cet échantillon, aucune confirmation par diffraction X, **accepté**: malgré le peu d’information fournie, aucune raison valable de penser que les auteurs soient dans le tort. (Mi3) <CS>: 0,31, <QS>: 0,66

- “Lepidocrocite”

Lépidocrocite synthétique, peu d’information fournie, **rejeté**: pas de la ferrihydrite.

Murad, 1988

- “Z500a, 2 doublets fit”

Matériau synthétique, considéré comme étant de la ferrihydrite à 6 lignes dans l’article mais plus probablement de la schwertmannite (communications

personnelles avec l'auteur basées sur des données non publiées), confirmation par diffraction X (mais le patron de diffraction de la schwertmannite est très similaire à celui de la ferrihydrite), **rejeté**: probablement pas de la ferrihydrite.

Murad et Schwertmann, 1988

- "Soil sample"

Terre brune naturelle d'origine volcanique et riche en fer provenant de l'Île Marion, un volcan actif, probablement de la ferrihydrite, faiblement cristallisé, confirmation par diffraction X différentielle. L'absorption infra rouge indique qu'il s'agit de ferrihydrite contenant de la silice. L'aluminium et le silicium ont été extrait avant l'analyse de Mössbauer, **accepté**: probablement de la ferrihydrite. (Ms) <CS>: 0,355, <QS>: 0,7

Murad et al., 1988

- "LC31"

Ferrihydrite naturelle à 6 lignes formée par l'eau sortant d'une fissure dans une mine de sulfures en Finlande, confirmation par diffraction X, par dissolution chimique sélective et par spectroscopie IR, **accepté**. (Ma1) <CS>: 0,3502, <QS>: 0,746

- "N163"

Ferrihydrite à 6 lignes naturelle déposée dans un fossé de drainage en Allemagne du Nord, confirmation par diffraction X, par dissolution chimique sélective et par

spectroscopie IR, **accepté**. (Ma2) <CS>: 0,3515, <QS>: 0,7749

- "LC2"

Ferrihydrite naturelle, très peu cristallisée (2 lignes) précipitée dans de l'eau souterraine ferrugineuse sortant de terre sur une pente, en Finlande, confirmation par diffraction X, par dissolution chimique sélective et par spectroscopie IR, **accepté**. (Ma3) <CS>: 0,3510, <QS>: 0,8635

Quin et al., 1988

- "2"

Produit composite synthétique contenant du Si, confirmation par diffraction des électrons, par diffraction X et par TEM, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: pas de la ferrihydrite.

- "3"

Produit composite synthétique contenant du Si (25% ferrihydrite), confirmation par diffraction des électrons, par TEM et par diffraction X, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite pure

- "4"

Produit composite synthétique contenant du Si (10% goethite), confirmation par diffraction des électrons, par TEM et par diffraction X, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite pure.

- "5"

Produit composite synthétique contenant du Si (15% ferrihydrite), confirmation

par diffraction des électrons, par TEM et par diffraction X, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite pure.

- "6"

Produit composite synthétique contenant du Si (20% goethite, 30% ferrihydrite), confirmation par diffraction des électrons, par TEM et par diffraction X, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite pure.

- "7"

Produit composite synthétique contenant du Si (55% ferrihydrite), confirmation par diffraction des électrons, par TEM et par diffraction X, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite pure.

- "8"

Produit composite synthétique contenant du Si (5% goethite, 25% ferrihydrite), confirmation par diffraction des électrons, par TEM et par diffraction X, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite pure.

- "10"

Produit composite synthétique contenant du P (80% goethite, 20% ferrihydrite), confirmation par diffraction des électrons, par TEM et par diffraction X, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite pure.

- "11"

Produit composite synthétique contenant du P (35% goethite, 25% ferrihydrite), confirmation par diffraction des électrons, par TEM et par diffraction X, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite pure.

- “12”

Produit composite synthétique contenant du P (10% goethite, 25% ferrihydrite). confirmation par diffraction des électrons, par TEM et par diffraction X, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite pure.

- “13”

Produit composite synthétique contenant du P (10% goethite, 25% ferrihydrite), confirmation par diffraction des électrons, par TEM et par diffraction X, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite pure.

- “14”

Produit composite synthétique contenant du P (15% ferrihydrite), confirmation par diffraction des électrons, par TEM et par diffraction X, peu d'information fournie dans l'article, **rejeté**: ce n'est pas de la ferrihydrite pure.

Rancourt et al., 2001

- “V2A”

Arséno-ferrihydrite naturelle provenant de la sortie d'une source hydrothermale sous-marine peu profonde près de la Papouasie-Nouvelle Guinée, brun rougeâtre. relativement dur, récolté à un endroit en contact direct avec l'eau de mer. **rejeté**: pas de la ferrihydrite.

- “V2B”

Arséno-ferrihydrite naturelle provenant de la sortie d'une source hydrothermale sous-marine peu profonde près de la Papouasie-Nouvelle Guinée, jaune-brun.

relativement mou, récolté entre le corail et l'échantillon V2A, **rejeté**: pas de la ferrihydrite.

- "FV1"

Arséno-ferrihydrite naturelle massive, brun foncé à orange foncé, dur, contient des impuretés, **rejeté**: pas de la ferrihydrite.

- "97R"

Arséno-ferrihydrite naturelle, rouge-brun, très mou, récolté en contact direct avec l'eau de mer, **rejeté**: pas de la ferrihydrite.

- "97Y"

Arséno-ferrihydrite naturelle, jaune-brun, très mou, récolté entre le corail et l'échantillon 97R, **rejeté**: pas de la ferrihydrite.

Rea et al., 1994

- "MF8"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique préparé avec une abondance naturelle d'isotope de Fe, ensuite échangée 3 fois pendant 24 h avec du $^{56}\text{FeCl}$ (^{57}Fe dans des sites non-labiles), aucune confirmation par diffraction X, **accepté**: le signal devrait ressembler au signal de la plupart des ferrihydrites "normales". (Re1)
<CS>: 0,3242, <QS>: 0,6931

- "MF7"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique préparé avec une abondance naturelle d'isotope de Fe à travers toute la structure Ferrihydrite à 2 lignes synthétique

préparée avec une abondance naturelle d'isotope de Fe (^{57}Fe dans les sites "bulk"), aucune confirmation par diffraction X, **accepté**: ferrihydrite pure. (Re2)
<CS>: 0,3673, <QS>: 0,7134

- "MF10b"

^{56}Fe -ferrihydrite à 2 lignes synthétique échangée pendant 24 h avec du ^{57}Fe , ensuite 72 h avec du Na_2HAsO_4 , aucune confirmation par diffraction X, **rejeté**: présence d'arsenic dans la synthèse.

- "MF10a"

^{56}Fe -ferrihydrite à 2 lignes synthétique échangée pendant 24 h avec du ^{57}Fe , ensuite 20 min avec du Na_2HAsO_4 , aucune confirmation par diffraction X, **rejeté**: présence d'arsenic dans la synthèse.

- "MF9"

^{56}Fe -ferrihydrite à 2 lignes synthétique contenant de l'arsénate adsorbé échangé pendant 24 h avec du $^{57}\text{FeCl}_3$, aucune confirmation par diffraction X, **rejeté**: présence d'arsenic dans la synthèse.

- "MF5"

^{56}Fe -ferrihydrite à 2 lignes synthétique échangée pendant 24 h avec du $^{57}\text{FeCl}_3$ (Fe dans les sites labiles), aucune confirmation par diffraction X, **rejeté**: le spectre ne représente que les sites labiles, non représentatif de la ferrihydrite.

- "MF6"

^{56}Fe -ferrihydrite à 2 lignes synthétique échangée pendant 20 min avec du $^{57}\text{FeCl}_3$ (Fe dans les sites labiles plus réactifs), aucune confirmation par diffraction X,

rejeté: sites labiles seulement, non représentatif de la ferrihydrite.

Rossiter et Hodgson, 1965

- “gamma-FeOOH”

Échantillon naturel de gamma-FeOOH, **rejeté:** pas de la ferrihydrite.

Saraswat et al., 1977

- “60°C”

Gel synthétique d’oxyhydroxyde ferrique brun chauffé à 60°C, aucune confirmation par diffraction X, **rejeté:** suite au chauffage, probablement plus de la ferrihydrite.

- “100°C”

Gel synthétique d’oxyhydroxyde ferrique brun chauffé à 100°C, aucune confirmation par diffraction X, **rejeté:** suite au chauffage, probablement plus de la ferrihydrite.

- “200°C”

Gel synthétique d’oxyhydroxyde ferrique brun chauffé à 200°C, aucune confirmation par diffraction X, **rejeté:** ce n’est certainement pas de la ferrihydrite.

- “250°C”

Gel synthétique d’oxyhydroxyde ferrique brun chauffé à 250°C, aucune confirmation par diffraction X, **rejeté:** ce n’est certainement pas de la

ferrihydrite.

- “270°C”

Gel synthétique d’oxyhydroxyde ferrique brun chauffé à 270°C, aucune confirmation par diffraction X, **rejeté**: ce n’est certainement pas de la ferrihydrite.

- “290°C”

Gel synthétique d’oxyhydroxyde ferrique brun chauffé à 290°C, aucune confirmation par diffraction X, **rejeté**: ce n’est certainement pas de la ferrihydrite.

- “375°C”

Gel synthétique d’oxyhydroxyde ferrique brun chauffé à 375°C, aucune confirmation par diffraction X, **rejeté**: ce n’est certainement pas de la ferrihydrite.

- “600°C”

Gel synthétique d’oxyhydroxyde ferrique brun chauffé à 600°C, aucune confirmation par diffraction X, **rejeté**: ce n’est certainement pas de la ferrihydrite.

- “875°C”

Gel synthétique d’oxyhydroxyde ferrique brun chauffé à 875°C, aucune confirmation par diffraction X, **rejeté**: ce n’est certainement pas de la ferrihydrite.

Schwertmann et Murad, 1988

- “untreated sample”

Ferrihydrite à 2 lignes non traitée provenant d'un fossé drainant une tourbière dans les Montagnes Harz, en Allemagne, confirmation par diffraction X, par TEM et par absorption atomique, **partiellement accepté**: $\langle QS \rangle$ donné seulement, pas le $\langle CS \rangle$. (Sc1) $\langle QS \rangle$: 0,793

- “pyrophosphate extract”

Ferrihydrite à 2 lignes extraite au pyrophosphate et provenant d'un fossé drainant une tourbière dans les Montagnes Harz, en Allemagne, confirmation par diffraction X, par TEM et par absorption atomique, **partiellement accepté**: $\langle QS \rangle$ donné seulement, pas le $\langle CS \rangle$. (Sc2) $\langle QS \rangle$: 0,732

Shinjo, 1966

- “fine-grain alpha-FeOOH”

FeOOH naturel à grains fins, **rejeté**: pas de la ferrihydrite.

Thibault, 2001 (la présente thèse)

- “C9,e-3”

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, contrôle abiotique, pH 9, concentration de Fe de $10^{-3}M$, confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th1) $\langle CS \rangle$: 0,3480, $\langle QS \rangle$: 0,7190

- “B19,e-3”

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, précipitée en présence de *Bacillus licheniformis*, pH 9, concentration de Fe de 10^{-3} M, confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th2) <CS>: 0,3594, <QS>: 0,7239

- “Bs9,e-3”

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, précipitée en présence de *Bacillus subtilis*. pH 9, concentration de Fe de 10^{-3} M, confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th3) <CS>: 0,3587, <QS>: 0,7427

- “Bs9,e-4”

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, précipité en présence de *Bacillus subtilis*, pH 9, concentration de Fe de 10^{-4} M, confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th4) <CS>: 0,3604, <QS>: 0,7705

- “C8,e-3”

Mélange de lépidocrocite/goethite, contrôle abiotique, pH 8, concentration de Fe de 10^{-3} M, confirmation par diffraction X, **rejeté**: pas de la ferrihydrite.

