



**Universidade de Brasília - Instituto de Geociências (UnB-IG)**  
**Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas**

**FRACIONAMENTO ISOTOPICA DO NIQUEL, ESTUDO DO CICLO NATURAL E  
ANTROPOGENICO NOS MACICOS ULTRAMAFICAS. O CASO DE BARRO ALTO  
e NIQUELANDIA.**

Gildas Jacques Etienne RATIE  
Tese de Doutorado n°24

**Orientador:**

Prof. Dr. Jérémie GARNIER

**Banca Examinadora:**

Profa. Dra. ADRIANA MARIA COIMBRA HORBE

Dr. GERALDO RESENDE BOAVENTURA

Dr. JEROEN SONKE

Dr. THIERRY BECQUER

**Brasília - DF**

**2015**

Gildas Jacques Etienne RATIE

**FRACIONAMENTO ISOTOPICA DO NIQUEL, ESTUDO DO CICLO NATURAL E  
ANTROPOGENICO NOS MACICOS ULTRAMAFICAS. OCASO DE BARRO ALTO  
e NIQUELANDIA.**

**Programa de Pós-Graduação em Geociências Aplicadas**

**Orientador:** Prof. Dr. Jérémie GARNIER

**Defesa:** 29/09/2015

**Palavras chaves:** METAIS, SOLO, MEIO AMBIENTE, GEOCIENCIAS, GEOLOGIA.

**Keywords:** METALS, SOIL, ENVIRONMENT, GEOSCIENCES, GEOLOGY.

<b>Introduction générale.....</b>	<b>6</b>
<b>Chapitre I – Etat de l’art .....</b>	<b>11</b>
1. Le nickel .....	16
1.1. Généralités.....	16
1.2. Utilisation et production du nickel .....	17
1.3. Ressources en nickel .....	20
2. Gisements latéritiques des milieux ultrabasiques .....	22
2.1. Roches ultrabasiques .....	22
2.2. Couverture latéritique.....	25
2.3. Latérisation et enrichissement en métaux .....	26
2.4. Biodisponibilité et toxicité .....	31
2.5. Spéciation solide .....	32
3. Géochimie isotopique.....	35
3.1. Notion d’isotopes .....	35
3.2. Fractionnement des isotopes stables .....	36
3.2.1. Effets cinétiques .....	37
3.2.2. Effets d’équilibre.....	39
3.2.3. Fractionnement isotopique indépendant de la masse .....	41
3.3. Utilisation des isotopes dans les sciences environnementales .....	42
3.3.1. Les éléments légers .....	42
3.3.2. Les éléments métalliques .....	42
3.3.3. Sources des métaux vs processus de fractionnement .....	43

3.4. Isotopes du Ni.....	46
<b>Chapitre II - Site d'étude - Matériels &amp; Méthodes .....</b>	<b>42</b>
1. Complexe ultrabasique de Niquelândia et Barro Alto .....	51
1.1. Contexte géologique.....	51
1.2. Climat.....	53
1.3. Végétation .....	53
2. Exploitation du nickel à Niquelândia et Barro Alto.....	54
2.1. Exploitation minière.....	54
2.2. Processus métallurgique.....	56
2.3. Gestion des déchets .....	57
3. Echantillonnage .....	59
3.1. Roches et minerais .....	60
3.2. Sols et plantes.....	60
3.3. Eaux.....	61
3.4. Produits de pyrométallurgie .....	61
4. Méthodes analytiques.....	62
4.1. Caractérisation minéralogique.....	62
4.1.1. Diffraction des rayons X .....	62
4.1.2. Microscopie électronique (MEB & MET) et microanalyse (EDS).....	63
4.1.3. Spectroscopie par absorption de rayons X .....	63
4.2. Caractérisation chimique.....	66
4.2.1. Mise en solution et quantification des éléments chimiques .....	66
4.2.2. Capacité d'Echange Cationique .....	67
4.2.3. Extraction au DTPA .....	67
4.3. Analyse en composantes principales.....	67
5. Isotopie du nickel .....	68

## Table des matières

5.1. Purification des échantillons .....	68
5.1.1. Protocole de séparation .....	69
5.2. Mesure isotopique du nickel sur MC-ICP-MS.....	73
5.2.1. Le Neptune MC-ICP-MS .....	73
5.2.2. Conditions de mesure .....	74
5.2.3. Corrections sur la mesure .....	75
5.3. Validation des mesures isotopiques .....	68
5.3.1. Elution des colonnes de purification .....	76
5.3.2. Fractionnement isotopique durant les séparations.....	78
5.3.3. Précision et stabilité de la mesure .....	79
5.3.4. Effets de matrice.....	80
5.3.5. Fractionnement de masse .....	81
5.3.6. Standards internationaux .....	82
<b>Chapitre III - Les isotopes du Ni dans un milieu ultrabasique - Premiers résultats .....</b>	<b>76</b>
Abstract.....	85
1. Introduction .....	86
2. Materials and methods.....	89
2.1. Geological setting and sampling site.....	89
2.2. Sample preparation.....	90
2.2.1. Sampling.....	90
2.2.2. Sample digestion .....	91
2.2.3. Chemical separation of Ni.....	91
2.3. Analytical methods.....	92
2.3.1. Chemical and mineralogical characterization .....	92
2.3.2. Ni isotope measurements .....	93
3. Results and discussion.....	95
3.1. Bulk geochemistry and mineralogical composition of the samples .....	95

Table des matières

3.2. Isotopic compositions.....	100
3.2.1. Regolith samples .....	100
3.2.2. Link between mineralogy and isotopic composition.....	103
4. Conclusions .....	105
Supplementary Data 1 .....	98
Supplementary Data 2 .....	107
Supplementary Data 3 .....	108
<b>Chapitre IV- Couplage isotopie du nickel et spéciation solide .....</b>	<b>101</b>
1. Introduction .....	110
2. Résultats et Discussion.....	112
2.1. Composition élémentaire et minéralogique.....	112
2.2. Composition isotopique du nickel .....	119
2.3. Spéciation solide .....	120
2.3.1. Microscopie électronique et micro-analyse.....	120
2.3.2. Proportions des différentes phases porteuses de Ni par XANES.....	124
2.4. Lien entre spéciation solide, composition élémentaire et isotopie du Ni.....	127
3. Conclusions .....	130
Annexe IV-1 .....	132
Annexe IV-2 .....	133
<b>Chapitre V - Rôle des plantes dans le cycle biogéochimique du nickel .....</b>	<b>126</b>
1. Introduction .....	135
2. Résultats et Discussions .....	138
2.1. Composition élémentaire des sols .....	138
2.2. Composition élémentaire des plantes .....	141

## Table des matières

2.3. Composition isotopique des sols et de la fraction DTPA associée .....	144
2.4. Les isotopes du Ni dans les plantes hyperaccumulatrices et tolérantes .....	145
2.5. Implications sur le cycle biogéochimique du Ni .....	149
3. Conclusions .....	150

## **Chapitre VI - Rôle et apport des activités anthropiques sur le cycle global du nickel..... 145**

Abstract.....	155
1. Introduction .....	155
2. Materials and methods.....	157
2.1. Settings .....	157
2.2. Metallurgical process .....	158
2.3. Sampling and sample preparation .....	159
2.4. Nickel chemical purification .....	160
2.5. Analytical methods.....	160
3. Results .....	162
3.1. Bulk compositions.....	162
3.1.1. Metallurgical samples .....	162
3.1.2. Soil samples.....	163
3.2. Nickel isotopes .....	165
3.2.1. Metallurgical samples .....	165
3.2.2. Soil samples.....	166
4. Discussion .....	168
4.1. Fractionation of Ni isotopes during smelting and refining .....	168
4.2. Ultramafic soil vs non-UM soils .....	170
4.3. Implications for tracing Ni contamination .....	171
5. Conclusion.....	174

## Table des matières

Acknowledgements .....	174
Supplementary data .....	175
Leaching experiment .....	175
Evolution of Ni isotopic composition during leaching experiment .....	175
Nickel isotopic fractionation during proton-promoted weathering .....	175
<b>Synthèse globale et conclusions .....</b>	<b>169</b>
Liste des figures.....	176
Liste des tableaux .....	180
Références bibliographiques .....	182

## *Introduction générale*

Les cycles biogéochimiques des métaux ont été profondément bouleversés par les activités anthropiques particulièrement depuis la révolution industrielle (Reck et al., 2008 ; Rauch & Pacyna, 2009). Ces activités sont à l'origine de flux supplémentaires de métaux, notamment vers les sols et les eaux continentales *via* l'atmosphère. Les rejets anthropiques peuvent contaminer les écosystèmes continentaux par accumulation de métaux, notamment dans les sols, les sédiments, les eaux, et par leur transfert vers les organismes vivants ou d'autres composants de l'écosystème. Il est bien sûr impossible de dresser ici une liste exhaustive des études menées sur les transferts de métaux aux interfaces de l'environnement tant ces travaux sont nombreux et variés (Nriagu & Pacyna, 1988 ; Adriano, 2001 ; Sherwood Lollar, 2005 ; Alloway, 2012), mais celles-ci ont permis de dresser un portrait assez précis du cycle biogéochimique des métaux dans les environnements de surface. Parmi les activités anthropiques particulièrement polluantes figure l'industrie minière, à l'origine de la modification profonde des milieux exploités (excavations, mines à ciel ouvert, galeries, ...) mais aussi d'une grande production de rejets (stériles, scories, cendres, effluents liquides, ...). Ces derniers peuvent renfermer des métaux à des teneurs encore élevées, pouvant contaminer les environnements de surface, par lessivage et/ou retombées atmosphériques (sèches et humides). Bien que le dépôt ait essentiellement lieu au voisinage de la zone d'émission, une fraction de polluants est susceptible d'être transportée sur de très longues distances, comme le démontrent les études réalisées dans les zones polaires (Boutron et al., 1991 ; Hong et al., 2004).

Les sols forment un compartiment clé pour le stockage et le transfert naturel et anthropique des métaux issus de processus naturels et/ou anthropiques (Bourrelier & Berthelin, 1998). Ils contiennent naturellement des métaux, issus de la roche mère, formant ainsi le fond pédogéochimique, auxquels peuvent s'ajouter des apports naturels ou anthropiques. Les sols se situent à l'interface entre l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère, et sont le siège de nombreuses réactions bio-physico-chimiques (dissolution,

## Introduction générale

précipitation, sorption/désorption, oxydo-réduction, absorption). Ce sont ainsi des réacteurs biophysico-chimiques dans lesquels de nombreuses interactions solides – solution ont lieu. Les métaux peuvent alors migrer sous forme dissoute ou colloïdale suite à des changements de pH du sol, de température, de potentiel redox, de porosité, ainsi que suite à la décomposition de matière organique, ou à l'activité biologique, notamment microbienne (Kennedy et al., 1997).

Plus que la teneur totale, la forme chimique ou spéciation des éléments métalliques et leur partition entre les différents compartiments liquides et solides vont déterminer leur mobilité, leur biodisponibilité et leur toxicité potentielle (McLaughlin et al., 2000). La présence des métaux dans les sols constitue donc à long terme un risque de pollution des eaux naturelles *via* la solution des sols, et à court terme un risque de contamination pour la faune et la flore. Il est donc fondamental de bien étudier le cycle biogéochimique naturel et anthropique des métaux, afin de mieux connaître les sources et puits de ces éléments, ainsi que les différents mécanismes contrôlant leur spéciation et leurs interactions entre les différentes phases. Les résultats de ces études, forcément pluri-disciplinaires, doivent permettre de mieux interpréter le devenir de ces métaux potentiellement toxiques dans la « zone critique de la Terre », interface située entre le sommet de la biosphère et la base des sols au contact avec les roches mères de la lithosphère et intégrant les zones d'altérations (Banwart et al., 2012).

Depuis plusieurs décennies, les isotopes stables des éléments légers (H, C, O, N, S) ont été utilisés avec succès pour étudier leur cycle biogéochimique dans différents contextes (*e.g.* cycle global des éléments, conditions climatiques passées, traçage de source, biologie végétale, chimie de l'environnement, ...) (voir les reviews de Fry, 2006 ; Michener & Lajtha, 2007 ; Hoefs, 2009). Avec les développements technologiques permettant la mesure à haute précision des isotopes stables des éléments, la quasi-totalité du tableau périodique peut désormais être mesurée, ce qui ouvre ainsi de nouvelles perspectives de recherches. Ainsi, depuis une quinzaine d'années, certains isotopes stables des métaux (Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb,...) sont utilisés comme des traceurs de choix pour distinguer les différentes sources de métaux, aussi bien naturelles qu'anthropiques (Johnson et al., 2004 ; Bullen et al., 2012, 2014 ; Wiederhold, 2015). En effet, la signature isotopique d'un élément mesuré dans

## Introduction générale

l'environnement dépend de la signature isotopique de sa source, potentiellement modifiée par des processus naturels ou anthropiques (réactions d'oxydo-réduction, complexation, évaporation, cycle biologique, ...) contrôlant et modifiant ainsi ses rapports isotopiques (Wiederhold, 2015).