- “Bl9,e-4”

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, précipité en présence de *Bacillus licheniformis*, pH 9, concentration de Fe de 10^{-4} M, confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th6) <CS>: 0,3534, <QS>: 0,7398

- “C7,e-3”

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, contrôle abiotique, pH 7, concentration de Fe de 10^{-3} M, confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th7) <CS>: 0,3462, <QS>: 0,7378

- "C6,e-3"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, contrôle abiotique, pH 6, concentration de Fe de 10^{-3} M, confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th8) <CS>: 0,3488, <QS>: 0,7385

- "C9,e-4"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, contrôle abiotique, pH 9, concentration de Fe de 10^{-4} M, confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th9) <CS>: 0,3499, <QS>: 0,7263

- "Bs8,e-4"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, précipitée en présence de *Bacillus subtilis*, pH 8, concentration de Fe de 10^{-4} M, confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th10) <CS>: 0,3619, <QS>: 0,7306

- "Bs6,e-4"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, précipité en présence de *Bacillus subtilis*, pH 6, concentration de Fe de 10^{-4} M, confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th11) <CS>: 0,3417, <QS>: 0,7199

- "C7,e-4"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, contrôle abiotique, pH 7, concentration de Fe de 10^{-4} M, confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th12) <CS> 0,3520, <QS>: 0,7318

- "C6,e-4"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, contrôle abiotique, pH 6, concentration de Fe

de 10^{-4}M , confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th13) $\langle\text{CS}\rangle$: 0,3408, $\langle\text{QS}\rangle$: 0,7199

- "C8,e-4"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, contrôle abiotique, pH 8, concentration de Fe de 10^{-4}M , confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th14) $\langle\text{CS}\rangle$: 0,3338, $\langle\text{QS}\rangle$: 0,6899

- "Bs7,e-4"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, précipitée en présence de *Bacillus subtilis*, pH 7, concentration de Fe de 10^{-4}M , confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th15) $\langle\text{CS}\rangle$: 0,3737, $\langle\text{QS}\rangle$: 0,7534

- "Bl8,e-4"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, précipitée en présence de *Bacillus licheniformis*, pH 8, concentration de Fe de 10^{-4}M , confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th16) $\langle\text{CS}\rangle$: 0,3606, $\langle\text{QS}\rangle$: 0,7354

- "Bl7,e-4"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, précipité en présence de *Bacillus licheniformis*, pH 7, concentration de Fe de 10^{-4}M , confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th17) $\langle\text{CS}\rangle$: 0,3634, $\langle\text{QS}\rangle$: 0,7345

- "Bl6,e-4"

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, précipité en présence de *Bacillus licheniformis*, pH 6, concentration de Fe de 10^{-4}M , confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th18) $\langle\text{CS}\rangle$: 0,3206, $\langle\text{QS}\rangle$: 0,7082

- “A.D. HFO from Fe(II)”

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, séchée à l’air, précipitée à partir de Fe^{2+} ,
confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th19) <CS>: 0,3498, <QS>: 0,7264

- “A.D. HFO from Fe(III)”

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, séchée à l’air, précipitée à partir de Fe^{3+} ,
confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th20) <CS>: 0,3546, <QS>: 0,7148

- “F.D. HFO from Fe(II)”

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, lyophilisée, précipitée à partir de Fe^{2+} ,
confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th21) <CS>: 0,3439, <QS>: 0,8280

- “F.D. HFO from Fe(III)”

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, lyophilisée, précipitée à partir de Fe^{3+} ,
confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th22) <CS>: 0,3520, <QS>: 0,7333

- “C9, e-3.30”

Ferrihydrite à 2 lignes synthétique, lyophilisée, précipitée à partir de Fe^{2+} ,
confirmation par diffraction X, **accepté**. (Th23) <CS>: 0,3449, <QS>: 0,7262

Van der Giessen, 1967

- “(échantillon sans nom)”

Gel d’oxyde de fer amorphe synthétique, méthode de séchage inhabituelle
(congelé à température de l’azote liquide, ramené à température de la pièce et
enfin séché à l’air sous vide), confirmation par mesures magnétiques, **accepté**:
probablement de la ferrihydrite. (Ve) <CS>: 0,36, <QS>: 0,62

Webb et St-Pierre, 1989

- “enamel pigment”

Pigment naturel d'une substance ressemblant à de la ferrihydrite provenant de dents de castor (possède la même formule chimique que la ferrihydrite), aucune confirmation par diffraction X, comporte probablement une importante composante organique, peu d'information donnée sur l'échantillon, **rejeté**: il est douteux que ce soit de la ferrihydrite pure.

Winnik et al., 1998

- “A, 300K”

Ferrihydrite nanocristalline synthétique sur une membrane de polypropylène (membrane A: moins oxydée), confirmation par spectroscopie UV, par TEM, par SEM, par EDS et par magnétométrie SQUID, **accepté**. (Wi1) $\langle CS \rangle$: 0.3376.
 $\langle QS \rangle$: 0,6654

- “B, 300K”

Ferrihydrite nanocristalline synthétique sur une membrane de polypropylène (membrane B: plus oxydée avec du peroxyde), confirmation par spectroscopie UV, par TEM, par SEM, par EDS et par magnétométrie SQUID, **accepté**. (Wi2) $\langle CS \rangle$: 0,3459, $\langle QS \rangle$: 0,7342

Annexe A.2: Spectres de Mössbauer et courbes de modélisation utilisés

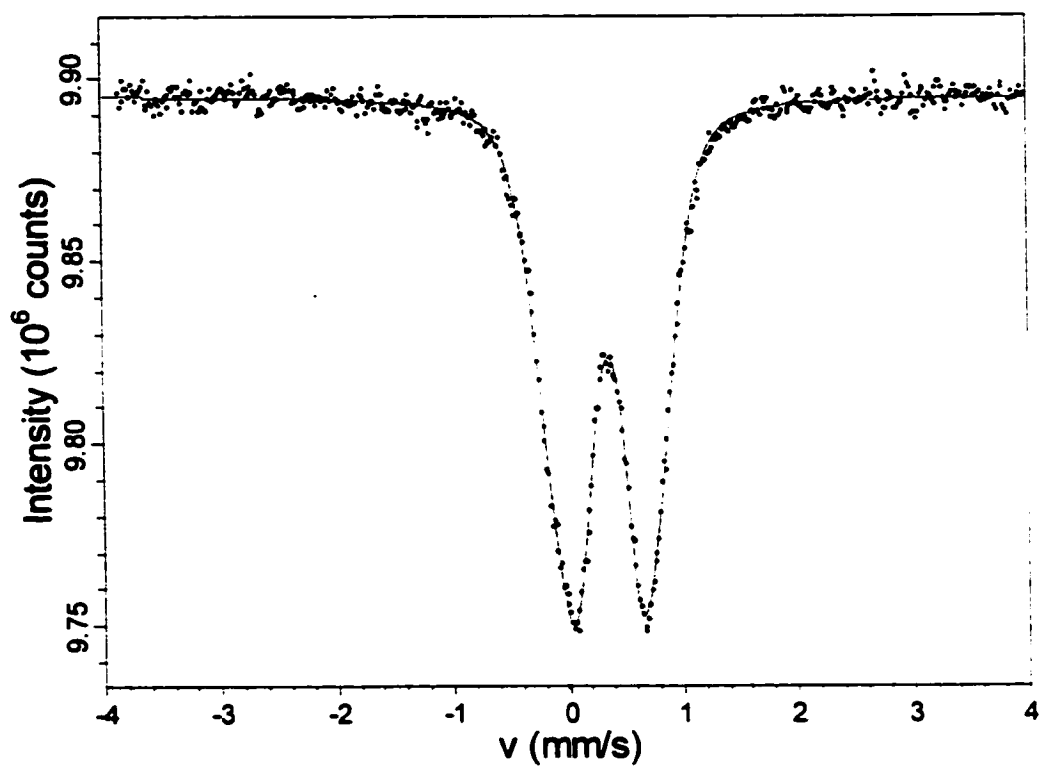


Figure A.1: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C6e4.

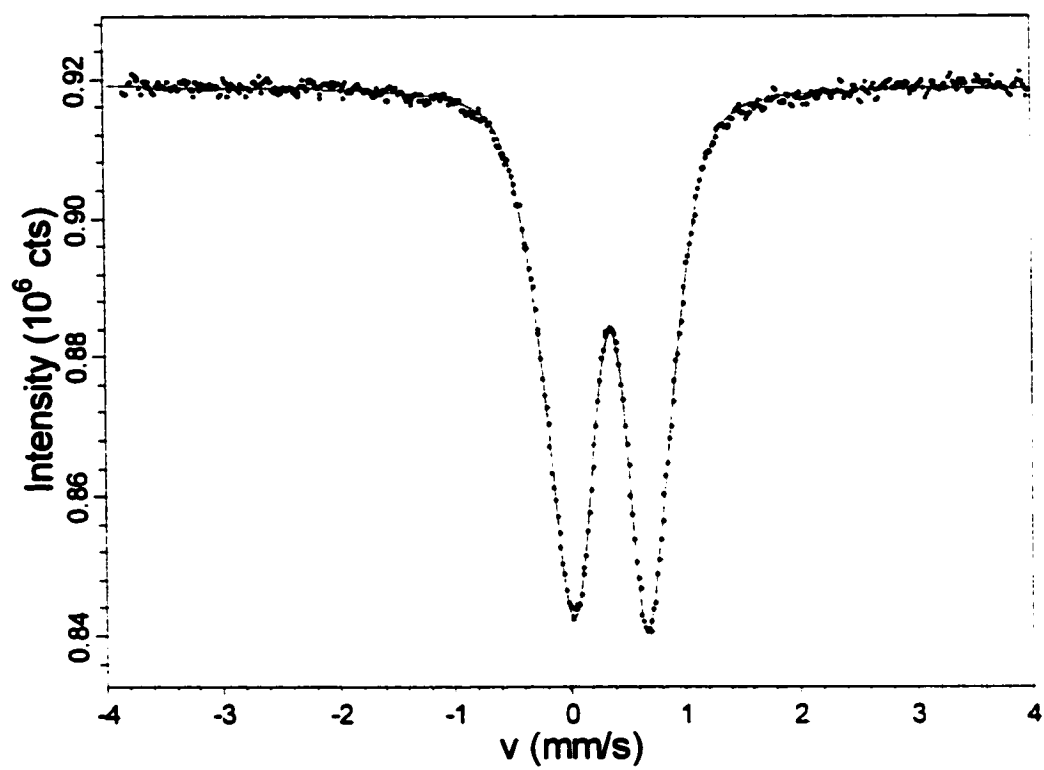


Figure A.2: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C7e4.

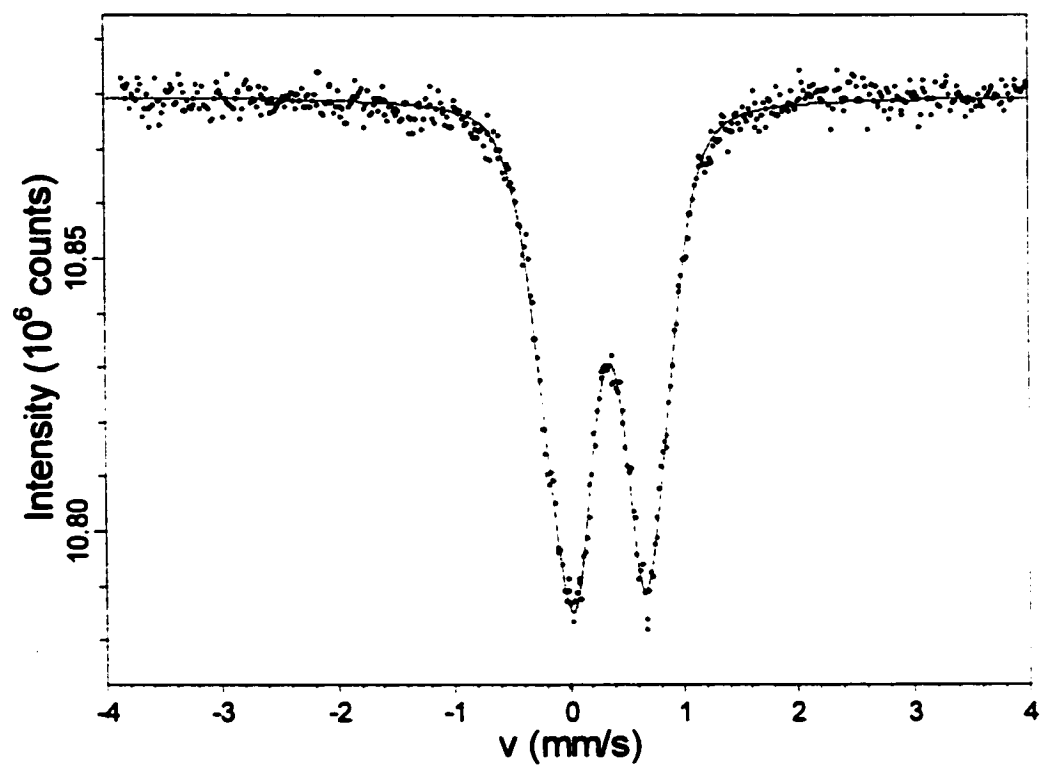


Figure A.3: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C8e4.