Concernant le nickel, les premières études ont été réalisées sur des matériaux extraterrestres (météorites) pour identifier les anomalies de composition isotopique du nickel (*e.g.* Morand & Allègre, 1983 ; Shimamura & Lugmair, 1983 ; Birck & Lugmair, 1988 ; Moynier et al., 2007). Des études plus récentes se sont intéressées à la composition isotopique du nickel dans les échantillons terrestres (Cameron et al., 2009 ; Gall et al., 2012, 2013 ; Gueguen et al., 2013 ; Cameron & Vance, 2014 ; Deng et al., 2014 ; Hofmann et al., 2014 ; Porter et al., 2014 ; Estrade et al., 2015 ; Ratié et al., 2015), ainsi qu'à son fractionnement isotopique lors de processus biologiques (Deng et al., 2014 ; Estrade et al., 2015), de précipitation, de dissolution et d'adsorption (Fujii et al., 2011, 2014 ; Lazar et al., 2012 ; Estrade et al., 2015 ; Ratié et al., 2015 ; Wasylenki et al., 2015), montrant une variabilité importante des signatures isotopiques, avec des valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  variant de  $-1,03\text{ ‰}$  (sulfures magmatiques) à  $+2,52\text{ ‰}$  (sédiments océaniques).

Les objectifs de cette thèse ont été, dans un premier temps, d'évaluer le fractionnement isotopique du nickel associé aux processus naturels

(1) d'altération supergène dans un système riche en Ni, à savoir le complexe ultrabasique de Barro Alto (Goiás, Brésil), et (2) de prélèvement/recyclage du Ni par les plantes dans ce massif ainsi que dans celui de Niquelândia (Goiás, Brésil).

Dans un second temps, les objectifs ont été

(3) d'estimer le fractionnement isotopique du nickel durant les processus de pyrométallurgie exploitant les minerais de Ni, menant à la production de FeNi et de différents résidus miniers, et (4) d'en évaluer son potentiel dans le traçage d'éventuelles contaminations dans l'écosystème.

## Introduction générale

L'approche proposée dans cette thèse a été pluridisciplinaire vue la complexité du système qui couvre les différents compartiments de la zone critique. Aussi, elle a combiné les mesures des rapports isotopiques du Ni et la détermination de sa spéciation solide, i.e. les phases porteuses de Ni, dans les sols, les profils latéritiques, les solutions du sol et les plantes dans un milieu ultrabasique, afin de mieux appréhender le cycle du Ni entre les différents compartiments, pour *in fine* mieux comprendre son devenir dans l'environnement. Les deux sites d'étude, i.e. les massifs ultrabasiques de Barro Alto et Niquelândia, sont deux sites miniers où sont exploités des gisements latéritiques nickélifères développés sous un climat (inter)tropical. Les mines de nickel étudiées sont exploitées à ciel ouvert par l'entreprise Anglo American et possèdent chacune son usine de pyrométallurgie, qui produit du ferronickel, alliage composé d'environ 33% Ni et 66% Fe. Ces deux usines, Codemin à Niquelândia et Barro Alto, sont entrées en fonction en 1982 et 2011, et ont produit respectivement 9 000t et 28 000t de FeNi en 2014 ([www.angloamerican.com](http://www.angloamerican.com)). Elles n'ont pas tout à fait le même processus, la même taille, le même rendement, la même quantité et la même gestion des déchets.

Ce manuscrit de thèse s'articule en six parties autour de trois axes principaux concernant le cycle biogéochimique du Ni dans l'environnement et son rôle : système naturel dans le profil d'altération – cycle biologique de surface – perturbations anthropiques. Après cette introduction, la première partie dresse un état de l'art sur le Ni et sur l'intérêt de l'utilisation de ses isotopes dans la compréhension des processus de fractionnement et du traçage de ses sources, naturelles et anthropiques dans l'environnement, plus particulièrement au cœur des écosystèmes ultrabasiques. Les complexes ultrabasiques de Barro Alto et de Niquelândia seront ensuite présentés avec leurs différentes caractéristiques, puis l'ensemble des méthodes analytiques utilisées dans cette thèse, ainsi que la validation des mesures isotopiques du Ni. La troisième partie présentera les premiers résultats obtenus sur des échantillons prélevés sur un front d'exploitation minier à Barro Alto montrant un fractionnement isotopique du Ni au cours de l'altération supergène (Ratié et al., 2015). La

## Introduction générale

quatrième partie s'intéressera au lien éventuel entre la spéciation solide du Ni et sa signature isotopique. Pour cela, une étude détaillée d'un profil d'altération a été menée et illustrera la complexité des processus naturels présents sur ce site d'étude et la difficulté d'établir un lien univoque entre spéciation solide et signature isotopique du nickel. La cinquième partie portera sur l'étude du cycle de surface du Ni, i.e. dans les sols, et sur le rôle des plantes tolérantes et hyperaccumulatrices de Ni dans le fractionnement isotopique du Ni mesuré en surface. La dernière partie se focalisera sur le cycle anthropique du Ni, en particulier sur l'impact potentiel de l'activité pyrométallurgique sur le fractionnement isotopique du Ni. Une attention particulière sera portée sur la possibilité de tracer les contaminations anthropiques dans un contexte naturellement riche en Ni par les signatures isotopiques de Ni. Enfin la conclusion générale discutera de l'ensemble des résultats, en reliant les différentes études afin de répondre aux questionnements sur le cycle biogéochimique du Ni naturel et anthropique dans les différents compartiments de l'environnement.

Dans ce manuscrit, le chapitre III correspond à l'article « Nickel isotope fractionation during tropical weathering of ultramafic rocks » publié dans *Chemical Geology* (Ratié et al., 2015). Le chapitre VI correspond à l'article intitulé « Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and refining: implication for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils » par Ratié et collaborateurs (*Applied Geochemistry*).

Cette thèse, financée par le ministère de l'éducation et de la recherche (G. Ratié), a bénéficié du soutien financier des programmes EC2CO (INSU-CNRS, 2011-2012, resp. C. Quantin), du projet européen NYDIFICS (IRSES, FP7, n°318123, resp. C. Quantin) et du projet Ciência sem Fronteiras (professeure invitée C. Quantin). Pendant ces trois années de thèse réalisées en cotutelle entre les universités Paris Sud et de Brasilia, j'ai séjourné 13 mois à Brasilia (Brésil), durant lesquels j'ai dû répondre aux exigences de la cotutelle, à savoir valider 30 crédits (environ 300h de cours avec examens). Durant cette thèse, j'ai également assumé le rôle de moniteur à l'Université Paris Sud avec une charge de cours, TD et TP d'environ 180 heures sur les trois années de doctorat.

## Introduction générale

Tous les résultats présentés dans cette thèse sont tous originaux et j'ai réalisé l'ensemble des expérimentations et des interprétations des données chimiques, physiques, isotopiques et minéralogiques. Cependant, le traitement et l'interprétation des données d'absorption X (XAS) ont été réalisés plus particulièrement par Cécile Quantin, Emmanuelle Montargès-Pelletier (LIEC) et Delphine Vantelon (synchrotron SOLEIL).

# *Chapitre I*

## *Etat de l’art*

Ce chapitre s’articule autour de deux grandes parties. La première présente des généralités sur le nickel, ses sources et son usage. La seconde partie décrit l’intérêt de l’utilisation des isotopes dans les travaux de recherche portant sur la compréhension globale des cycles des métaux, ainsi que pour le traçage de leurs sources et des processus naturels et anthropiques impliquant un fractionnement isotopique.

*Afin de faciliter la lecture de ce manuscrit, on assimilera les profils d’altérations et les sols développés sur les roches ultrabasiques à des profils et sols ultrabasiques.*

# 1. Le nickel

## 1.1. Généralités

Le nickel (Ni) a été isolé en 1751 par Axel Fredrick Cronstedt à Stockholm (Suède). Le nom vient de l’allemand « kupfernickel » désignant le minerai pentlandite, signifiant « cuivre du diable » ou « cuivre de Saint Nicolas ». Les nickels et les cobolds sont également des esprits malins supposés hanter les mines pour corrompre les minerais en leur donnant une couleur verte (Emsley, 1993).

Le Ni est un métal du groupe VIII-B de la série des éléments de transition et fait partie des métaux non-ferreux. Comme tous les métaux non-ferreux, le nickel ne peut pas être créé artificiellement ni détruit. Il est le septième métal de transition le plus abondant dans la croûte terrestre avec environ 80 mg/kg, quand le noyau terrestre est lui essentiellement composé de fer et de nickel (Boldt, 1967 ; Routhier, 1980 ; Rauch & Pacyna, 2009). Le nickel, comme le fer le cobalt et le gadolinium, est ferromagnétique au voisinage de la température ambiante.

La structure électronique des derniers niveaux d’énergie de l’atome de nickel  $(3d)^8(4s)^2$  permet la formation d’ions  $Ni^{2+}$  par perte de deux électrons  $(4s)^2$  et de 2 liaisons iono-covalentes (NiO). L’ion «  $Ni^{2+}$  » est le plus répandu et est de couleur verte. Le Ni possède deux états d’oxydation : +II et +III mais seule la forme +II est stable dans les conditions de surface terrestre. La forme la plus stable en solution est l’ion divalent  $Ni^{2+}$  sous sa forme hexahydratée  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  (Baes & Mesmer, 1976).

Enfin, dans la nature, il existe cinq isotopes stables du Ni :  $^{58}Ni$ ,  $^{60}Ni$ ,  $^{61}Ni$ ,  $^{62}Ni$  et  $^{64}Ni$ ,  $^{58}Ni$  étant le plus abondant (Tab.I-1). Le  $^{62}Ni$  est le nucléide le plus stable de tous les éléments existant, c’est-à-dire ayant la plus grande énergie de liaison par nucléon (8,7948 MeV), devant les deux isotopes du Fe,  $^{58}Fe$  et  $^{56}Fe$ .

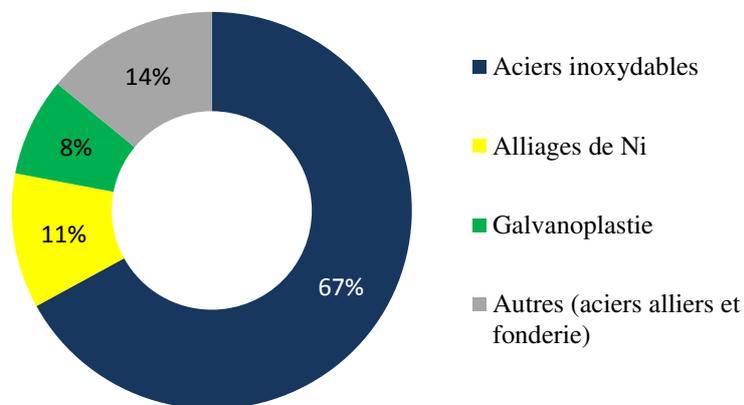
**Tableau I-1 : Répartition naturelle des isotopes du Ni dans la nature**

	<sup>58</sup> Ni	<sup>60</sup> Ni	<sup>61</sup> Ni	<sup>62</sup> Ni	<sup>64</sup> Ni
Proportion des isotopes naturels (%)	68.08	26.22	1.14	3.63	0.93

## 1.2. Utilisation et production du nickel

L’utilisation du Ni est très ancienne et pourrait remonter jusqu’à 3500 ans av. J.C. Des bronzes trouvés en Syrie possèdent une teneur en Ni atteignant 2 % (Rosenberg, 1968) et d’anciens manuscrits chinois suggèrent que le « cuivre blanc » était utilisé en Chine entre les XVIII<sup>e</sup> et XV<sup>e</sup> siècles (McNeil, 1990).

En 2014, le Ni est principalement utilisé pour les aciers inoxydables, qui ont des teneurs en Ni allant de 8 à 12 %, pour les alliages de Ni (25 à 100 % de Ni), pour la galvanoplastie et pour les aciers alliés et fonderie (< 4 % de Ni) (Fig. I-1) (Crundwell et al., 2011 ; ERAMET 2014 ; USGS 2015).



**Figure I-1 : Répartition de l’utilisation mondiale du Ni exploité en 2014 (ERAMET 2014, USGS 2015)**

Les aciers inoxydables sont produits à partir de ferronickel, tandis que la galvanoplastie, l’électronique et les batteries sont faites avec des sels de Ni. Les alliages de nickel sont de trois types :

- les alliages fer-nickel sont utilisés pour leurs propriétés physiques (non dilatables en dessous de 200°C, utilisés en cryogénie, dans les écrans de téléviseurs cathodiques, et pour les ressorts de montres, leur premier emploi).
- les alliages cuivre-nickel présentent une très bonne résistance à la corrosion en milieu acide ou en milieu aquatique, ainsi qu’une bonne aptitude à la mise en forme et au soudage.
- les superalliages, à base de Ni ou de Co, présentent une composition complexe ( $\text{NiCr}_{29}\text{Fe}$ ,  $\text{NiCr}_{19}\text{Co}_{18}\text{Mo}_4\text{Ti}_3\text{Al}_3$ ,  $\text{NiCr}_{22}\text{Mo}_9\text{Nb}$  ; Colombié, 2008). Ils démontrent une excellente résistance à la corrosion sèche à haute température ainsi que de très bonnes propriétés mécaniques. L’alliage Inconel 600, utilisé pour certaines pièces des réacteurs nucléaires à eau pressurisée des centrales françaises, est par exemple un alliage à base de Ni, de Cr et de Fe.

Ces différents produits de Ni sont obtenus par des procédés de pyrométallurgie et d’hydrométallurgie, en fonction des minerais utilisés (Diaz, 1988 ; Kerfoot & Weir, 1988).