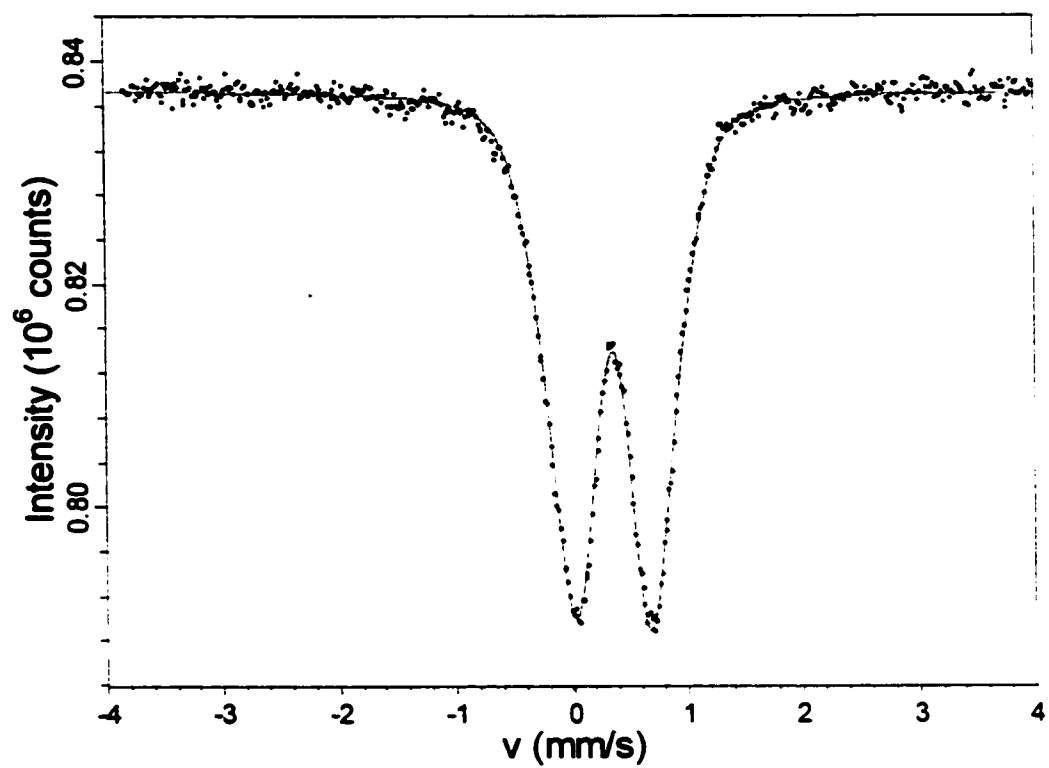


Figure A.4: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C9e4.

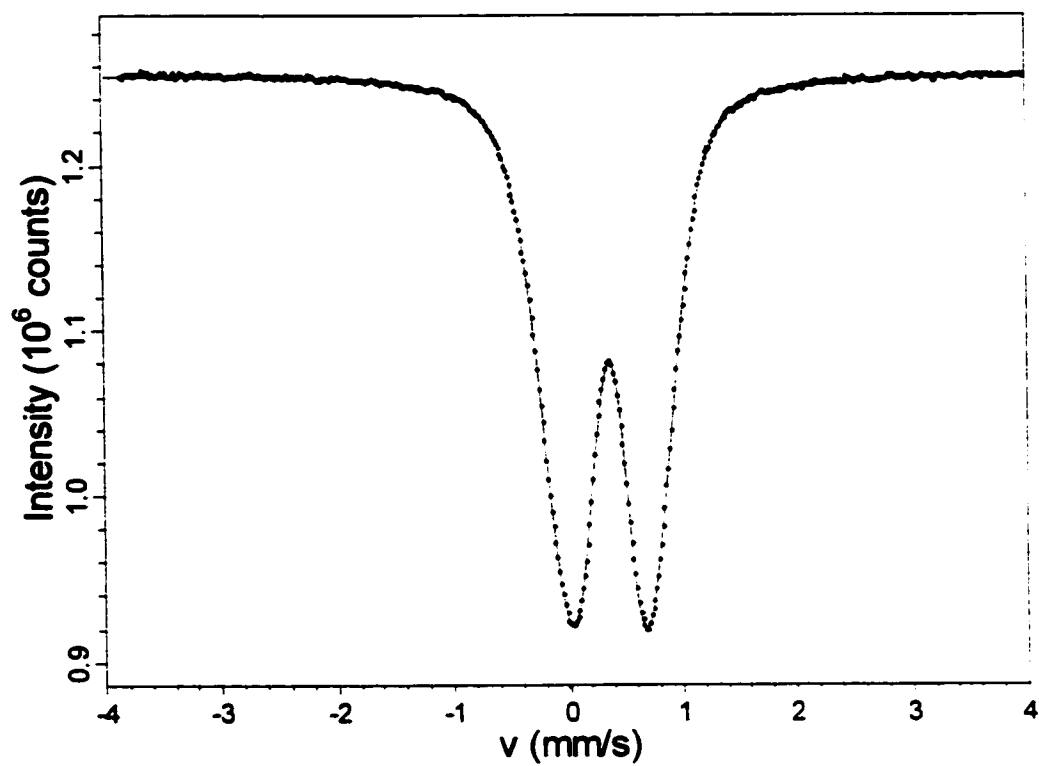


Figure A.5: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C6e3.

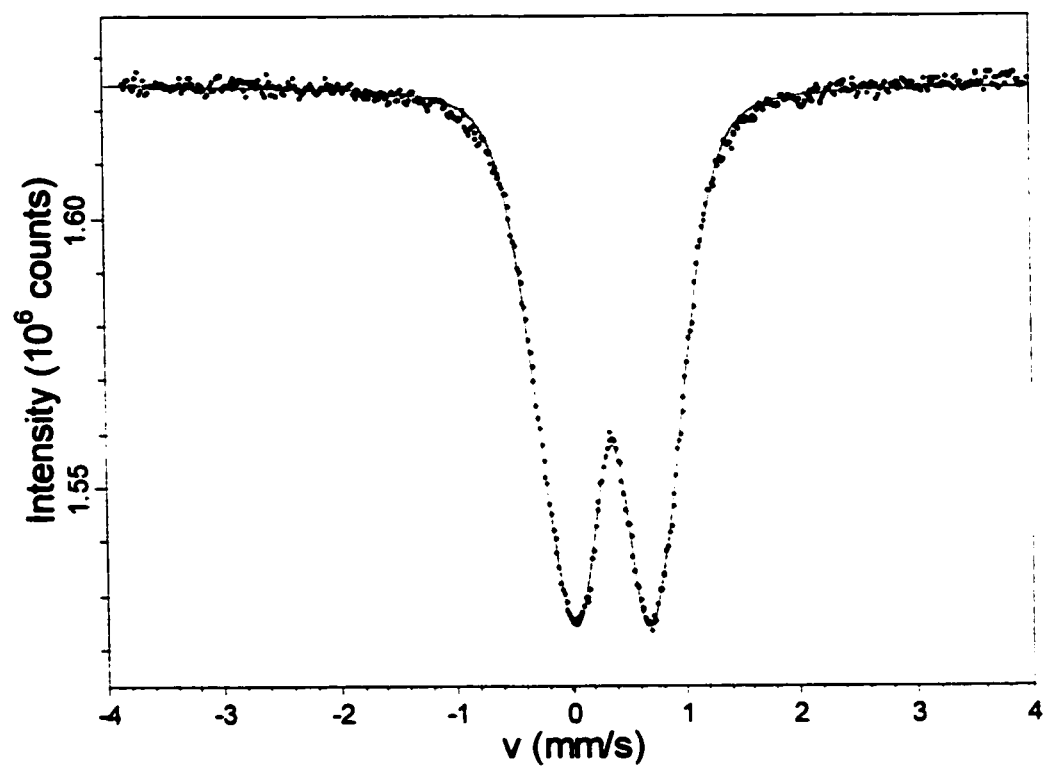


Figure A.6: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C7e3.

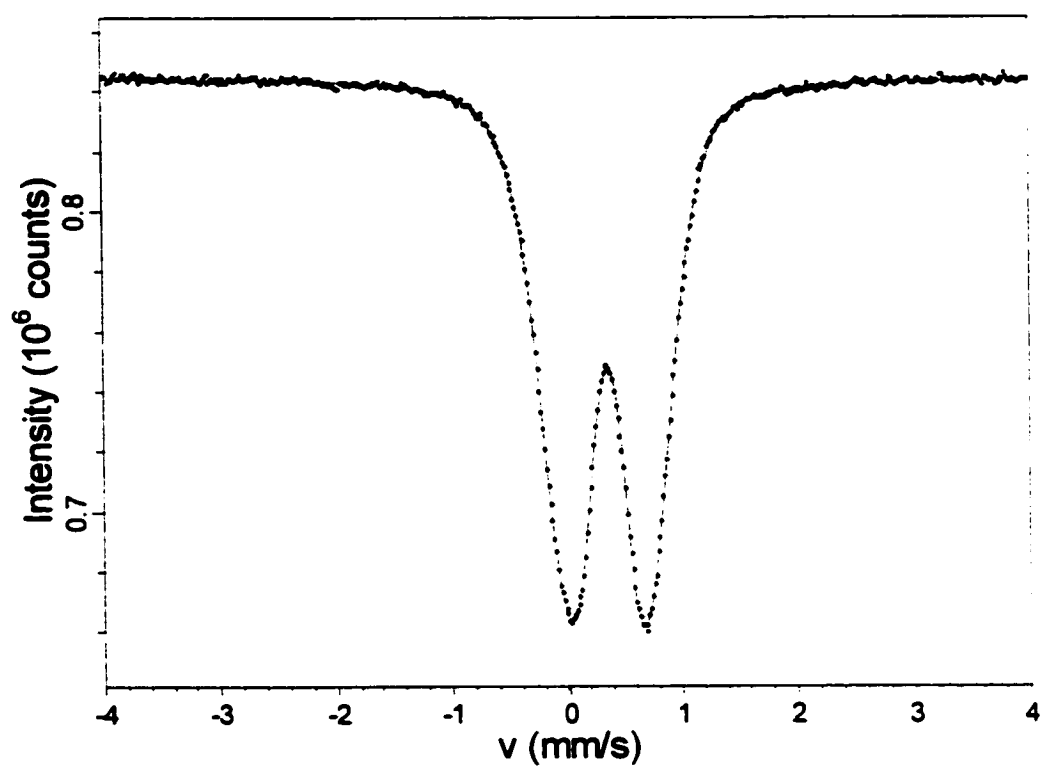


Figure A.7: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C9e3.

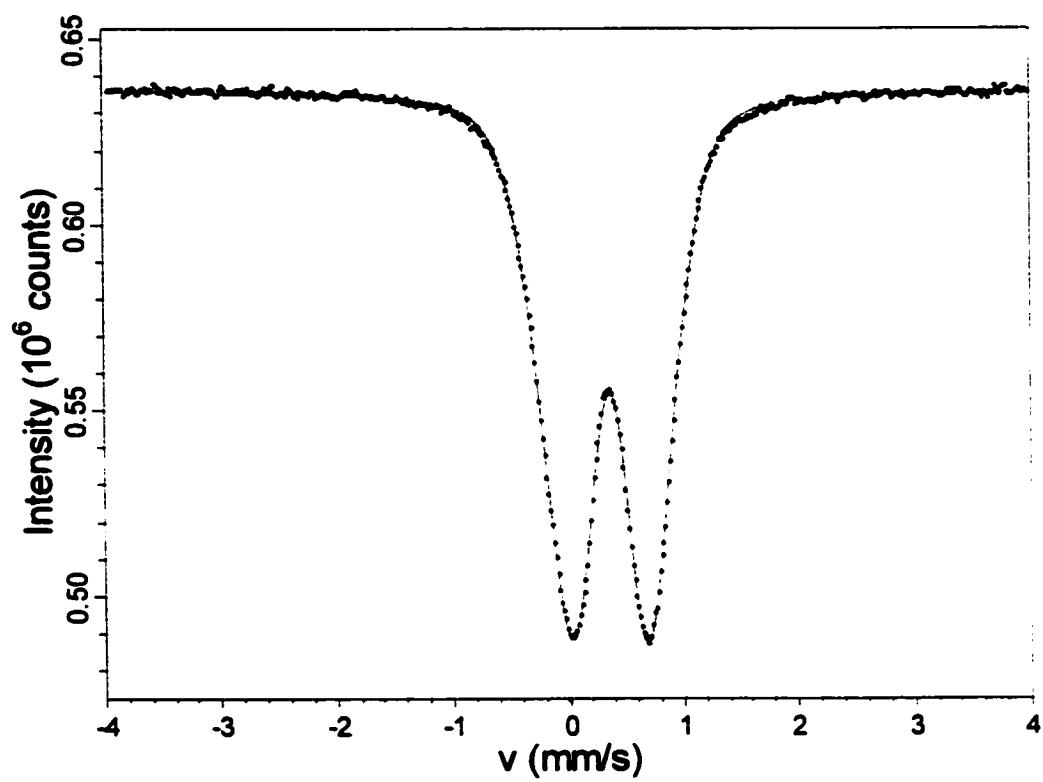


Figure A.8: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C9e3.301.