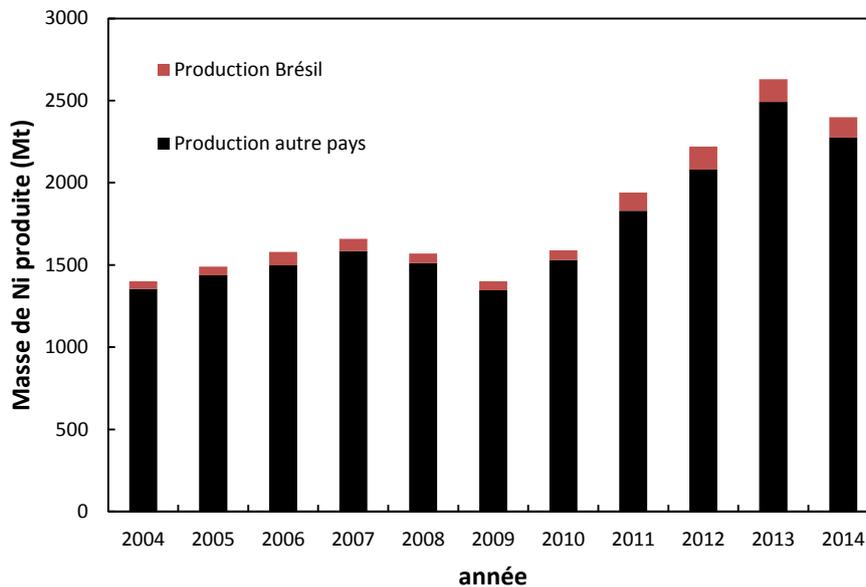
Selon les compagnies et le produit final recherché, les procédés pyrométallurgiques peuvent être différents, mais sont constitués essentiellement de trois étapes :

- (i) une préparation du minerai avec broyage, séchage et calcination,
- (ii) la fusion en conditions réductrices est réalisée à une température d’environ 1400 °C dans des fours électriques,
- (iii) la matte récupérée est raffinée selon divers procédés en fonction du produit souhaité (pyrométallurgie, vapométallurgie, électroraffinage, lixiviation suivie ou non d’une réduction à l’hydrogène, hydrométallurgie, électrolyse avec électrodes insolubles).

La pyrométallurgie est utilisée par plusieurs compagnies comme INCO (usines de Cooper Cliff au Canada et de Soroako en Indonésie), Falconbridge (usine Canadienne de Falconbridge, usine de Bonao en République Dominicaine), Eramet/SLN (usine de Doniambo en Nouvelle Calédonie), Anglo American (usines de Barro Alto et Codemin à Niquelândia au Brésil).

L’hydrométallurgie est une technique plus récente (début du XX<sup>ème</sup> siècle) utilisée par certaines compagnies comme par exemple Ambatovy (Madagascar), Moa Bay (Cuba), Niihama (Japon), Vale NC (Nouvelle Calédonie). Elle comprend une mise en solution des différents métaux à l’aide le plus souvent d’acide sulfurique, puis une séparation des différents métaux par cémentation, précipitation ou extraction par un solvant. Les procédés d’hydrométallurgie sont considérés comme plus coûteux en termes d’énergie et de gestion environnementale, mais plus simples en termes de processus métallurgique (Dalvi et al., 2004 ; Mudd, 2010).

En réponse à la demande grandissante en Ni sur les marchés, la production mondiale de Ni a quasiment doublé en 10 ans (Fig. I-2). En 2014, la production estimée de Ni dans le monde est de 2 400 000 tonnes (USGS, 2015) et les réserves sont estimées à 81 000 000 tonnes. Dans le cas du Brésil, la production a triplé durant les dix dernières années (USGS, 2015), pour atteindre en 2014 une production estimée à 126 000 tonnes de Ni (5,25% de la production mondiale).



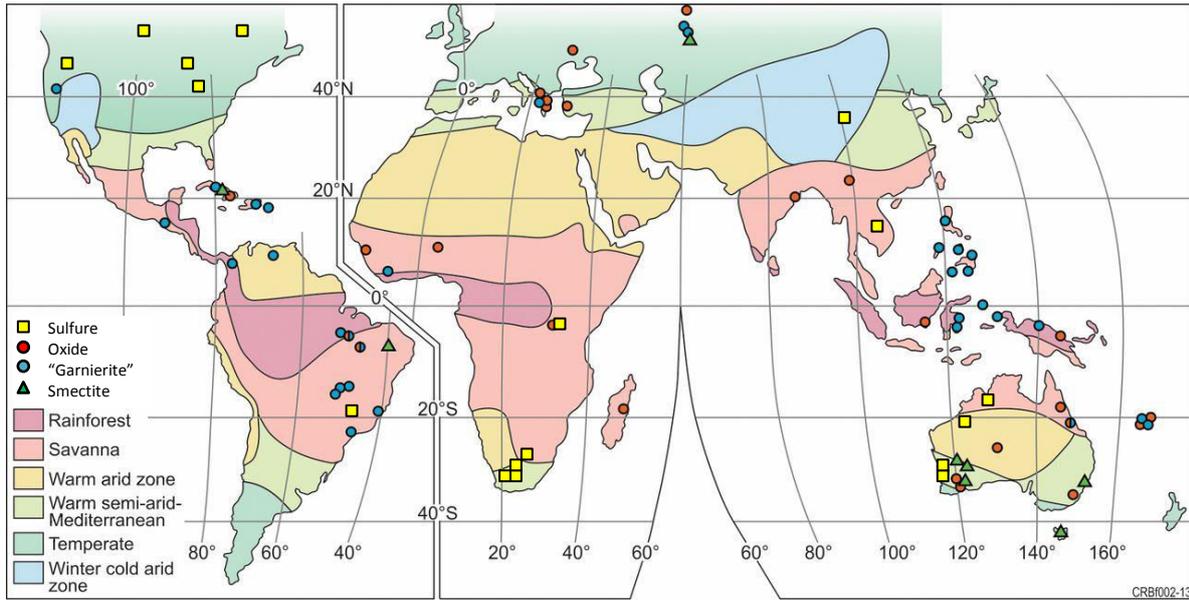
**Figure I-2 : Evolution de la production (Mt : Millions de tonnes) mondiale de Ni au cours du temps, à partir des données fournies par USGS (2015).**

Selon l’USGS en 2014, avec 440 000 t les Philippines sont les plus grands producteurs de Ni devant la Russie (260 000 t), l’Indonésie (240 000 t), le Canada (233 000 t) et l’Australie (220 000 t). Les réserves les plus importantes se trouvent en Australie (19 000 000 t), en Nouvelle Calédonie (12 000 000 t) et au Brésil (9 100 000 t) où les épais manteaux latéritiques renferment de grandes quantités de minerais.

### 1.3. Ressources en nickel

Historiquement, il a fallu attendre le milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle pour découvrir la pyrrhotite en Norvège (1848), puis la garniérite en Nouvelle Calédonie (1865) (Garnier, 1867). Les réserves de Ni sont souvent associées aux minerais de fer, de cobalt, de cuivre et de chrome. Les minerais recherchés pour extraire le nickel sont de deux types : sulfurés et « oxydés ».

Les minerais sulfurés (environ 30 % des réserves de Ni), sont issus des roches volcaniques ultrabasiques (komatiite) et sont exploités dans des mines souterraines. Le principal minéral porteur de Ni est la pentlandite ((Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) (Naldrett et al., 1979; Hoatson et al., 2006). Les minerais ont des teneurs allant de 0.7 à 3 % wt Ni. Ils sont concentrés par flottation à des teneurs de 10 à 15 wt % Ni. Ces minerais sont principalement exploités en Russie, au Canada, en Australie de l’Ouest, en Chine, en Afrique Australe et en Finlande (Fig. I-3).



**Figure I-3 : Répartition des principaux gisements de Ni dans le Monde (modifié d’après Butt & Cluzel, 2013).**

Les minerais latéritiques représentent environ 70% des réserves en Ni, et sont exploités dans des mines à ciel ouvert. Par rapport aux minerais sulfurés, ils ne peuvent pas être concentrés par voie physique, ils ne contiennent pas ou très peu de soufre, mais du cobalt et du fer à des teneurs très variables selon le minerai (Reid, 1988). Le Ni se trouve dans trois types de minerais : les oxydes, les silicates oxydés et hydratés (Tab. I-2).

**Tableau I-2 : Différentes familles de phases porteuses de Ni avec des exemples de formule chimique, dans les différents types de dépôts latéritiques (Butt & Cluzel, 2013). Les teneurs moyennes en Ni sont représentées en % massique.**

	Oxyde	% massique Ni
Goethite	$(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}(\text{OH})$	2
Absolane	$(\text{Ni},\text{Co})_{2-x}\text{Mn}^{4+}(\text{O},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	16
Silicate hydroxylé		
Serpentine	$(\text{Mg},\text{Fe},\text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	6-33

Chlorite	$(\text{Fe,Mg,Ni,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	3-17
Talc	$(\text{Mg,Ni})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	16-27
<b>silicate hydraté</b>		
Smectite	$\text{Na}_{0,3}(\text{Fe}^{\text{III}},\text{Ni})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4
Sepiolite	$(\text{Mg,Ni})_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24

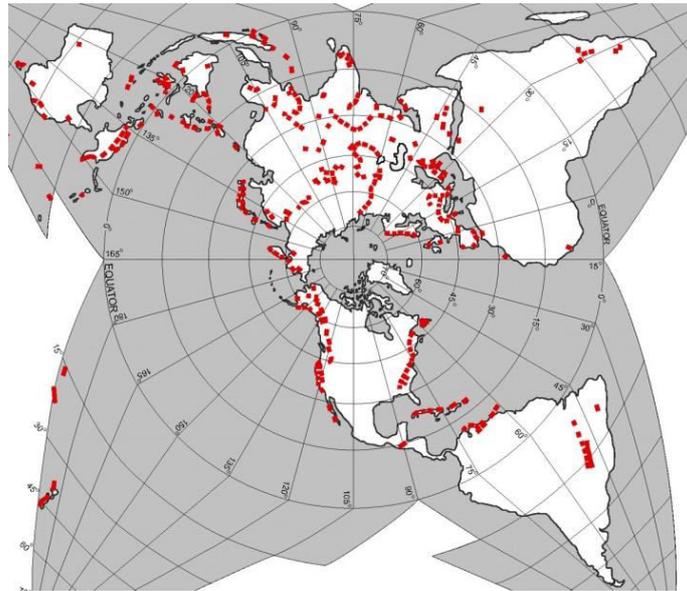
La teneur en Ni peut atteindre 33 wt % dans les minéraux silicatés, où le Ni se substitue au Mg (serpentine, chlorite, sepiolite, talc, etc : mélange appelé « garniérite » dans le langage minier) (Gaudin et al., 2004 ; Wells et al., 2009). Le Ni peut aussi être substitué au Fe dans la goethite ainsi qu’au Mn dans des oxydes de Mn. Dans la goethite, la teneur en Ni est plus basse que dans les minéraux argileux, ne dépassant pas 2 wt% (Dalvi et al., 2004; Butt & Cluzel, 2013). Ce type de minerai est exploité principalement en Nouvelle Calédonie, mais aussi en Colombie, en Indonésie, aux Philippines, en Australie, au Brésil, à Cuba et en République Dominicaine (Fig. I-3).

Enfin, riches en Cu, Ni et Co, les nodules polymétalliques des fonds marins pourraient constituer une ressource minérale stratégique (Lenoble, 1992). Leur dispersion et la variété de leur composition compliquent cependant leur exploitation. Petites boules brunâtres de 5 à 10 centimètres de diamètre, ces concrétions ferro-manganiques se retrouvent dans les fonds marins entre 4 000 et 6 000 m de profondeur et leur teneur en Ni peut aller jusqu’à 13 400 mg/kg (Nod-P - 1, matériel de référence, USGS).

## 2. Gisements latéritiques des milieux ultrabasiques

### 2.1. Roches ultrabasiques

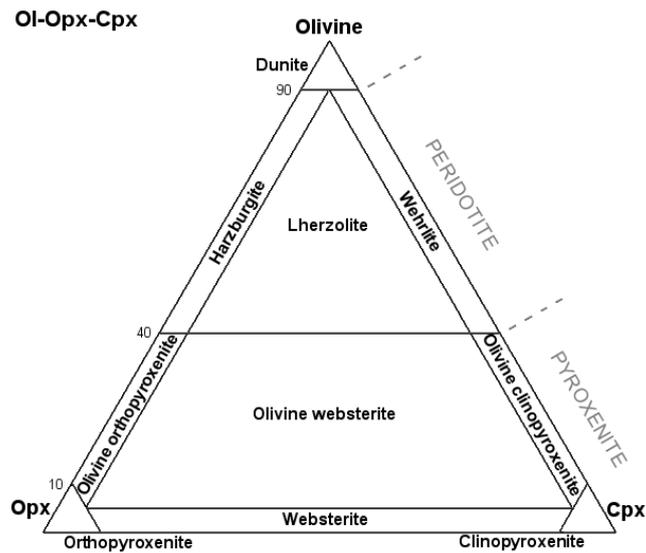
Les roches ultrabasiques et les serpentinites des complexes ophiolitiques ne représentent qu’environ 1 % des roches affleurantes (Oze et al., 2007) (Fig. I-4). Ces roches mantelliques affleurent à la surface de la Terre, le plus souvent suite à des processus d’obduction datant du Miocène/Pliocène (Caraïbes, Philippines, Indonésie, Nouvelle Calédonie, etc.), mais parfois aussi suite à des intrusions magmatiques plus anciennes datant du Précambrien (Brésil, Madagascar, Australie) (Brand et al., 1998 ; Dalvi et al., 2004).



**Figure I-4 : Carte de distribution des serpentinites et ophiolites à la surface de la Terre (Oze et al., 2007).**

Les roches ultrabasiques constituent trois grandes familles : les péridotites, les pyroxénites et les amphibolites. Chacune de ces familles est subdivisée en plusieurs types de roches, suivant la nature du ou des minéraux prédominants. Les types les plus répandus sont, parmi les péridotites : la dunite (olivine seule), la harzburgite (olivine + orthopyroxène), la wehrlite (olivine + clinopyroxène) et la lherzolite (olivine + orthopyroxène + clinopyroxène) ; parmi les pyroxénites : les orthopyroxénites et clinopyroxénites et la webstérite (orthopyroxène + clinopyroxène) (Trescases, 1975 ; Streckeisen, 1976) (Fig. I-5).

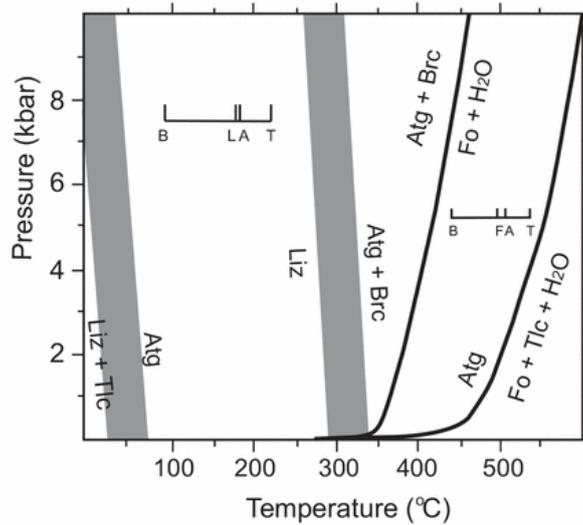
Les amphibolites sont des roches métamorphiques constituées essentiellement d’amphibole alumineuse et de feldspath plagioclase en proportions variables, avec ou sans quartz. Selon leur origine, on distingue les orthoamphibolites, qui dérivent du métamorphisme des roches magmatiques basiques et les paraamphibolites, qui sont issues du métamorphisme de roches sédimentaires.



**Figure I-5 : Classification des roches ultrabasiques d’après Streckeisen (1976). Ol : olivine, Opx : orthopyroxène, Cpx : Clinopyroxène.**

Les roches UB sont essentiellement composées (>90%) de minéraux ferromagnésiens (olivines, pyroxènes, amphiboles) et présentent des teneurs faibles en Si et Al. L’olivine est le minéral primaire le plus riche en Ni avec des teneurs allant jusqu’à 0,5 wt %, quand les pyroxènes contiennent environ 0,1 wt % (Trescases, 1975 ; Bariand et al., 1977).

La composition de ces roches varie néanmoins d’une localité à une autre, en particulier entre les roches magmatiques et les roches obductées pouvant subir un phénomène de serpentinisation au cours du métamorphisme hydrothermal et du rééquilibrage avec les conditions supergènes (température, pression, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) à la base de la croûte océanique. Ce processus hydrothermal altère l’olivine et les pyroxènes des roches UB en serpentines par interaction avec les fluides chauds circulant dans la croûte océanique (Fig. I-6). Les serpentines se retrouvent alors être les principales phases porteuses de Ni dans les serpentinites.



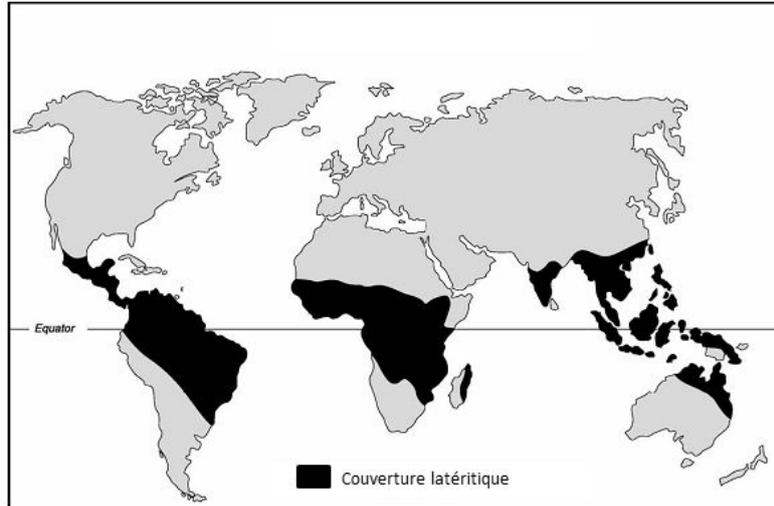
**Figure I-6 : Diagramme de phase possible pour le système MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O pour illustrer les différentes conditions de températures et de pression dans lesquelles les serpentines peuvent se former (Evans et al., 2004, 2013). A, Atg : antigorite ; B, Brc : brucite ; F, Fo : forstérite ; L, Liz : lizardite ; Tlc : talc.**

## 2.2. Couverture latéritique

A la surface de la terre, l’altération des roches dépend de nombreux paramètres comme la nature de la roche, la topographie, les agents biologiques, le temps et le climat (Jenny, 1942). Dans le cadre de cette thèse, on s’intéresse à l’altération supergène des roches UB en contexte (inter)tropical, où se forment des profils d’altération épais à travers l’altération chimique hydrolitique et la lixiviation intense des éléments les plus mobiles (Strakhov et al., 1967).

Les couvertures latéritiques sont les produits résiduels de l’altération chimique et physique sélective des roches, recyclant les éléments les moins mobiles sous des formes minéralogiques en équilibre avec les conditions d’altération de la surface de la Terre, comme les oxyhydroxydes métalliques et les argiles minéralogiques. Elles couvrent environ 32 % de la surface de la Terre, où domine actuellement l’altération de types monosiallitique et

ferrallitique (Fig. I-7) (Pédro, 1968 ; Nahon, 2003). L’épaisseur des latérites peut atteindre plusieurs dizaines de mètres, et elles représentent plus de 85% en volume de la couverture pédologique à travers le monde (Nahon, 2003).



**Figure I-7 : Répartition des couvertures latéritiques à la surface du globe (d’après Nahon et al., 2003).**

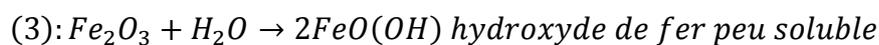
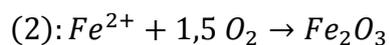
### **2.3. Latérisation et enrichissement en métaux**

L’altération d’un massif ultrabasique ne conduit pas forcément à la genèse d’un gisement latéritique économiquement intéressant. Le contexte morpho-tectonique doit être suffisamment stable pour garantir la préservation du manteau d’altérites, faute de quoi l’érosion des produits d’altération limite l’accumulation de Ni. En contexte intertropical, les profils latéritiques sont en général associés à des surfaces d’aplanissement, dont la formation a demandé plusieurs millions, voire plusieurs dizaines de millions d’années (Melfi et al., 1980). Les fortes précipitations (entre 1 000 et 2 000 mm/an), ajoutées aux températures élevées (environ 30°C de température annuelle) augmentent le rapport altération/érosion et favorisent donc la formation de profils latéritiques. Lorsque les processus d’altération

chimique l’emportent sur le processus d’érosion mécanique, sur de grandes périodes de temps, de véritables gisements métallifères d’intérêt économique peuvent se former par le jeu de la mobilité différentielle des éléments au cours de la dissolution des roches des cratons de la zone (inter)tropicale.

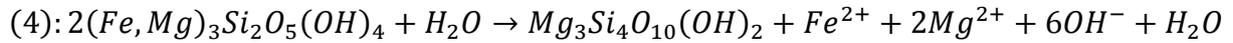
Ainsi, les principaux gisements nickelifères latéritiques sont situés au Brésil, à Cuba, en Afrique, en Indonésie et Papouasie Nouvelle-Guinée, en Australie et en Nouvelle-Calédonie dans les zones d’allitisation et de monosialisation (Fig. I-7).

Comme évoqué précédemment, les roches ultrabasiques et les serpentinites sont essentiellement composées de minéraux ferromagnésiens (olivines, pyroxènes, amphiboles, serpentines) particulièrement sensibles à l’altération supergène. Le processus de latéritisation consiste en une hydrolyse poussée des minéraux primaires de la roche mère sous l’action des eaux météoritiques, associée à une lixiviation intense des éléments mobiles dissous. Le calcium, le magnésium, le silicium, le sodium et le potassium sont les premiers éléments à être lixiviés (Bosio et al., 1975 ; Trescases, 1975, 1979 ; Nahon et al., 1982 ; Colin et a., 1985, 1990). Ci-dessous est présenté un exemple de réaction d’hydrolyse (1), d’oxydation (2) et d’hydratation (3) pour illustrer la perte de Si et Mg au cours de l’altération de l’olivine, et la néoformation de goethite.

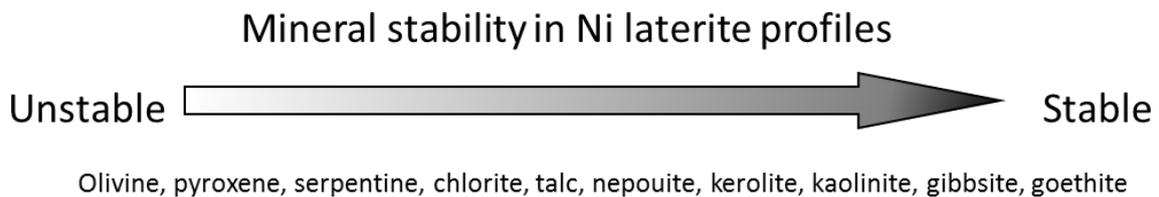


En revanche, les métaux comme l’aluminium, le fer, le manganèse, le chrome et le nickel restent piégés au sein du profil, malgré la mobilité relativement importante du Ni et du Mn. Ce premier stade d’altération produit des unités riches en phyllosilicates, en raison de la formation de minéraux secondaires riches en magnésium, comme par exemple la formation de

saponite (4) à partir de serpentine formée lors de la serpentinisation ou lors de l’altération supergène.



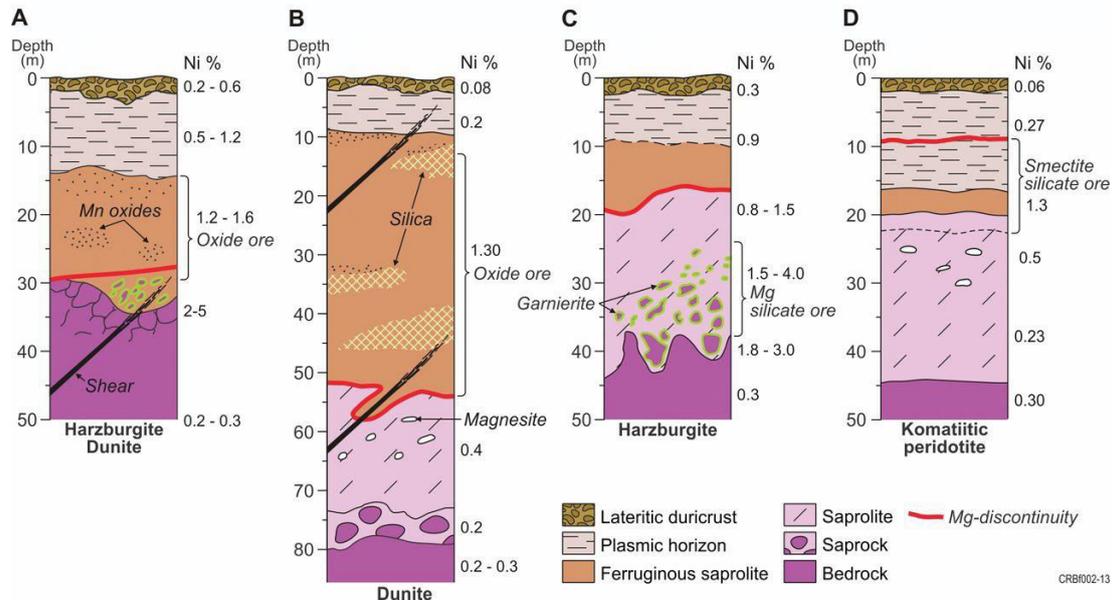
L’unité qui se forme au niveau du front d’altération de la roche mère est appelée la zone saprolitique, où l’on reconnaît encore en partie la structure et la minéralogie de la roche mère (Fig I-6). L’altération de cette unité saprolitique se poursuit par la lixiviation du Mg et du Si restant pour former l’horizon latéritique particulièrement riche en oxydes de Fe et Mn (Esson & Dos Santos, 1978 ; Schwertmann & Latham, 1986 ; Becquer et al., 1995, 2006, Garnier et al., 2009). En surface, s’individualise le sol, riche en goethite (mais aussi en hématite pour les latosols brésiliens), dernier stade d’altération dans un profil type latéritique (Fig. I-8) (Dublet et al., 2012).