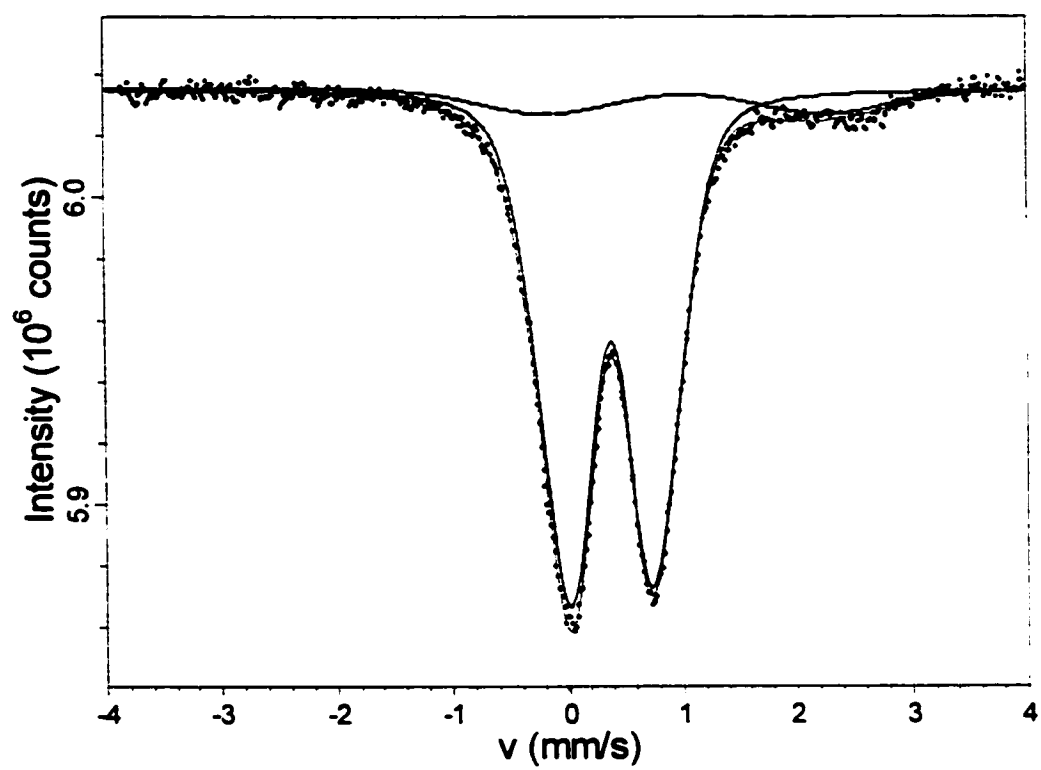


Figure A.9: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs6e4.

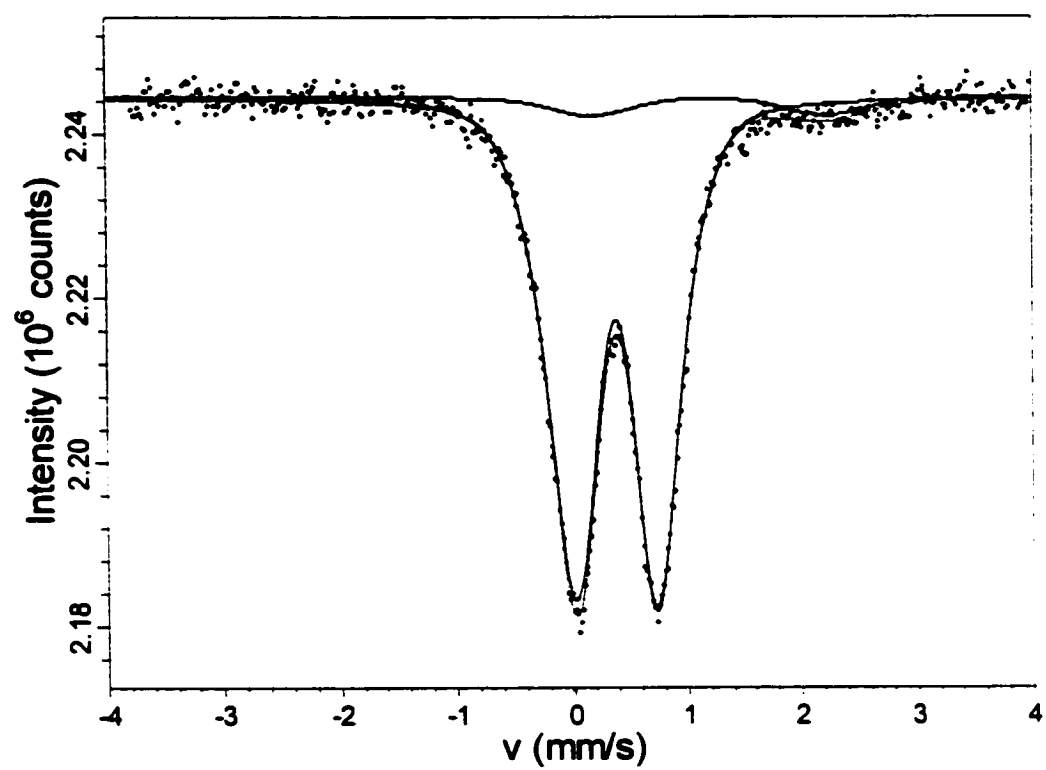


Figure A.10: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs7e4.

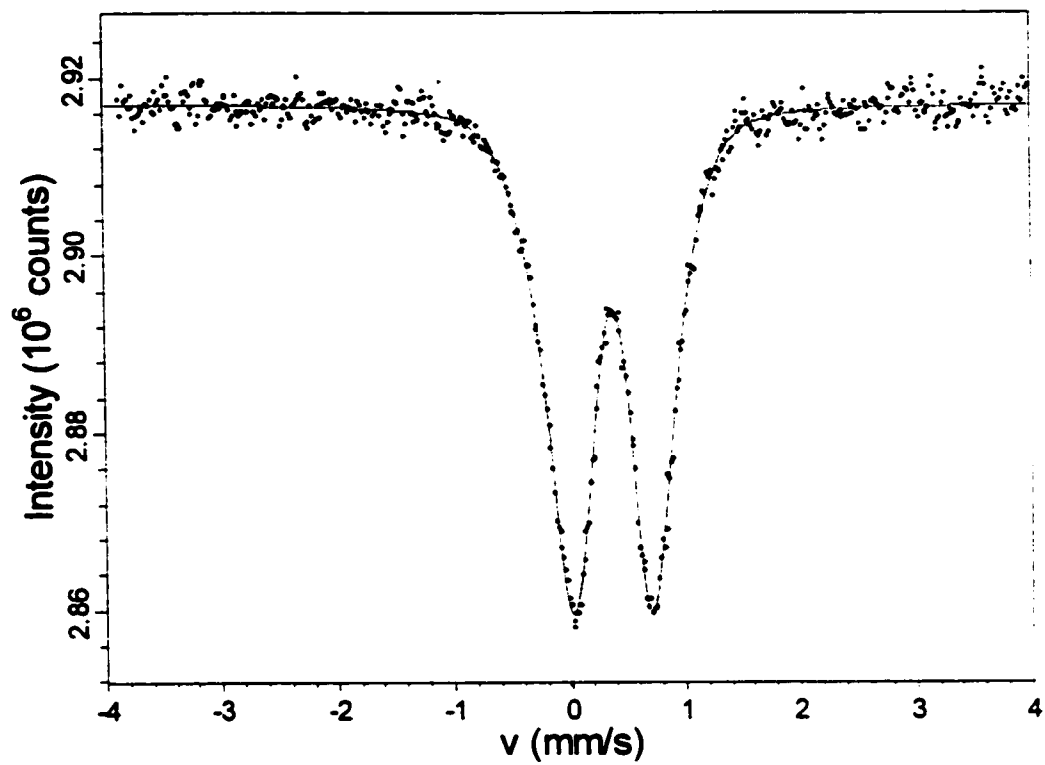


Figure A.11: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs8e4.

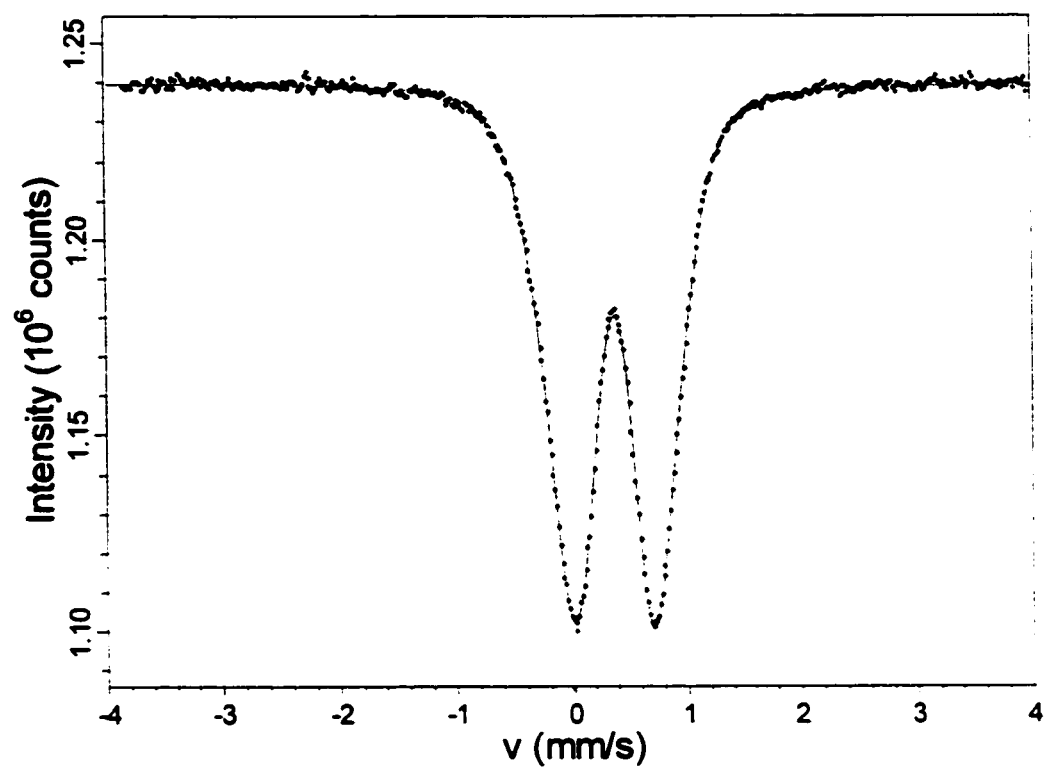


Figure A.12: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs9e4.

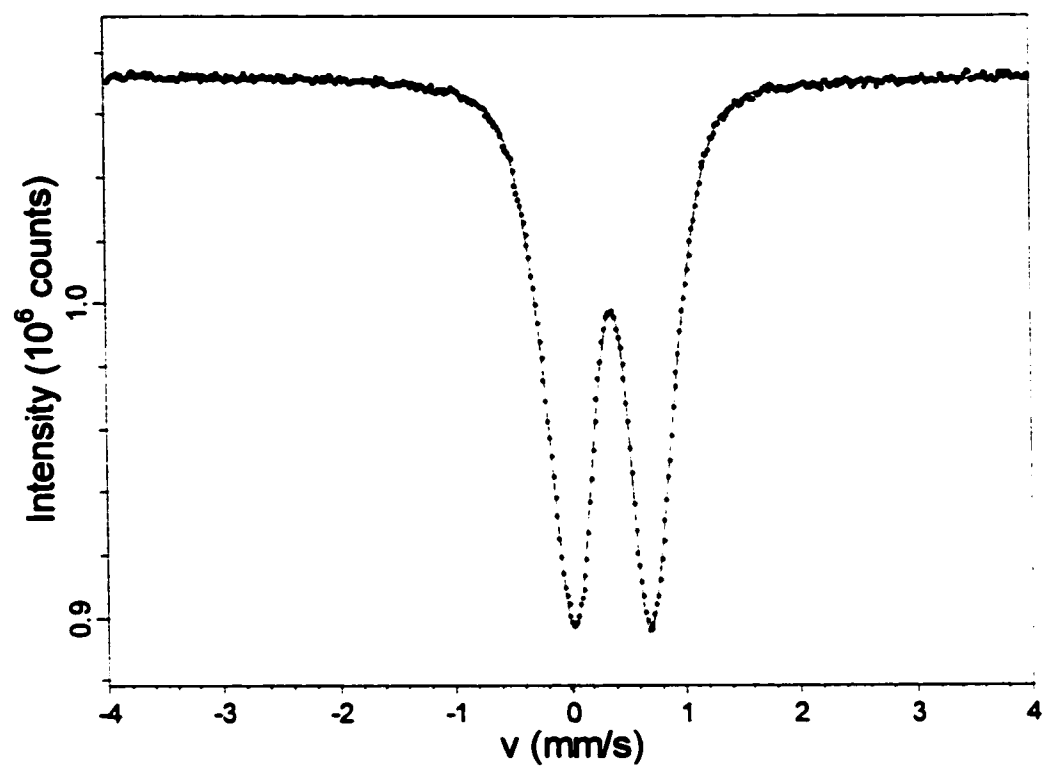


Figure A.13: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs9e3.