**Figure I-8 : Solubilité relative des principaux minéraux des régolithes latéritiques à pH neutre d’après Golightly (1981).**

Ces latérisations sont donc souvent décrites par des profils d’altération dont les unités sont définies par leurs caractéristiques minéralogiques, chimiques et texturales (Brand et al., 1998 ; Gleeson et al., 2003). Plusieurs types de profils d’altération sont proposés selon les épaisseurs relatives des horizons d’altération, la nature des phases porteuses de Ni et la localisation principale des enrichissements en Ni (Fig. I-9). En climat très humide (ex : Cuba), l’unité latéritique est particulièrement épaisse et riche en Ni, tandis qu’en climat chaud et plus

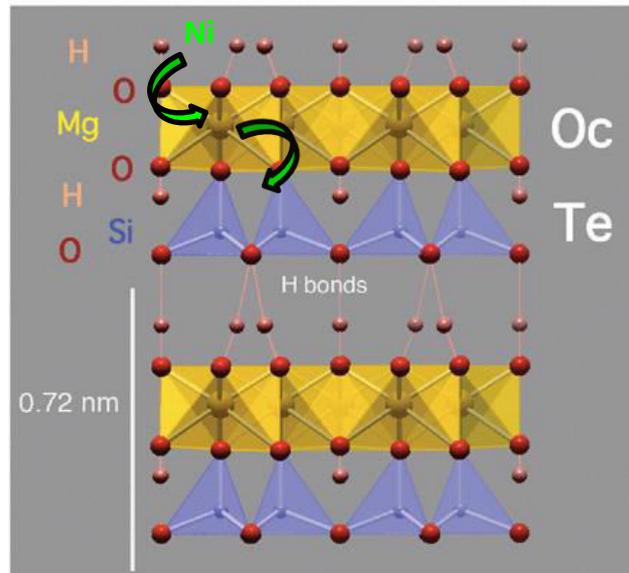
sec (ex : Australie), un horizon riche en smectite se développe. En climat intermédiaire (ex : Brésil ou Nouvelle-Calédonie) l’horizon saprolitique est plus développé et enrichi en Ni (Trescases, 1981, 1986 ; Elias, 2002 ; Gleeson et al., 2003 ; Gaudin et al., 2004 ; Butt & Cluzel, 2013).



**Figure I-9 : Profils types d’altération rencontrés au niveau des couvertures latéritiques développées sur roches ultrabasiques, distingués ici selon l’horizon riche en Ni (Butt & Cluzel, 2013) : A et B : oxydes, C : Silicates hydratés D : Silicates argileux. Les échelles et les épaisseurs relatives des différentes unités sont à considérer à titre d’exemple car elles sont très variables d’un profil à l’autre.**

Ces profils latéritiques sont une représentation type des profils montrant une redistribution du nickel liée à plusieurs processus. Le processus d’enrichissement de Ni le plus souvent proposé consiste à une libération progressive du Ni lors de la dissolution des silicates primaires de la roche mère. Cette dernière est suivie d’une adsorption sur les oxydes de Fe, puis de sa désorption ou exclusion au cours de la cristallisation de la goethite (Dublet et al., 2015). Le Ni est alors lixivie vers les horizons saprolitiques où il va venir remplacer le Mg dans les sites octaédriques des minéraux secondaires se formant dans cette unité (Fig. I-10 ; Manceau & Calas, 1985 ; Galois et al., 1995). Cette substitution classique est liée à la charge

ionique identique des cations  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , ainsi qu’à leur taille comparable en coordination octaédrique (0,69 Å et 0,72 Å ; Shannon, 1976). Dans la goethite, Carvalho-e-Silva et al. (2002, 2003) ont montré une substitution isomorphe de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{Ni}^{2+}$  en proposant que le défaut de charge induit et la différence sensible de taille des cations en coordination octaédrique (0,69 Å et 0,55 Å ; Shannon, 1976) soient compensés par une hydroxylation et une distorsion de la maille.



**Figure I-10 : Structure cristalline de la lizardite avec la diffusion suivie d’un échange d’un cation  $\text{Mg}^{2+}$  par un cation  $\text{Ni}^{2+}$  (modifié d’après Evans et al., 2013).**

Les sols développés en contexte ultrabasique, en conditions (inter)tropicales sont caractérisés par une faible teneur en nutriments Ca, K, N et P en raison de leur faible teneur dans le matériau parental et de leur forte lixiviation. Ces sols possèdent également un rapport Ca/Mg très faible (généralement inférieur à 0,3) et des teneurs en métaux (Ni, Cr, Co) élevées par rapport aux sols développés sur roches non ultrabasiques (Walker, 1954 ; Whittaker et al., 1954 ; Proctor & Woodell, 1975 ; Jaffré, 1980 ; Rabenhorst et al., 1982 ; Brooks, 1987 ; Baker et al., 1992).

Dans les écosystèmes naturels UB, les organismes se sont adaptés à ces conditions édaphiques particulières, notamment à la présence de ces métaux, en développant des physiologies particulières assurant une croissance et un développement normaux dans des conditions toxiques pour n’importe quel organisme non adapté. Ces formes de vie constituent une source d’endémisme important dans certaines régions du monde où affleurent significativement ces roches (Walker, 1954 ; Proctor & Woodell, 1975 ; Becquer et al., 2010). Cela se traduit par la présence de plantes tolérantes, accumulatrices, voire hyperaccumulatrices de métaux ou autres éléments en fonction de leur capacité à s’adapter au stress métallique et nutritionnel (Jaffré, 1980 ; Brooks, 1987 ; Brooks et al., 1990 ; Reeves & Baker, 2000 ; Reeves et al., 2007). Pour toutes ces raisons, ces zones particulières sont considérées comme des hotspots de biodiversité mondiale (Myers et al., 2000).

### **2.4. Biodisponibilité et toxicité**

Dans les sols, l’exposition aux métaux dépend fortement des conditions édaphiques, notamment des propriétés de rétention des métaux, qui font intervenir un très grand nombre de mécanismes physico-chimiques et biologiques unitaires. Ainsi, les concentrations totales en métaux ne sont qu’une indication très partielle de l’accessibilité aux différentes formes des éléments en traces par les organismes vivants (Naidu et al., 2003).

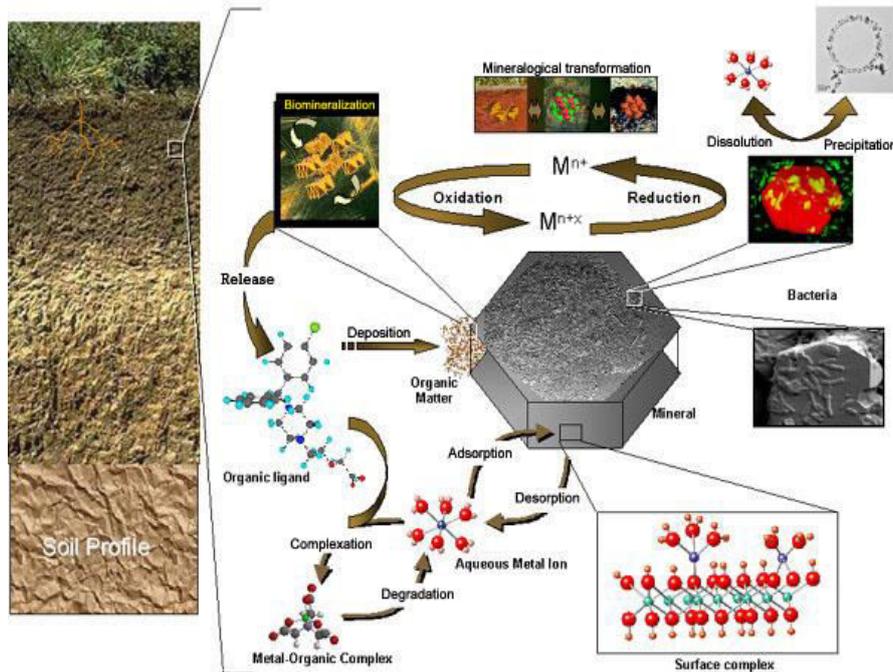
De ces observations, une constatation a été faite permettant de définir un concept de disponibilité ou de biodisponibilité censé résumer l’ensemble des propriétés impliquées dans l’exposition des organismes aux formes toxiques d’un métal dans un sol. Vu le nombre important de mécanismes impliqués, la définition même de la biodisponibilité n’a jamais fait l’objet d’une standardisation à l’échelle internationale et résulte souvent d’un mélange entre propriétés physico-chimiques du sol et physiologie contextuelle d’un organisme. La biodisponibilité d’un élément en trace métallique dans un sol peut donc être définie comme l’ensemble des propriétés permettant de maintenir dans la solution du sol un niveau déterminé des formes chimiques de l’élément biologiquement assimilables par les organismes (McLaughlin et al., 2000 ; Echevarria, 2006). Cependant, ces formes libres ou complexées en solution dépendent d’équilibres avec la matrice solide complexe des sols constituée d’oxydes métalliques, argiles, matières organiques, ... (Cances et al., 2002).

Le nickel, qui est un oligo-élément, peut devenir toxique dans des concentrations supérieures à ce qui est nécessaire pour les organismes vivants présents sur les sols UB (Becquer et al., 2010). Pour définir le seuil de toxicité dans les plantes, on parle d’une concentration limite de Ni dans la solution du sol variant de 11 à 40  $\mu\text{mol/L}$  en fonction des plantes (Anderson et al., 1973 ; Taylor et al., 1991 ; L’Huillier et al., 1996 ; Zornova et al., 1999).

Afin d’évaluer la biodisponibilité du Ni, l’extraction au DTPA- $\text{CaCl}_2$  dans les sols est souvent utilisée (L’Huillier et al., 1996 ; Echevarria et al., 1998, 2006 ; Massoura et al., 2006 ; Becquer et al., 2010) même si cette extraction du Ni biodisponible ne semble pas toujours totale, lorsqu’elle est comparée au Ni isotopiquement échangeable (Echevarria et al., 2006).

### **2.5. Spéciation solide**

Les éléments traces métalliques ne sont pas dégradables dans l’environnement et subissent donc des transferts entre réservoirs. Les conditions physico-chimiques du milieu donnent aux métaux leur forme dans laquelle ils sont présents à un instant  $t$ . On appelle donc spéciation d’un élément l’ensemble des formes chimiques que celui-ci peut revêtir. C’est la combinaison de l’ensemble de ces espèces qui contrôle sa mobilité, sa disponibilité, sa biodisponibilité et son éventuelle toxicité (Fig. I-11) (Sauvé et al., 2003).



**Figure I-11 : Processus d’échanges de métaux au sein du compartiment sol-eau-organismes. Lien entre les processus de changement de spéciation, et les implications environnementales potentielles (<http://soils.stanford.edu/new/Index.htm>)**

Dans les profils d’altération, les métaux sont associés à différentes phases porteuses : on parle alors de spéciation solide, qui contrôle au moins partiellement leur biodisponibilité (Brown et al., 1999). En effet, si les conditions physico-chimiques changent, les métaux peuvent être mobiles, et ainsi disponibles voire biodisponibles (Manceau et al., 1985 ; Brown et al., 1999 ; Cances et al., 2002).

La détermination de la composition minéralogie des échantillons est donc un préalable indispensable à la détermination de la spéciation solide des métaux. Il est en effet important de connaître la nature des principales phases minérales en présence pour pouvoir définir les associations possibles avec les éléments traces métalliques.

Dans le cas d’échantillons présentant plusieurs phases porteuses d’un élément trace métallique, il est très difficile de coupler les caractérisations élémentaires avec la spéciation solide. Il est donc nécessaire d’utiliser des méthodes de caractérisation directes ou indirectes

de la spéciation solide des métaux. Ainsi, on peut déterminer de façon indirecte par extractions séquentielles (Tessier et al., 1979 ; Quantin et al., 2002) et/ou parallèles (Becquer et al., 2003), des compartiments géochimiques, définis opérationnellement, dans lesquels les métaux n’auront pas la même disponibilité/mobilité. Par exemple, la fraction dite échangeable est généralement décrite comme la plus facilement mobilisable, et donc comme potentiellement la plus toxique (Stone & Marsalek, 1996).

Les différentes phases porteuses d’un élément trace métallique, peuvent être identifiées et quantifiées en utilisant la microscopie électronique couplée à la microanalyse par EDS, et la spectroscopie d’absorption des rayons X. La microscopie électronique couplée à la microanalyse apporte des indications sur la nature, la morphologie, la cristallinité, le type d’association des métaux dans les différentes phases porteuses, minérales ou organiques (O’Reilly & Hochella, 2003 ; Hochella et al., 2005 ; Houhou et al., 2009 ; Le Pape et al., 2014) et donc sur la réactivité de ces phases (Hochella et al., 1999 ; Barrett et al., 2011). En revanche, la microscopie électronique ne permet pas de quantifier les proportions des différentes phases porteuses détectées, et ne permet pas la détection des phases porteuses lorsque la concentration en métal est inférieure à 1% atomique dans le réseau cristallin considéré. Dans le cas d’analyse plus fine, la microsonde électronique peut être utilisée avec une limite de détection de quelques centaines de mg/kg.