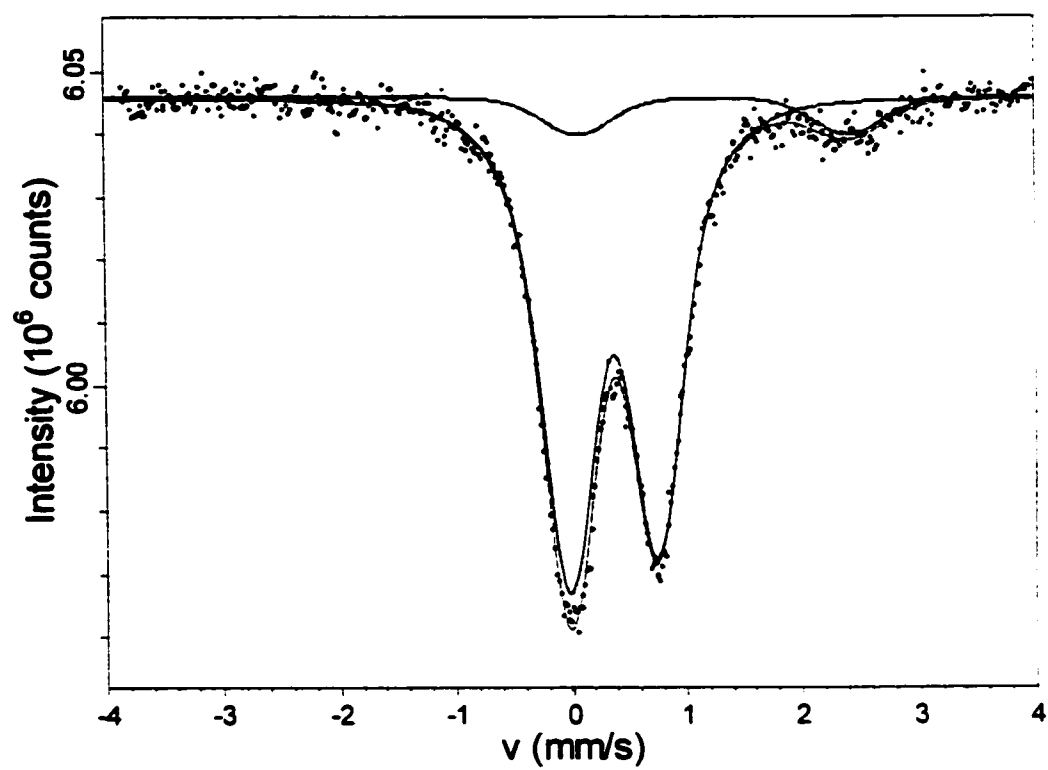


Figure A.14: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bl6e4.

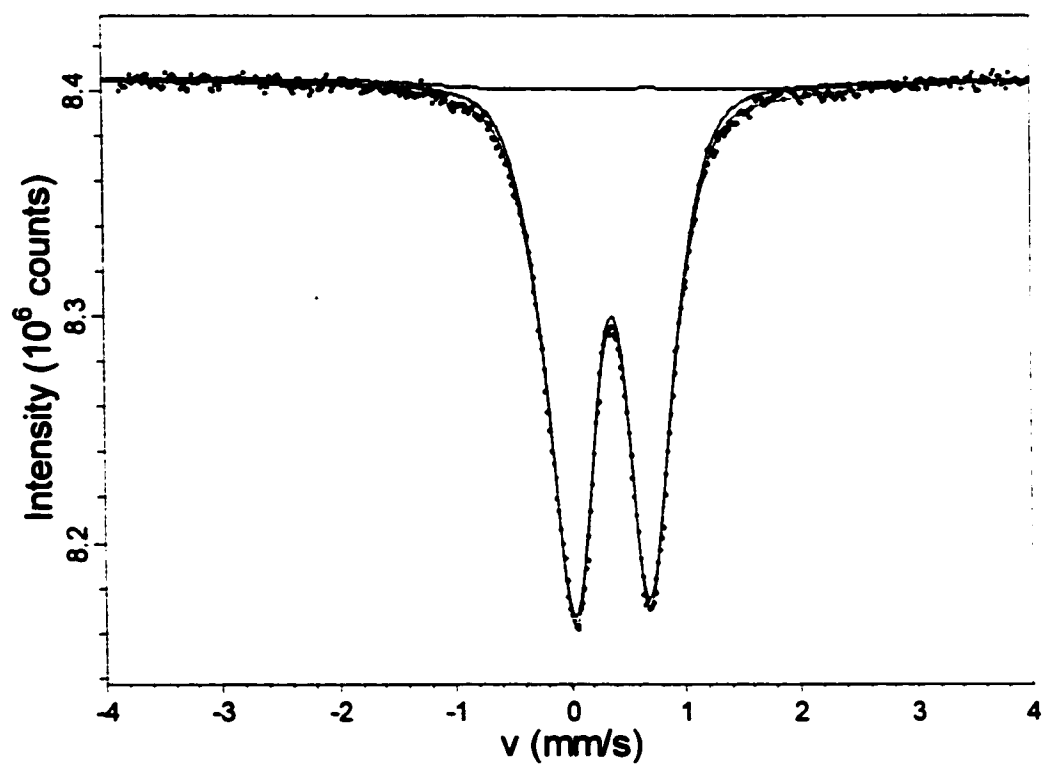


Figure A.15: Spectre de Mössbauer de l'échantillon B17e4.

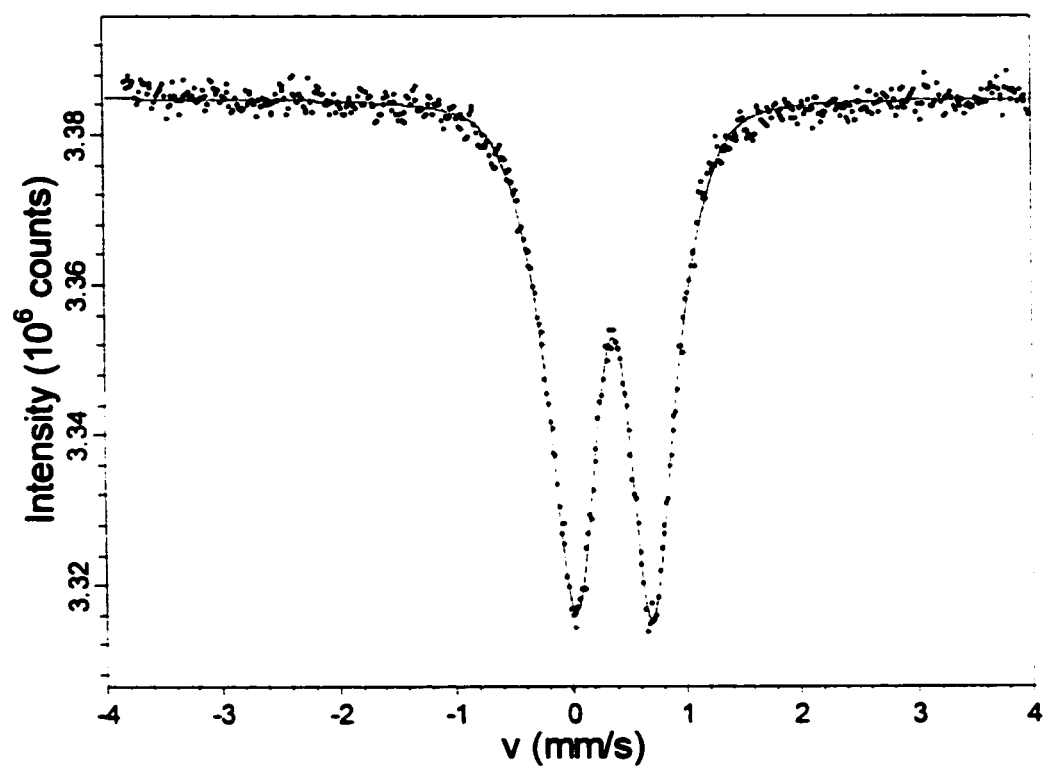


Figure A.16: Spectre de Mössbauer de l'échantillon B18e4.

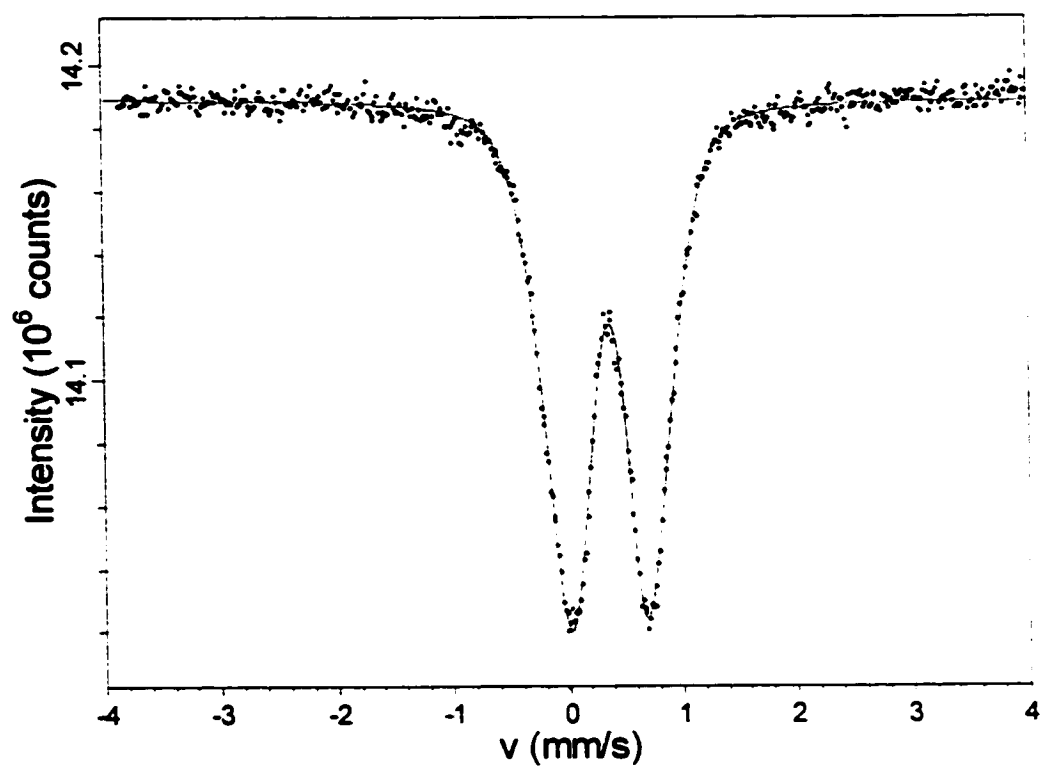


Figure A.17: Spectre de Mössbauer de l'échantillon B19e4.

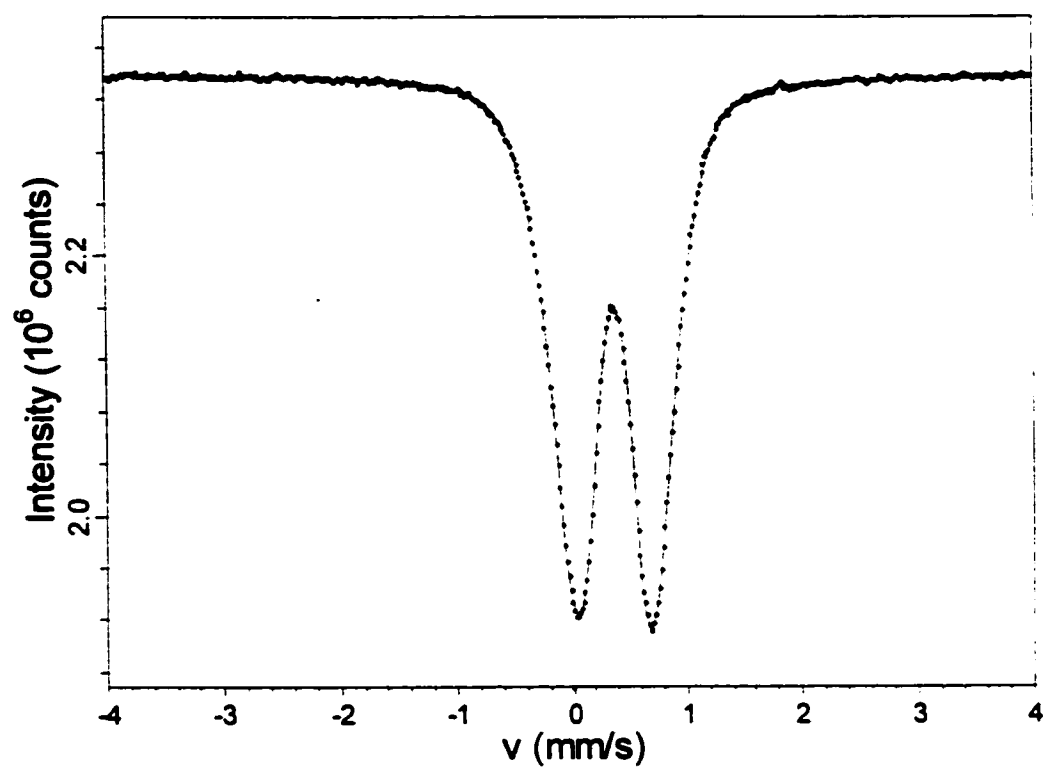


Figure A.18: Spectre de Mössbauer de l'échantillon B19e3.

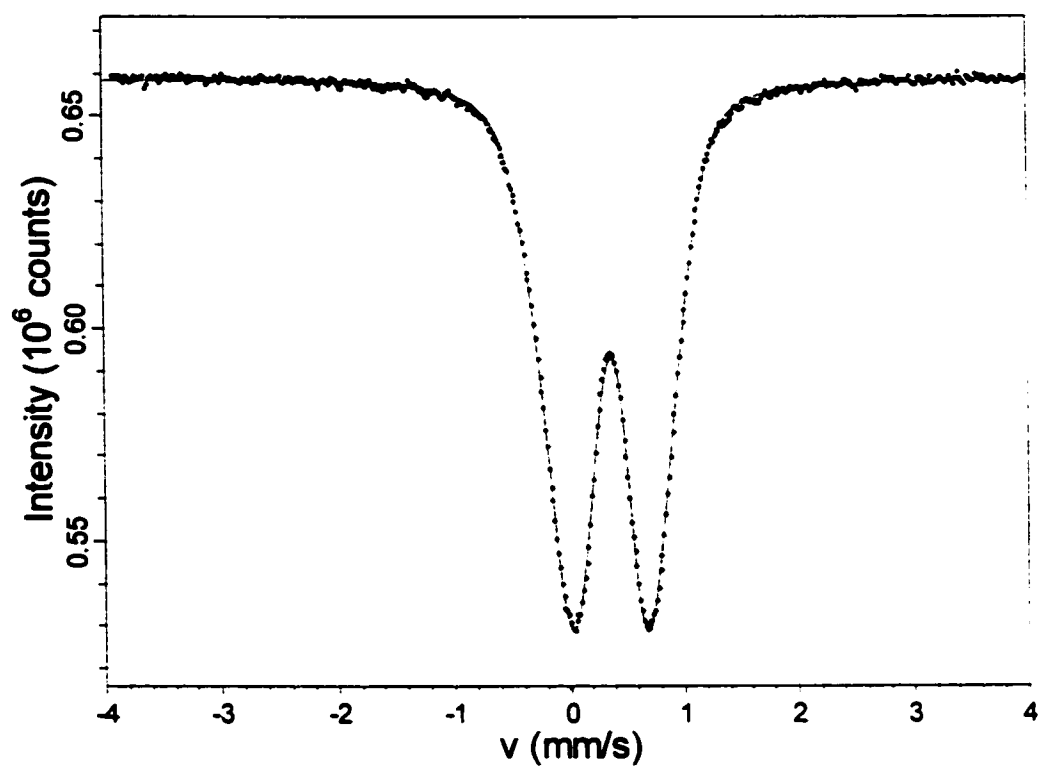


Figure A.19: Spectre de Mössbauer de l'échantillon FDFe3.

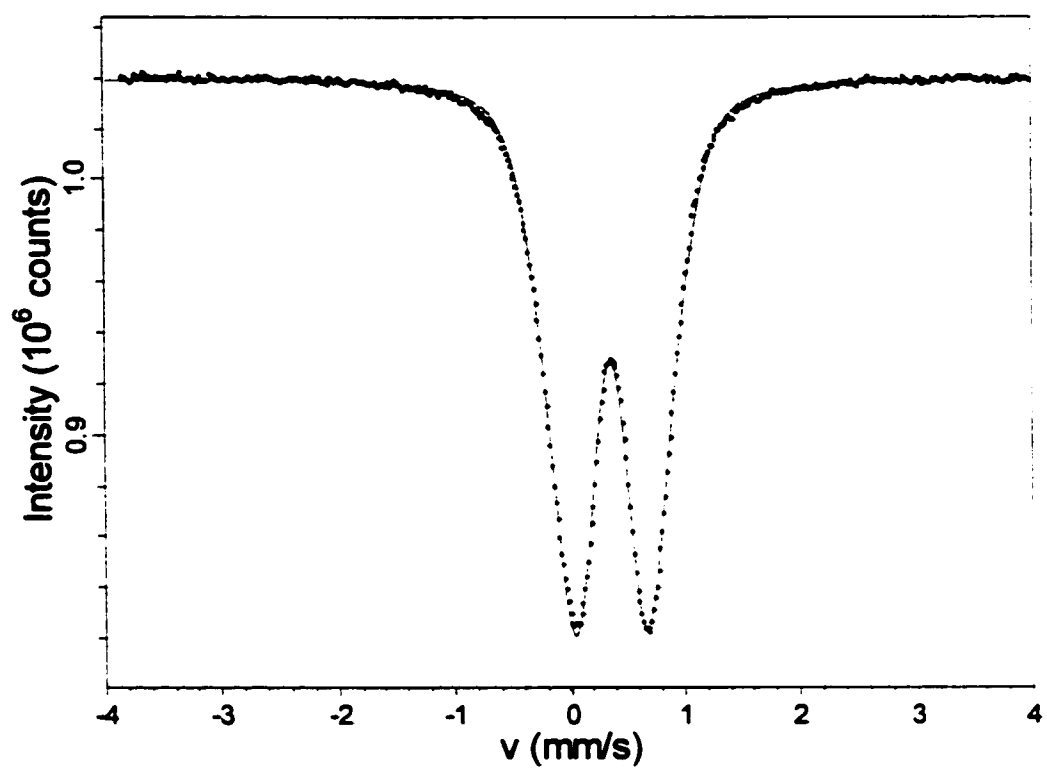


Figure A.20: Spectre de Mössbauer de l'échantillon ADFe3.

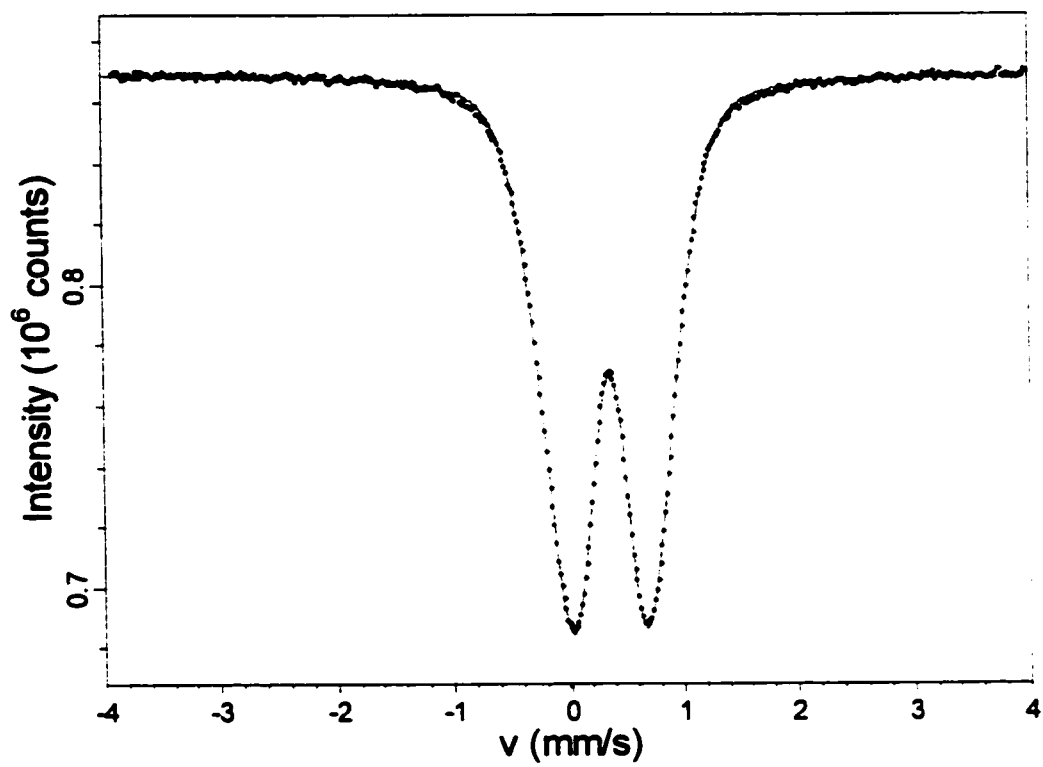


Figure A.21: Spectre de Mössbauer de l'échantillon ADFe2.

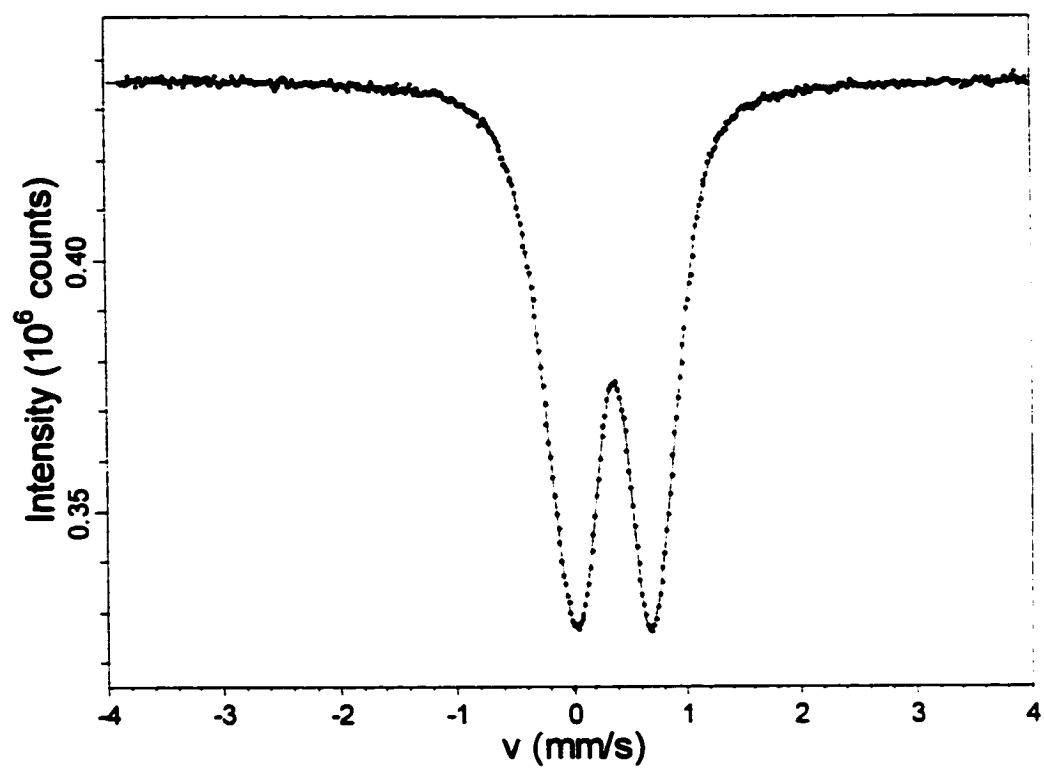


Figure A.22: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C7e3 âgé.

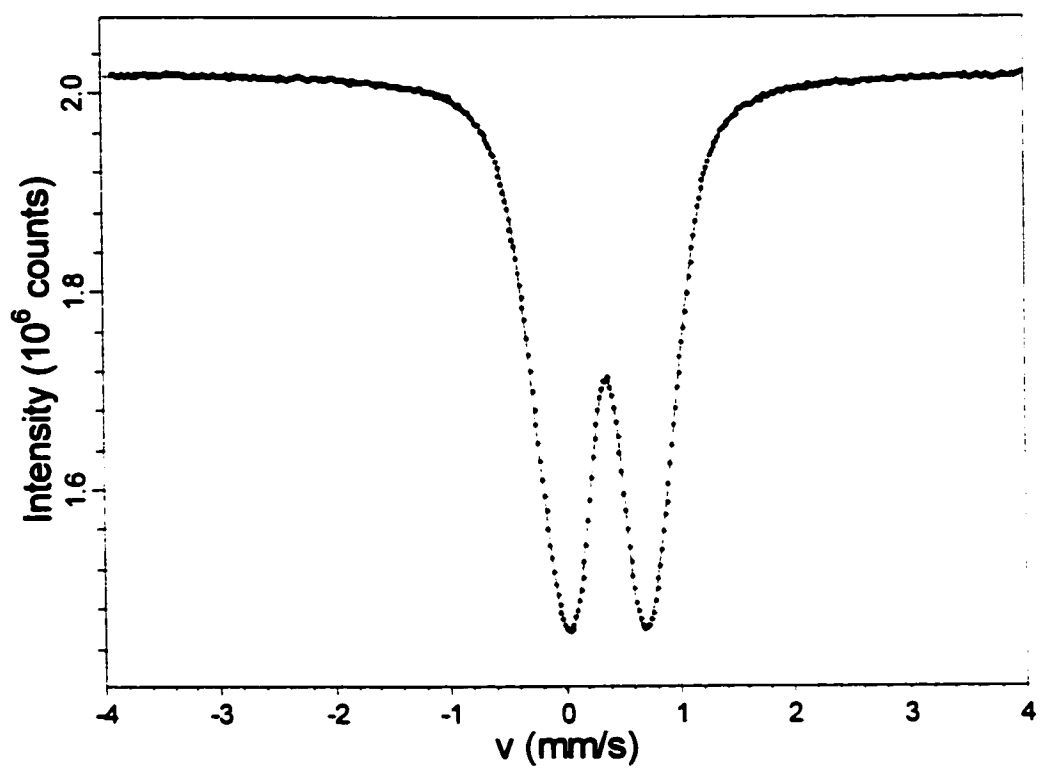


Figure A.23: Spectre de Mössbauer de l'échantillon Bs9e3 âgé.