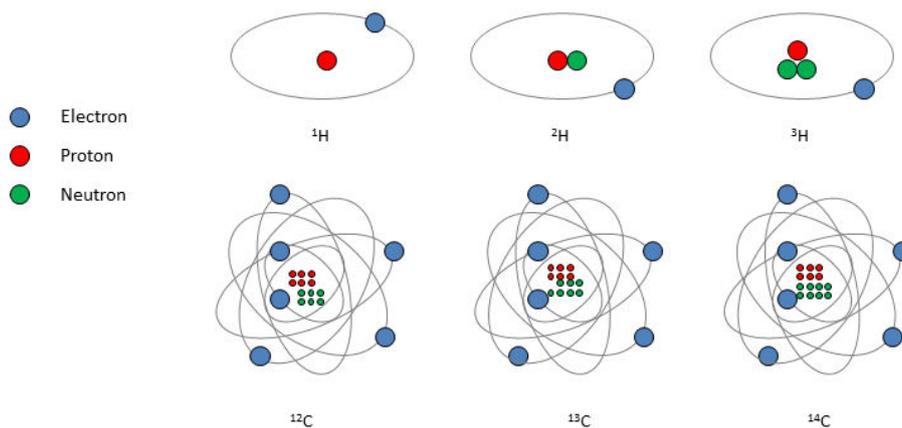
L’absorption des rayons X (XAS) sous rayonnement synchrotron permet de déterminer la spéciation d’un élément, puisqu’elle permet de connaître directement l’environnement atomique d’un métal donné, et donne des informations sur le degré d’oxydation et sur l’identité des atomes dans l’environnement proche de l’élément ciblé (Fenter, 2002). Cette technique chimiquement sélective permet donc de quantifier les phases porteuses de métaux dans les échantillons (par ex. Brown et al., 1999 ; Manceau et al., 2002 ; Voegelin et al., 2005).

Cette technique apporte des informations complémentaires sur la spéciation solide pouvant être couplée avec la mesure des rapports isotopiques. Un des objectifs de cette thèse est de mettre en relation la minéralogie, la spéciation solide du Ni et sa composition isotopique.

### 3. Géochimie isotopique

#### 3.1. Notion d’isotopes

La plupart des éléments possèdent plusieurs isotopes stables et/ou radioactifs. Pour un même élément,  $Z$  identique, les isotopes se différencient par un nombre différent de neutrons, ce qui induit une masse atomique différente (Fig. I-12). L’écart de masse entre les isotopes d’un élément chimique peut être suffisant pour modifier les propriétés physiques et chimiques des molécules formées.



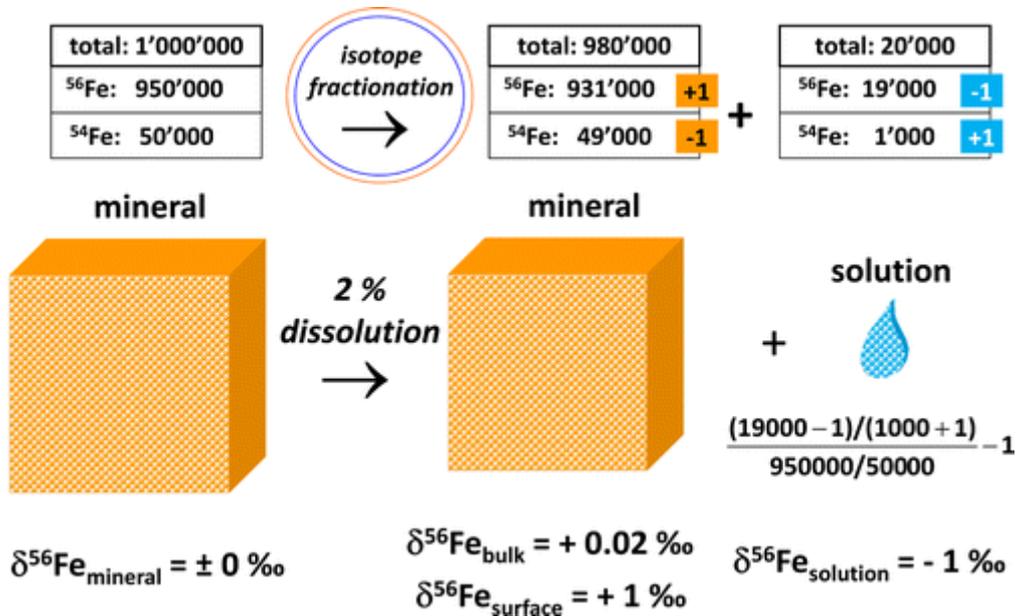
**Figure I-12 : Exemple d’isotopes de l’hydrogène et du carbone.**

Pour un élément donné, il existe des isotopes stables et instables. Les isotopes stables correspondent à une structure atomique du noyau dite en équilibre entre les protons et les neutrons, alors que les isotopes instables correspondent à un état de déséquilibre interne du noyau. Au cours du temps, ils disparaissent par la transmutation radioactive ou par la fission nucléaire et sont donc généralement appelés isotopes radioactifs. Une abondance naturelle des isotopes sur Terre est définie, mais elle apparaît clairement modifiée dans certains systèmes,

par un certain nombre de processus décrypté par la suite, qu’on appelle fractionnement isotopique.

### 3.2. Fractionnement des isotopes stables

Le fractionnement isotopique engendre un changement de rapport isotopique entre le réactif et le produit de la réaction. C’est important de réaliser que ce changement est minime et que le bilan de masse du système global reste inchangé. Un enrichissement en isotope dans un réservoir est systématiquement accompagné d’une perte dans un autre réservoir. Il est beaucoup plus facile d’induire un changement isotopique significatif dans un petit compartiment que dans un grand compartiment où l’effet de fractionnement sera « dilué » dans le grand volume. La figure I-13 représente un exemple schématique de l’amplitude d’un fractionnement isotopique avec un effet isotopique de -1 ‰ durant la réaction de dissolution d’un minéral, soulignant l’importance de la taille des compartiments.



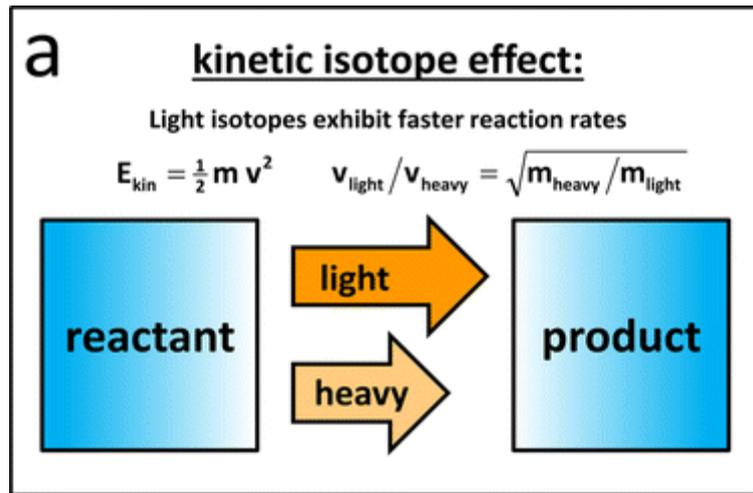
**Figure I-13 : Illustration schématique d’un fractionnement isotopique stable d’un métal (Fe) pendant la dissolution d’un minéral, ainsi que les valeurs des  $\delta^{56}\text{Fe}$  des différents compartiments au cours de la réaction (Wiederhold, 2015).**

Dans l’exemple décrit dans la figure I-13, une petite fraction (2%) d’un minéral de Fe comprenant 1 million d’atomes de Fe est dissoute (simplification des abondances naturelles de  $^{56}\text{Fe}$  à 95% et  $^{54}\text{Fe}$  à 5% et la surface correspond à 4 % du minéral total). Sans fractionnement isotopique, la phase dissoute devrait contenir 1 000 atomes de  $^{54}\text{Fe}$  (soit 5% de la fraction dissoute de 20 000 atomes). Dans le cas présent, le fractionnement isotopique du métal se manifeste par une libération préférentielle d’un isotope léger ( $^{54}\text{Fe}$ ) donnant à la solution une valeur de  $\delta^{56}\text{Fe}$  de -1 ‰. L’influence de ce fractionnement isotopique sur le minéral est négligeable (+0,02 ‰) en raison du grand volume du réservoir. Cependant, on observe en surface un enrichissement en isotopes lourds avec une valeur de  $\delta^{56}\text{Fe}$  de +1 ‰. L’ampleur générale du fractionnement isotopique des métaux, illustrée par cet exemple est similaire aux fractionnements observés dans la nature.

Pour les éléments à plus de deux isotopes, comme par exemple O (16, 17, 18), S (32, 33, 34, 36) ou Fe (54, 56, 57, 58), les fractionnements isotopiques sont, généralement, d’autant plus grands que la différence de masse entre l’isotope rare et l’isotope majoritaire est grande. Ce type de fractionnement isotopique d’échantillons terrestres liés à la masse peut être divisé en effets cinétiques (dans les réactions (bio)chimiques à sens unique) et d’équilibre (physique et chimique).

### **3.2.1. Effets cinétiques**

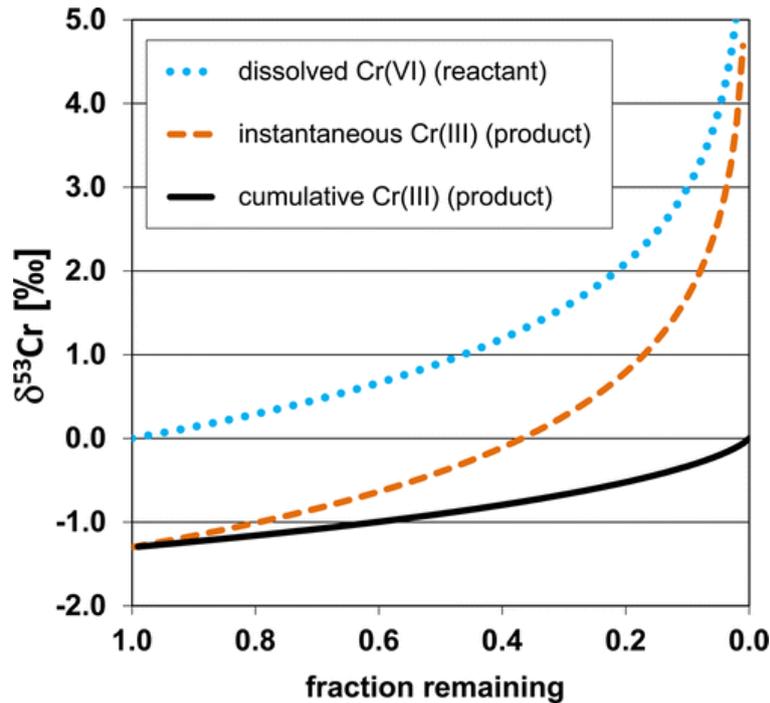
Les fractionnements isotopiques liés aux effets cinétiques sont causés par des vitesses de réactions différentes entre les isotopes lourds et légers et seulement lors de processus incomplets, comme par exemple l’évaporation, la diffusion ou certains processus biologiques (Fig. I-14) (Criss, 1999 ; Schauble et al., 2009).



**Figure I-14 : Fractionnement isotopique cinétique dépendant de la vitesse des isotopes lourds et légers ainsi que de leur masse (Wiederhold, 2015).**

L’influence des effets cinétiques sur la composition isotopique des échantillons dépend fortement de l’étendue relative de la réaction. Les effets les plus importants sont visibles sur les réactifs restants qui peuvent être fortement enrichis en isotopes lourds, en raison de l’élimination préférentielle des isotopes légers, spécialement quand les réactions sont quasiment finies. Il est évident que si les réactifs sont complètement transformés en produits, l’influence des effets isotopiques cinétiques est effacée et les rapports isotopiques des produits sont identiques aux réactifs initiaux.

Le modèle de fractionnement de Rayleigh (Fig. I-15), nommé d’après Lord Rayleigh qui étudiait la distillation fractionnée de mélanges liquides, est souvent utilisé pour décrire l’évolution des rapports isotopiques pendant une réaction incomplète et unidirectionnelle dans des systèmes fermés. Les modèles de Rayleigh sont très utilisés pour déterminer les facteurs de fractionnement pour des processus spécifiques ou pour quantifier l’étendue des procédés de transformation sur la base de données isotopiques. Cependant les fractionnements de Rayleigh sont seulement applicables dans les cas où le réactif est homogène et constamment mélangé pour permettre un processus continu d’élimination préférentielle des isotopes légers du réactif.