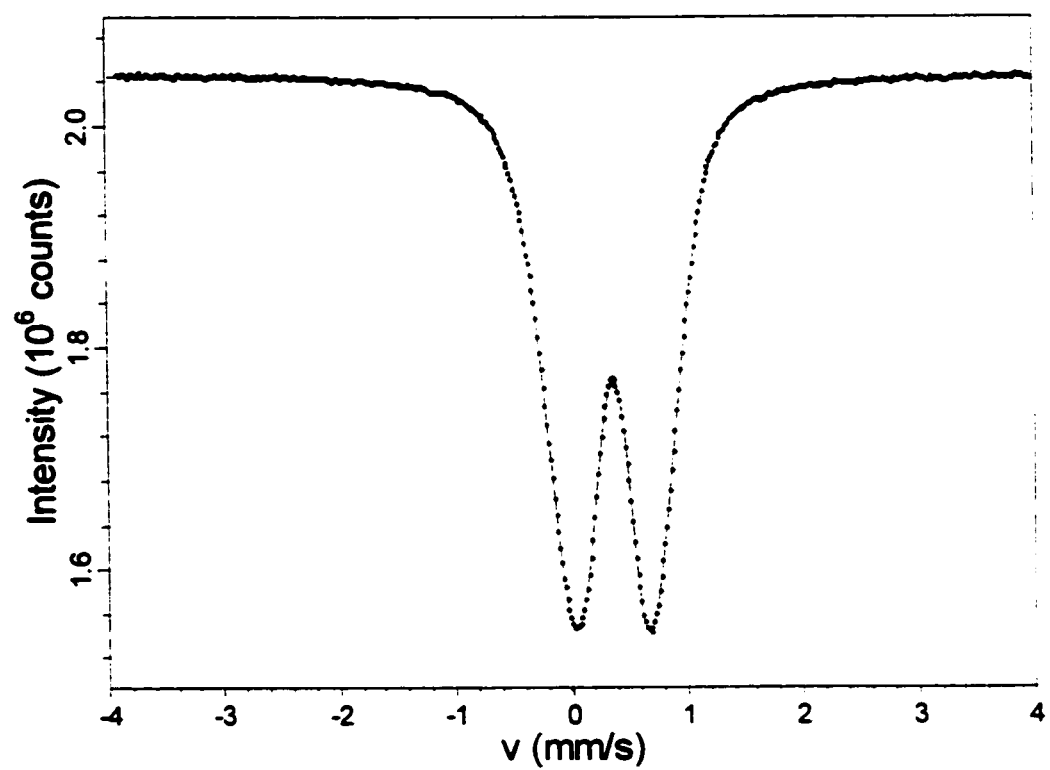


Figure A.24: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C6e3 âgé.

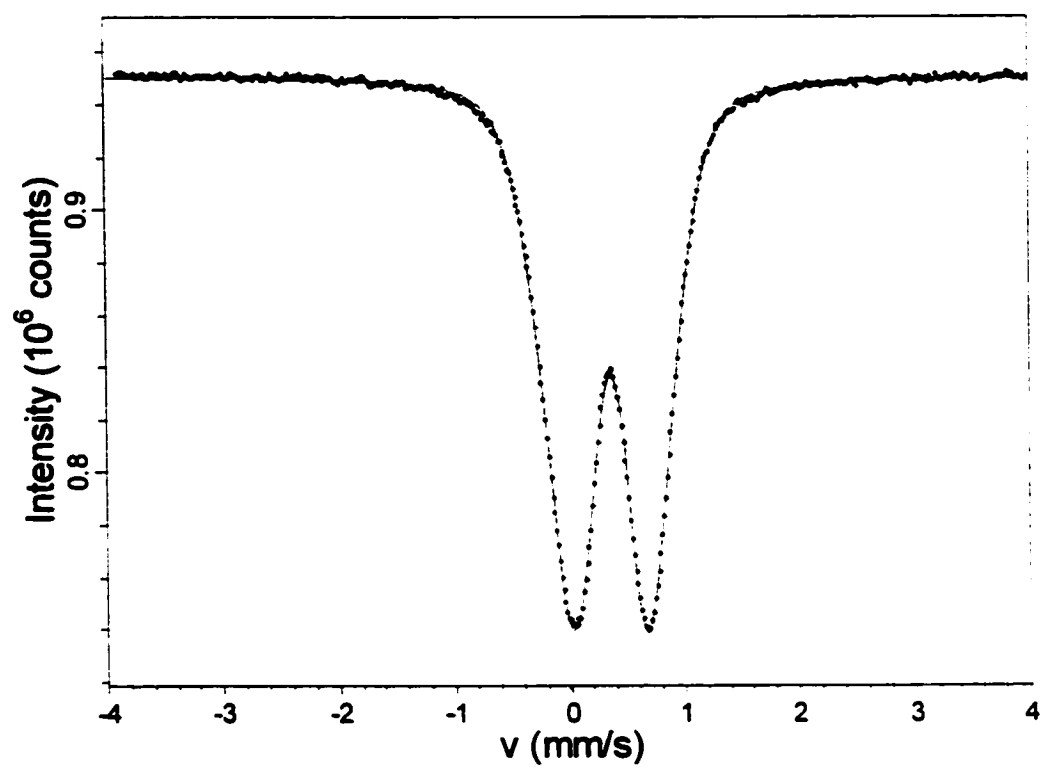


Figure A.25: Spectre de Mössbauer de l'échantillon C9e3 âgé.

Nom de l'échantillon	Nom de la mesure	Nombre de sites*	Nombre de composantes**	Nom analyse retenue	Background (comptes)	Site***	Delta 0 (mm/g)	Delta 1	Aire (comptes*mm/g)	A-/A+
c6c4	pjt016	1	2a		9895180(320)	1	0,3679(73)	-0,0326(93)	169300(1400)	1,115(11)
c7c4	pjt015	1	2c		919075(100)	1	0,3737(39)	-0,0291(52)	90710(440)	1,0470(56)
c8c4	pjt017	1	2c		10879540(340)	1	0,372(14)	-0,043(17)	109700(1400)	1,181(20)
c9c4	pjt012	1	2c		837351(96)	1	0,3580(43)	-0,0097(56)	57970(440)	1
c6c3	pjt011	1	3c		1255390(140)	1	0,3686(11)	-0,0223(13)	425990(740)	1,0608(17)
c7c3	pjt010	1	2d		1624680(130)	1	0,3651(49)	-0,0191(48)	142850(610)	1,0614(74)
c9c3	pjt003	1	3c		844330(99)	1	0,3633(16)	-0,0205(21)	227510(480)	1,0535(30)
c9c3.301	pjt033	1	2b		636019(84)	1	0,3708(18)	-0,0271(22)	186630(370)	1,0706(27)
bs6c4	pjt014	2	2g		6035690(390)	1	0,3819(58)	-0,0101(73)	216600(1900)	1,072(11)
bs7c4	pjt018	2	2g		2244470(180)	2	1,041(71)	0 (fixed)	25000(3300)	1 (fixed)
bs8c4	pjt013	1	2a		2917070(180)	1	0,3923(87)	-0,023(11)	75080(830)	1,046(14)
bs9c4	pjt007	1	2b		1239950(120)	2	1,2 (fixed)	0 (fixed)	4200(1000)	1 (fixed)
bs9c3	pjt006	1	2b		1072020(110)	1	0,382(10)	-0,026(14)	67320(860)	1,071(14)
						1	0,3769(26)	-0,0207(33)	168150(530)	1,0461(35)
						1	0,3745(19)	-0,0201(25)	203330(470)	1,0504(26)

Annexe A.3: (1 de 4) Liste des paramètres obtenus à partir des analyses VBF retenues des Spectres de Mössbauer pour chaque échantillon présenté (RT seulement), *: nombre de site généralisé, 1: Fe3+ uniquement, 2: Fe2+ et Fe3+, **: nombre de composantes Gaussiennes utilisées pour modéliser le site généralisé de Fe3+, ***: 1: Fe3+, 2: Fe2+

Nom de l'échantillon	Nom de la mesure	Composante	p (%)	<DELTA> (mm/s)	Sigma DELTA (mm/s)	Paramètres du doublet Fe++			Chi carré réduit du modèle
						<CS> (mm/s)	<QS> (mm/s)	Écart type du QSDS (mm/s)	Fe2+ (%)
c6c4	pjt016	1	85,1311	0,744(20)	0,3454(100)	0,345	0,714	0,324	0,353
		2	14,961	0,522(27)	0,119(56)				
c7c4	pjt015	1	45,2177	0,93(31)	0,351(97)	0,352	0,735	0,336	0,566
		2	55(43)	0,574(23)	0,223(50)				
c8c4	pjt017	1	86,7352	0,731(25)	0,362(20)	0,341	0,713	0,334	0,339
		2	13,3(100)	0,561(49)	0,124(99)				
c9c4	pjt012	1	42,4333	0,95(69)	0,38(20)	0,351	0,744	0,354	0,561
		2	58(87)	0,585(43)	0,247(94)				
c6c3	pjt011	1	64,8886	0,82(14)	0,337(74)	0,352	0,768	0,403	1,113
		2	28(24)	0,492(15)	0,206(41)				
		3	7(16)	1,3(14)	0,72(44)				
c7c3	pjt010	1	20,3908	0,494(44)	0,23(11)	0,350	0,783	0,424	0,454
		2	80(24)	0,85(13)	0,453(40)				
c9c3	pjt003	1	22,0345	1,0(17)	0,48(36)	0,348	0,742	0,369	0,664
		2	8(11)	0,441(13)	0,106(69)				
		3	70(120)	0,70(12)	0,31(15)				
c9c3.301	pjt033	1	45,327	0,93(26)	0,396(68)	0,351	0,744	0,369	0,512
		2	55(35)	0,585(13)	0,271(39)				
bs6c4	pjt014	1	56,4873	0,94(43)	0,40(11)	0,374	0,800	0,381	0,426
		2	44(75)	0,609(35)	0,27(11)				
		1 (site 2)	100(fixed)	2,43(15)	1,06(16)	1,041	2,437	1,040	0,105
bs7c4	pjt018	1	30,7089	1,05(71)	0,43(20)	0,374	0,788	0,368	0,686
		2	69(58)	0,669(22)	0,268(69)				
bs8c4	pjt013	1	100(fixed)	2,05(22)	0,6(fixed)	1,200	2,046	0,600	0,005
		2	31,7079	1,06(65)	0,41(21)	0,361	0,782	0,358	0,789
bs9c4	pjt007	1	58,7169	0,635(14)	0,249(31)	0,361	0,785	0,356	0,564
		2	41(27)	1,00(22)	0,382(65)				
bs9c3	pjt006	1	44,8165	0,93(15)	0,344(43)	0,359	0,747	0,328	0,529
		2	55(22)	0,597(12)	0,225(24)				

Annexe A.3: suite (2 de 4)

Nom de l'échantillon	Nom de la mesure	Nombre de sites*	Nombre de composantes**	Nom analyse retenue	Background (comptes)	Site***	Delta 0 (mm/s)	Delta 1	Aire (comptes*mm/s)	A-/A+
b16e4	pji021	2	2 d		6045940(340)	1	0,367(15)	-0,004(19)	105500(2300)	1,095(72)
b17e4	pji020	2	2 f		8404780(560)	2	1,24(40)	0 (fixed)	10300(2100)	1 (fixed)
b18e4	pji019	1	2 a		3384940(200)	1	0,3810(55)	-0,0217(86)	271200(5300)	1,096(13)
b19e4	pji009	1	2 a		14189260(390)	2	0,7 (fixed)	0 (fixed)	18100(7600)	1 (fixed)
b19e3	pji004	1	3 a		2337860(160)	1	0,3786(94)	-0,023(12)	82670(920)	1,044(13)
f1fe3	pji024	1	2 d		658752(85)	1	0,3741(76)	-0,0252(99)	194000(1700)	1,094(11)
ad1e3	pji030	1	2 a		1039780(110)	1	0,3799(11)	-0,0263(16)	476840(720)	1,0428(17)
ad1e2	pji025	1	2 d		868961(98)	1	0,3735(20)	-0,0265(25)	160710(370)	1,0748(29)
c7c3Agé	pji031	1	3 b		435753(78)	1	0,3763(15)	-0,0284(19)	260250(460)	1,0653(22)
bs9e3Agé	pji029	1	3 a		2019210(190)	1	0,3598(17)	-0,0119(20)	231090(430)	1,0454(24)
c6c3Agé	pji028	1	3 a		2045360(180)	1	0,3783(23)	-0,0337(25)	138990(420)	1,1011(38)
c9c3Agé	pji027	1	2 a		950860(100)	1	0,37263(78)	-0,01853(89)	761100(1200)	1,0601(12)
							0,36960(93)	-0,0219(11)	636600(1100)	1,0597(15)
							0,3662(15)	-0,0246(19)	259180(440)	1,0665(23)