**Figure I-15 : Fractionnement de Rayleigh décrivant l'évolution des rapports isotopique dans les différents réservoirs d'un processus unidirectionnel, affichées ici pour l'exemple des rapports d'isotopes de Cr ( $\delta^{53}\text{Cr}$ ) lors de la réduction du Cr (VI) aqueux vers le Cr (III) précipité, avec une composition isotopique de départ de 0 ‰ et un facteur d'enrichissement  $\epsilon$  de -1,3 ‰ (Wiederhold, 2015).**

### 3.2.2. Effets d'équilibre

Les effets isotopiques à l'équilibre se produisent lorsque deux phases réagissent entre elles avec des réactions allant dans les deux sens et des vitesses égales selon la loi d'action de masse (ou loi de Guldberg et Waage, 1864) (Fig. I-16). Les effets isotopiques à l'équilibre diminuent avec l'augmentation de la température (dans la plupart des cas, proportionnel à  $1/T^2$  ; Criss, 1999). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre isotopique peut varier de celui nécessaire pour atteindre l'équilibre de concentration (Johnson et al., 2004). Des modèles moléculaires peuvent être utilisés pour calculer les effets isotopiques d'équilibre entre les espèces d'un élément (e.g., complexes et état d'oxydation) (Schauble et al., 2004). Ces méthodes de calcul sont utiles pour comprendre le fractionnement isotopique des métaux

d'un point de vue théorique et pour prédire le sens et l'ampleur des effets isotopiques d'équilibres dans les différents systèmes étudiés. Quelques règles approximatives permettent par exemple de montrer que

(1) lors de réactions d'oxydo-réduction, les espèces oxydées ont tendance à être enrichies en isotopes lourds, causant ainsi un enrichissement en isotopes légers dans les espèces réduites. Cette règle est applicable par exemple dans le cas du fractionnement isotopique à l'équilibre du Fe entre le Fe (III) aqueux et le Fe (II) avec un enrichissement d'environ 3 ‰ pour la valeur de  $\delta^{56}\text{Fe}$  pour le Fe (III) aqueux (Schauble et al., 2009),

(2) les espèces métalliques avec un nombre de coordination bas (par exemple un complexe tétraédrique au lieu d'un complexe octaédrique) et une liaison inter-atomique courte tendent à s'enrichir en isotopes lourds en raison de leur forte capacité de complexation.

Cependant, ces règles doivent être utilisées avec précaution, car ce n'est pas la force des liaisons mais plutôt leur rigidité qui détermine les effets isotopiques d'équilibre (Schauble et al., 2004).

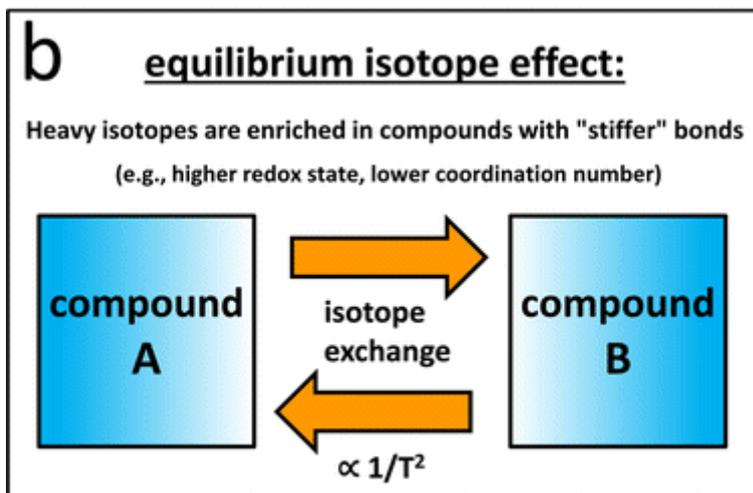


Figure I-16 : Illustration du fractionnement isotopique à l'équilibre dépendant de la température (Wiederhold, 2015.)

### 3.2.3. Fractionnement isotopique indépendant de la masse

Dans la majorité des cas, les processus qui influent sur les rapports des isotopes stables dans des échantillons terrestres sont dépendants de la masse (effet de différence de masse : MDE), mais il existe quelques exceptions où un fractionnement indépendant de la masse a été observé. Pour les éléments légers (e.g., O, S), ce fractionnement se produit souvent dans la phase gazeuse, en raison d’une symétrie moléculaire ou d’un processus « d’autoprotection » (Thiemens et al., 2012, 2013), alors que pour les éléments lourds (par exemple le Hg), ce fractionnement est en partie expliqué par un effet du volume du noyau atomique de l’élément (NVE) (Schauble et al., 2007) ou par des effets magnétiques isotopiques (MIE) (Buchachenko et al., 1995) (Fig. I-17).

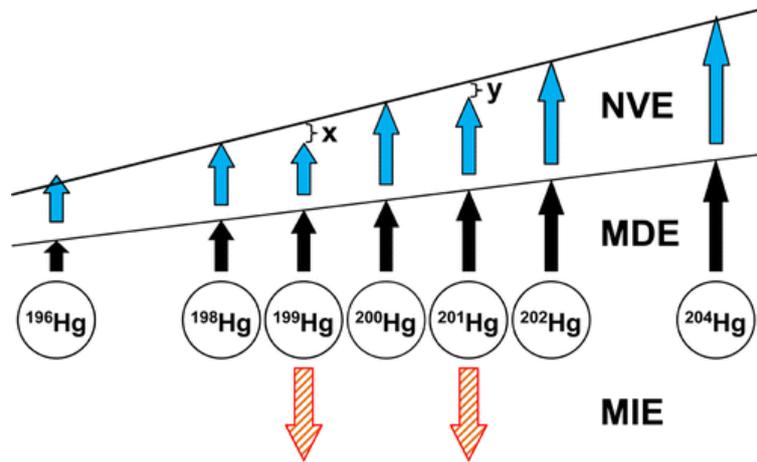


Figure I-17 : Illustration schématisique du mécanisme de fractionnement isotopique du Hg, où l’on peut voir l’effet de NVE et MIE sur l’effet de différence de masse (MDE) (Wiederhold, 2015).

### **3.3. Utilisation des isotopes dans les sciences environnementales**

#### **3.3.1. Les éléments légers**

Les isotopes stables des éléments légers (H, C, O, N, S) sont utilisés depuis plusieurs décennies en sciences de la Terre dans le traçage des sources et des interactions eau-roches (Fry, 2006 ; Michener & Lajtha, 2007 ; Hoefs, 2009), l’étude des paramètres (paléo)environnementaux et les interactions biosphère/géosphère (quelques exemples, O : étude du cycle de l’eau et du mélange de masses d’eau souterraines et superficielles ; N : étude des processus biogéochimiques dans les environnements de surface, dans l’étude de son cycle en contexte forestier ; S : étude du comportement du sulfate dissous, ainsi que dans l’observation de processus biogéochimiques particuliers dans les eaux de surface et souterraines lorsqu’il est couplé aux isotopes de l’oxygène ; O : étude des processus biologiques comme la photosynthèse et la sécrétion des carbonates). Ils sont également utilisés en (paléo-) biologie, santé et chimie (Genty et al., 1999 ; Albarède, 2001 ; Farquhar & Wing, 2005 ; Allègre, 2005 ; Hobson, 2005 ; Bouchaou et al., 2008 ; Andrianarisoa et al., 2010).

Récemment, les travaux de Le Pape et al. (2013) couplant les isotopes de la molécule d’eau, S et O des sulfates dissous avec ceux du Pb particulaire ont défini des gradients de pollution dans un bassin versant soumis à des modifications anthropiques.

#### **3.3.2. Les éléments métalliques**

Dans les années 2000, avec l’apparition des « Multi Collector-Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry » (MC-ICP-MS), il est devenu possible d’obtenir des mesures isotopiques avec une précision plus fine (de l’ordre de 0.04 ‰ dans le cas du Ni). La variabilité des signatures isotopes pour les métaux est relativement faible par rapport à celle des éléments légers où la précision de la mesure n’a pas besoin d’être aussi grande. Par conséquent l’intérêt porté aux isotopes en général, et à ceux des métaux en particulier, s’est accéléré au cours de la première décennie du 21ème siècle.

Les isotopes des métaux apparaissent donc comme un outil et un traceur au sein de la compréhension globale des grands cycles biogéochimiques des métaux (Bullen et al., 2012 ; Wiederhold, 2015). D’une part, tous les compartiments des écosystèmes continentaux peuvent être étudiés (lithosphère, atmosphère, hydrosphère et biosphère) et sont mis en relation les uns avec les autres. D’autre part, la répartition naturelle des isotopes stables dans l’environnement est en permanence modifiée par un grand nombre de processus environnementaux naturels entraînant un fractionnement isotopique. Les activités anthropiques peuvent également perturber cette répartition au cours de processus métallurgiques ou lors de mélanges. Les isotopes peuvent donc permettre de suivre certains métaux au cours de leur cycle modifié naturellement ou par des activités anthropiques.

### **3.3.3. Sources des métaux vs processus de fractionnement**

Vu le nombre important d’études sur les isotopes des métaux durant les dernières années, l’état de l’art sur l’utilisation des isotopes des métaux sera focalisé sur certains métaux proches du Ni (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) pour identifier et comprendre les processus modifiant la répartition naturelle de leurs isotopes dans l’environnement.

Les transformations redox sont les processus les mieux connus pouvant induire des fractionnements au sein des systèmes isotopiques. Les études théoriques ont montré qu’un enrichissement en isotopes lourds était généralement observé dans l’espèce oxydée lors de ces réactions (e.g., pour le Cr, Cu et Zn ; Schauble et al., 2004 ; Black et al., 2011 ; Fujii et al., 2013 ; Sherman, 2013).

La complexation avec la matière organique des espèces métalliques entraîne généralement un enrichissement en isotopes lourds comparée aux espèces aqueuses pour le Fe, Zn et Cu (Juillot et al., 2008 ; Jouvin et al., 2009 ; Bigalke et al., 2010 ; Morgan et al., 2010).

La sorption, i.e. le transfert d’un métal dissous sur une surface, entraîne un fractionnement isotopique dont l’amplitude est nettement plus petite que celle liée aux processus d’oxydo-réduction (< 1 ‰), et selon l’espèce métallique, un enrichissement en

isotopes lourds ou légers est observé (Pokrovsky et al., 2005 ; Balistrieri et al., 2008 ; Mikutta et al., 2009 ; Wasylenki et al., 2015).

Des fractionnements isotopiques de métaux peuvent être associés à des réaction de précipitation de phases minérales, suivant le modèle de Rayleigh. Les fractionnements cinétiques et d’équilibre peuvent prendre des directions opposées, conduisant à un enrichissement en isotopes lourds dans la phase solide dû à un fractionnement d’équilibre et un enrichissement en isotopes légers induit par le fractionnement cinétique (Butler et al., 2005 ; Guilbaud et al., 2011 ; Wu et al., 2012).

La dissolution des minéraux est un processus important dans les phénomènes d’altération et la libération de métaux. Une tendance à l’enrichissement en isotopes légers dans les métaux libérés a été observée pour Fe et Zn (Brantley et al., 2004 ; Wiederhold et al., 2007 ; Weiss et al., 2014).

Les processus d’évaporation, condensation et diffusion induisent un fractionnement isotopique des métaux (Wombacher et al., 2004 ; Richter et al., 2009), mais principalement sur le mercure, avec de forts effets cinétiques et de faibles effets d’équilibre (Estrade et al., 2009 ; Ghosh et al., 2008 ; Sonke, 2011).

Enfin, les cycles biologiques peuvent induire un fractionnement isotopique des métaux au sein de l’organisme, lié aux processus de réduction, oxydation, méthylation, déméthylation et assimilation. Pour la plupart des métaux, le prélèvement par les plantes entraîne un enrichissement en isotopes légers dans la plante, excepté pour le Mg, qui n’est pas tout à fait comparable à un métal (Beard et al., 1999 ; Weiss et al., 2005 ; Pokrovsky et al., 2008 ; von Blanckenburg et al., 2009 ; Bolou-Bi et al., 2010 ; Jouvin et al., 2012).

Le traçage des sources de métaux est basé sur le mélange à partir de réservoirs possédant des signatures isotopiques différentes, causant une modification de la composition isotopique du pôle de mélange (Fig. I-18 ; Wiederhold, 2015). Les isotopes des métaux (Cd, Cu, Pb, Zn) ont déjà montré qu’ils étaient un outil efficace pour tracer les contaminations anthropiques dans l’environnement (e.g. Cloquet et al., 2006 ; Weiss et al., 2008 ; Chen et al., 2008 ; Mattielli et al., 2009 ; Ayrault et al., 2014).

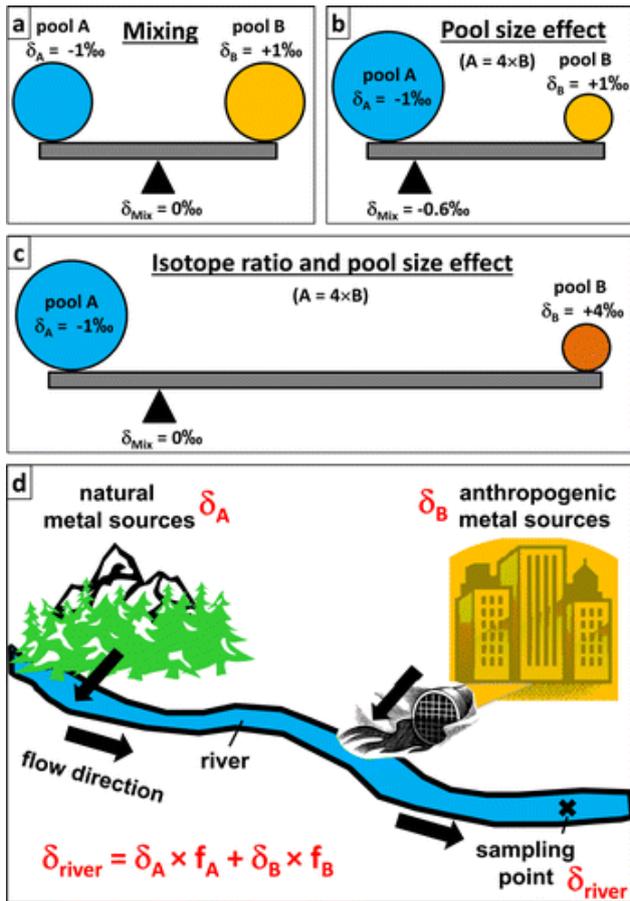


Figure I-18 : Schémas illustratifs des principes de modèles de mélange pour tracer les sources avec les signatures isotopiques des métaux, a) mélange de deux pôles de signature isotopique différente et de même taille, b) mélange de deux pôles de signature isotopique différente et de taille différente, c) effet combiné de différentes tailles et de différente signature isotopique, d) système aquatique pour lequel les sources anthropiques et naturels des métaux peuvent être quantifiées par les isotopes des métaux.