Annexe A.3; suite (3 de 4)

Nom de l'échantillon	Nom de la mesure	Composante	p (%)	<DELTA> (mm/s)	Sigma DELTA (mm/s)	Paramètres du doublet Fe3+				Fe2+ (%)	Chi carré réduit du modèle
						<CS> (mm/s)	<QS> (mm/s)	Ecart type du QSD (mm/s)	Sierwessa du QSD (mm/s)		
b16c4	pjt021	1	14,4984	1,4(24)	0,8(11)	0,364	0,862		0,490	1,284	8,9
		2	86(42)	0,759(39)	0,361(65)						
		1 (site 2)	100 (fixed)	2,34(86)	0,52(15)	1,241	2,341		0,518	0,000	
b17c4	pjt020	1	48,0201	0,882(68)	0,407(20)	0,365	0,743		0,345	0,669	6,3
		2	52(11)	0,611(10)	0,217(22)						
		1 (site 2)	100 (fixed)	2,07(60)	1,51(64)	0,700	2,186		1,333	0,477	
b18c4	pjt019	1	57,2346	0,623(19)	0,233(45)	0,361	0,763		0,373	0,780	0
		2	43(22)	0,94(19)	0,451(50)						
		1 (site 2)	100 (fixed)	0,87(18)	0,364(38)	0,355	0,748		0,329	0,518	0
b19c4	pjt009	1	52,7358	0,605(26)	0,218(61)						
		2	47(34)	0,451(10)	0,200	0,361	0,732		0,328	0,724	0
		1 (site 2)	100 (fixed)	0,880(63)	0,410(15)						
b19c3	pjt004	1	53,5182	0,651(19)	0,225(18)	0,354	0,749		0,356	0,474	0
		2	46(32)	0,570(17)	0,246(39)						
		1 (site 2)	100 (fixed)	0,92(20)	0,369(58)	0,356	0,724		0,348	0,545	0
b20c3	pjt024	1	47,5232	0,5616(72)	0,238(23)	0,351	0,748		0,370	0,508	0
		2	52(19)	0,573(11)	0,261(34)						
		1 (site 2)	100 (fixed)	0,92(20)	0,369(58)	0,353	0,756		0,399	0,965	0
b21c3	pjt030	1	49,3408	0,51(28)	0,338	0,353	0,756		0,399	0,965	0
		2	51(28)	0,573(11)	0,261(34)						
		1 (site 2)	100 (fixed)	0,92(20)	0,369(58)	0,353	0,756		0,399	0,965	0
b22c3	pjt025	1	49,3408	0,51(28)	0,338	0,353	0,756		0,399	0,965	0
		2	51(28)	0,573(11)	0,261(34)						
		1 (site 2)	100 (fixed)	0,92(20)	0,369(58)	0,353	0,756		0,399	0,965	0
b23c3	pjt031	1	49,3408	0,51(28)	0,338	0,353	0,756		0,399	0,965	0
		2	51(28)	0,573(11)	0,261(34)						
		1 (site 2)	100 (fixed)	0,92(20)	0,369(58)	0,353	0,756		0,399	0,965	0
b24c3	pjt029	1	49,3408	0,51(28)	0,338	0,353	0,756		0,399	0,965	0
		2	51(28)	0,573(11)	0,261(34)						
		1 (site 2)	100 (fixed)	0,92(20)	0,369(58)	0,353	0,756		0,399	0,965	0
b25c3	pjt028	1	49,3408	0,51(28)	0,338	0,353	0,756		0,399	0,965	0
		2	51(28)	0,573(11)	0,261(34)						
		1 (site 2)	100 (fixed)	0,92(20)	0,369(58)	0,353	0,756		0,399	0,965	0
b26c3	pjt027	1	49,3408	0,51(28)	0,338	0,353	0,756		0,399	0,965	0
		2	51(28)	0,573(11)	0,261(34)						
		1 (site 2)	100 (fixed)	0,92(20)	0,369(58)	0,353	0,756		0,399	0,965	0

Annexe A.3: suite et fin (4 de 4)

Nom de l'échantillon	Nom de la mesure	Nombre de doublets	Nom analyse retenue	Background (comptes)	Site p (%)	CS (mm/s)	QS (mm/s)	Aire (comptes*mm/s)	w+ (mm/s)	A-/A+	w-/w+	chl carré réduit du modèle
c9e3	pji003		3 L3	845520(110)	1	44,9(64)	0,34912(82)	108000(15000)	0,1650(50)	I (fixed)	I (fixed)	2,42
					2	21,5(62)	0,3422(17)	52000(15000)	0,169(10)	I (fixed)	I (fixed)	
					3	34(12)	0,34606(78)	80000(29000)	0,150(23)	I (fixed)	I (fixed)	
b19e3	pji004		3 L3	2340050(180)	1	37,2(46)	0,36390(58)	186000(23000)	0,1374(38)	I (fixed)	I (fixed)	2,82
					2	25,5(41)	0,3497(18)	127000(20000)	0,1778(51)	I (fixed)	I (fixed)	
					3	37,3(84)	0,36163(60)	186000(42000)	0,139(13)	I (fixed)	I (fixed)	
bs9e3	pji006		4 L3	1072780(140)	1	13,4(89)	0,3562(29)	28000(19000)	0,156(25)	I (fixed)	I (fixed)	1,47
					2	32,7(95)	0,3589(13)	69000(20000)	0,1387(68)	I (fixed)	I (fixed)	
					3	24(19)	0,3625(20)	51000(39000)	0,116(33)	I (fixed)	I (fixed)	
					4	30(20)	0,3555(19)	63000(42000)	0,140(36)	I (fixed)	I (fixed)	
bs9e4	pji007		2 L2	1241330(130)	1	53,5(33)	0,36274(100)	97300(6000)	0,1684(37)	I (fixed)	I (fixed)	2,23
					2	46,5(35)	0,3576(14)	84500(6400)	0,1991(49)	I (fixed)	I (fixed)	
b19e4	pji009		2 L2b	14190800(440)	1	48(10)	0,3492(40)	100000(22000)	0,191(13)	I (fixed)	I (fixed)	0,78
					2	52,0(99)	0,3573(30)	109000(21000)	0,160(11)	I (fixed)	I (fixed)	
c7e3	pji010		2 L2a	1626330(150)	1	35,2(48)	0,3428(27)	56100(7600)	0,208(11)	I (fixed)	I (fixed)	1,10
					2	64,8(48)	0,3481(18)	103200(7700)	0,2282(77)	I (fixed)	I (fixed)	
c6e3	pji011		3 L3	1257540(140)	1	32,6(48)	0,35060(62)	146000(22000)	0,1538(50)	I (fixed)	I (fixed)	5,19
					2	30,2(44)	0,3433(12)	136000(20000)	0,1865(53)	I (fixed)	I (fixed)	
					3	37,1(90)	0,35276(62)	166000(41000)	0,156(16)	I (fixed)	I (fixed)	
c9e4	pji012		2 L2a	837840(110)	1	44,9(81)	0,3436(37)	282000(5100)	0,196(12)	I (fixed)	I (fixed)	0,72
					2	55,1(77)	0,3550(26)	34600(4800)	0,1720(90)	I (fixed)	I (fixed)	
bs8e4	pji013		1 L1a	2917760(190)	1	100	0,3619(30)	74350(970)	0,2160(41)	I (fixed)	I (fixed)	1,00
					2	40,6(82)	0,369(18)	106000(21000)	0,214(14)	I (fixed)	I (fixed)	0,98
bs6e4	pji014		3 L3	6037530(360)	1	28,3(11)	0,3450(23)	45200(5100)	0,277(44)	I (fixed)	I (fixed)	
					2	31,1(79)	0,3756(37)	134000(21000)	0,1929(92)	I (fixed)	I (fixed)	
					3	51,1(79)	0,3756(37)	134000(21000)	0,1929(92)	I (fixed)	I (fixed)	
c7e4	pji015		2 L2	919810(110)	1	53,8(49)	0,3572(16)	52700(4800)	0,1619(55)	I (fixed)	I (fixed)	1,12
					2	46,2(52)	0,3450(23)	45200(5100)	0,1946(73)	I (fixed)	I (fixed)	
c6e4	pji016		2 L2	9896340(350)	1	64,7(74)	0,3442(26)	118000(14000)	0,1751(85)	I (fixed)	I (fixed)	0,83
					2	35,3(76)	0,3345(42)	64000(14000)	0,167(15)	I (fixed)	I (fixed)	
c8e4	pji017		1 L1	10881160(360)	1	100	0,3338(38)	125400(1900)	0,2287(52)	I (fixed)	I (fixed)	0,85

Annexe A.4: (1 de 2) Liste des paramètres obtenus à partir des analyses à base de courbes Lorentziennes retenues des spectres de Mössbauer pour chaque échantillon modélisé pour la revue de littérature (RT seulement)

Nom de l'échantillon	Nom de la mesure	Nombre de doublets retenus	Nom analyse	Background (comptes)	Site p (%)	CS (mm/s)	QS (mm/s)	Aire (comptes*mm/s)	w+ (mm/s)	A-/A+	w-/w+	chi carré réduit du modèle
bs7c4	pj018	2	L2	2244720(170)	138(11) 262(10)	0,3712(49) 0,3752(29)	0,994(47) 0,606(25)	31700(8900) 50700(8600)	0,191(18) 0,179(11)	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	0,76
bl8c4	pj019	2	L2a	3385610(220)	170(11) 230(12)	0,3630(31) 0,3551(81)	0,613(24) 1,021(74)	63000(10000) 26000(11000)	0,183(11) 0,203	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	0,57
bl7c4	pj020	2	L2	8405710(350)	154,0(70) 246,0(74)	0,3644(16) 0,3623(26)	0,573(14) 0,924(32)	163000(21000) 139000(22000)	0,1657(70) 0,2114(86)	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	1,23
bl6c4	pj021	3	L3	6046930(350)	143(22) 247(22)	0,3596(66) 0,3531(62)	0,989(77) 0,602(80)	55000(28000) 59000(27000)	0,217(27) 0,219(29)	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	0,68
fdfe3	pj024	2	L2	660156(94)	310,1(21) 152,4(24)	1,24 (fixed) 0,3495(80)	2,34 (fixed) 0,5447(64)	12800(2600) 91600(4200)	0,244(60) 0,1748(30)	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	4,13
edfe2	pj025	2	L2	871060(110)	247,6(25) 154,1(21)	0,3487(10) 0,34995(66)	0,9410(95) 0,5402(57)	83100(4400) 136500(5300)	0,1977(36) 0,1831(26)	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	4,17
edfe3	pj030	3	L3	1041430(130)	128,8(72) 234,4(83)	0,3474(19) 0,35779(94)	1,039(27) 0,439(18)	80000(20000) 95000(23000)	0,1846(84) 0,1513(73)	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	2,48
as-hfo-97r	tp97r4	3	L3	1075150(140)	337(15) 120,5(44)	0,35845(79) 0,3494(24)	0,715(14) 1,348(21)	102000(42000) 59000(13000)	0,152(25) 0,187(11)	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	2,30
as-hfo-97y	tp97y4	3	L3	3173440(250)	237,6(59) 342(10)	0,3589(12) 0,36247(99)	0,525(19) 0,918(11)	109000(17000) 121000(29000)	0,1980(75) 0,189(20)	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	6,64
as-hfo-fv1	tp-fv1x	3	L3	3137150(200)	144,9(67) 221,4(33)	0,36352(53) 0,36598(79)	0,8932(67) 0,5361(91)	343000(51000) 163000(25000)	0,181(12) 0,1445(68)	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	13,26
as-hfo-v2a	tp-v2a	2	L2	3904960(190)	333,7(35) 147,1(12)	0,3507(12) 0,35726(62)	1,310(13) 1,1816(51)	258000(26000) 644000(16000)	0,2131(51) 0,2226(20)	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	89,70
as-hfo-v2b	tp-v2b	2	L2	2724930(160)	252,9(11) 154,4(13)	0,36621(50) 0,35469(62)	0,7061(37) 1,1769(56)	722000(15000) 598000(14000)	0,2045(17) 0,2424(19)	1 (fixed) 1 (fixed)	1 (fixed) 1 (fixed)	72,30
					245,6(12)	0,36516(56)	0,7051(39)	501000(13000)	0,1991(20)	1 (fixed)	1 (fixed)	

Annexe A.4: (2 de 2)