En effet, les fractionnements des isotopes du Zn, Cu et Cd ont déjà été identifiés au cours des processus de fusion et de raffinage lors d’activités métallurgiques (Mattielli et al., 2006 ; Sivry et al., 2008 ; Sonke et al., 2008 ; Shiel et al., 2010). Sivry et al. (2008) ont montré que les isotopes du zinc dans les stériles industriels étaient enrichis en isotopes lourds par rapport aux minerais utilisés dans l’usine, en raison des processus pyrométallurgiques. Ce fractionnement isotopique rend possible l’identification des sources anthropiques du Zn dans le bassin versant du Lot (Sud Ouest-France). Sonke et al. (2008) ont montré la présence de dépôts atmosphériques provenant d’une usine de raffinage de Zn enrichis en isotopes lourds. Chen et al. (2008) ont réussi à distinguer les sources naturelles et anthropiques du zinc dans le bassin versant de la Seine (France). Le traçage par les isotopes du plomb est également une méthode fréquemment utilisée pour détecter les contaminations de natures anthropiques et évaluer la part de chacune des sources de plomb dans les pollutions (Komàrek et al., 2008 ; Le Pape et al., 2013).

### 3.4. Isotopes du Ni

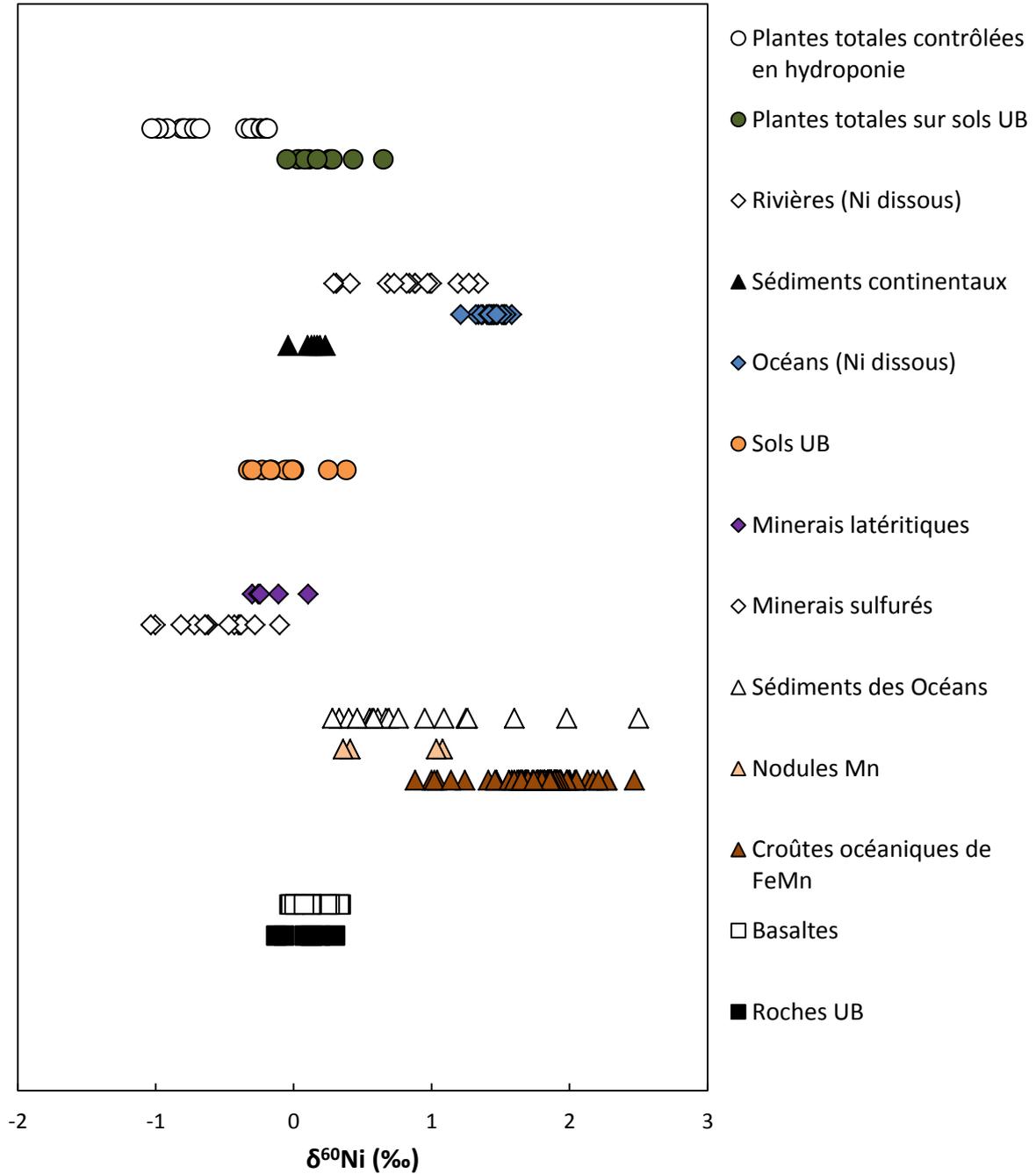
Dans le cas du nickel, ses isotopes ont été utilisés au début des années 80, sur des matériaux extraterrestres de type météorites et plus particulièrement de type Allende (plus grosse météorite chondrite carbonée trouvée sur Terre ; Morand & Allègre, 1983 ; Shimamura & Lugmair, 1983). Ces études ont démontré l’absence d’anomalie isotopique dans la composition des météorites. Cependant, quelques années plus tard, Birk & Lugmair (1988), ont affirmé pour la première fois l’existence d’anomalies isotopiques du nickel dans des inclusions d’Allende. Néanmoins, aux vues des techniques utilisées à cette période, les résultats sont à prendre avec précautions. Dans les années 2000, les isotopes du Ni font encore l’objet de recherche sur les processus cosmochimiques (Quitté et al., 2006 ; Moynier et al., 2007 ; Cook et al., 2008 ; Regelous et al., 2008 ; Chen et al., 2009 ; Steele et al., 2011). Puis, Quitté et Oberli (2006), ainsi que Tanimizu et Hirata (2006) ont démontré la possibilité de mesurer les cinq isotopes du nickel à haute précision dans des échantillons terrestres par MC-ICP-MS.

Au début de cette thèse en octobre 2012, seulement deux articles traitaient des isotopes du Ni sur des échantillons terrestres, à savoir des roches et des sédiments de rivières (Cameron et al., 2009 ; Gall et al., 2012). Aujourd’hui, en 2015 de nouvelles études ont été publiées sur les isotopes du nickel dans plusieurs secteurs environnementaux, dont les valeurs sont rassemblées dans la figure I-19. Gall et al. (2013) ont démontré la forte variabilité de valeur de  $\delta^{60}\text{Ni}$  pour les croûtes ferro-manganiques à travers les différents océans (de 0,88 à 2,47 ‰). En relation avec ces valeurs isotopiquement lourdes, Cameron & Vance (2014) rapportent également des valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  du même ordre de grandeur pour les rivières (de 0,29 à 1,27 ‰) et les océans (de 1,21 à 1,58 ‰). Porter et al. (2014) rapportent une gamme de valeurs pour les sédiments océaniques anciens issus de carottages de sédiments profonds, allant de 0,28 à 2,50 ‰. Il apparaît donc que les océans présentent une composition isotopique lourde qui s’oppose aux valeurs trouvées sur les continents pour les roches, les minerais et les sols allant de - 1,03 ‰ à 0,38 ‰ (Cameron et al., 2009 ; Gall et al., 2012 ; Gueguen et al., 2013, Hofmann et al., 2014 ; Estrade et al., 2015 ; Ratié et al., 2015). Les

premiers travaux effectués sur l’altération des systèmes ultrabasiques ont montré une perte d’isotopes lourds du Ni en solution (Estrade et al., 2015 ; Ratié et al., 2015).

Deux études portant sur le fractionnement isotopique du Ni lors du prélèvement du Ni par des plantes ont également été publiées, montrant dans un premier cas, un fractionnement limité pour les plantes hyperaccumulatrices récoltées sur des sols ultrabasiques en climat méditerranéen (Estrade et al., 2015) et dans un second cas, un enrichissement en isotopes légers dans les plantes hyperaccumulatrices de Ni lors de cultures contrôlées en hydroponie (Deng et al., 2014).

Enfin, des études théoriques ont démontré l’existence d’un fractionnement isotopique du Ni lors de la complexation inorganique du Ni et entre le Ni métal et le Ni présent dans le talc à hautes températures (Fujii et al., 2011, 2014 ; Lazar et al., 2012).



**Figure I-19 : Variations des compositions isotopiques du nickel (‰) des échantillons terrestres publiés (Cameron et al., 2009 ; Gall et al., 2013 ; Gueguen et al., 2013 ; Cameron & Vance, 2014 ; Deng et al., 2014 ; Hofmann et al., 2014 ; Porter et al., 2014 ; Estrade et al., 2015).**

## Chapitre I – Etat de l’art

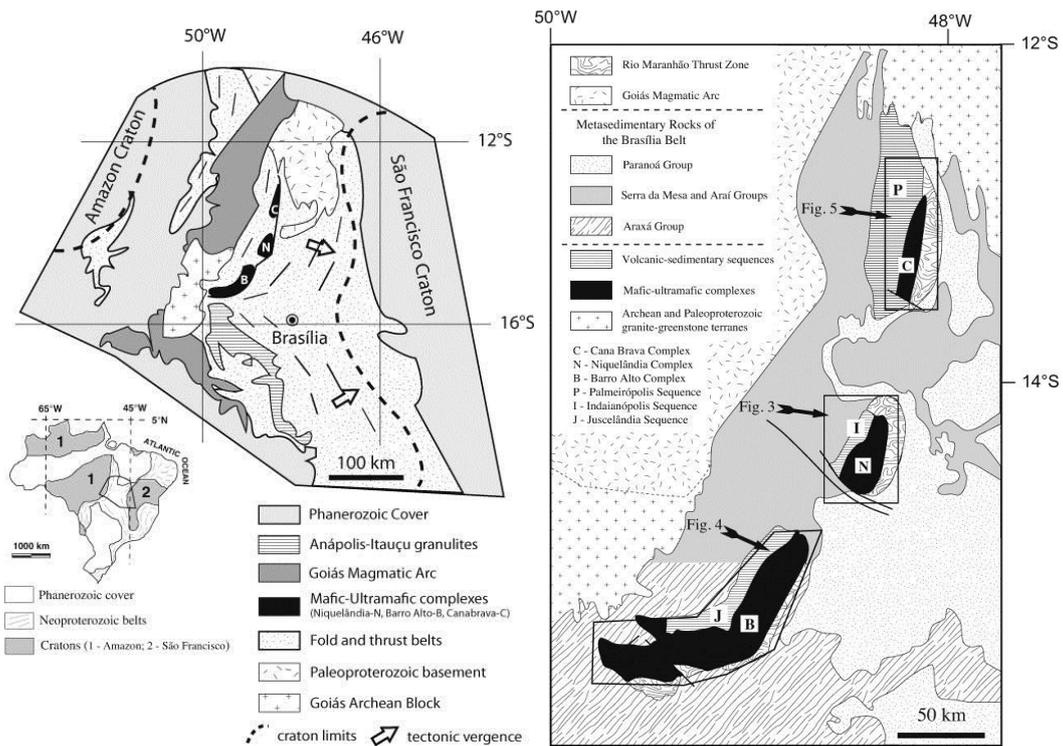
Après cette première partie consacrée au nickel et aux isotopes, le site d’étude ainsi que toutes les méthodes analytiques utilisées pour répondre aux objectifs de cette thèse vont être explicités dans le prochain chapitre.

***Chapitre II***  
***Site d'étude & Matériels et Méthodes***

# 1. Complexe ultrabasique de Niquelândia et Barro Alto

## 1.1. Contexte géologique

Les complexes ultrabasiques de Barro Alto et de Niquelândia font partie d'une intrusion stratifiée du Néoprotérozoïque (Ferreira-Filho et al., 2010) (Fig. II-1). Cet ensemble est aligné selon un axe SSW-NNE. Le massif de Barro Alto s'étend sur 150 km de long et 30 km de largeur et est divisé en deux segments distincts. Le premier est une zone basique, composée principalement de gabbro, et de traces de pyroxénite et de dunite, alors que le second segment (240 km<sup>2</sup>) est une zone ultrabasique, composée de dunite serpentinisée, d'harzburgite, de pyroxénite et de gabbro (Ferreira-Filho et al., 2010).



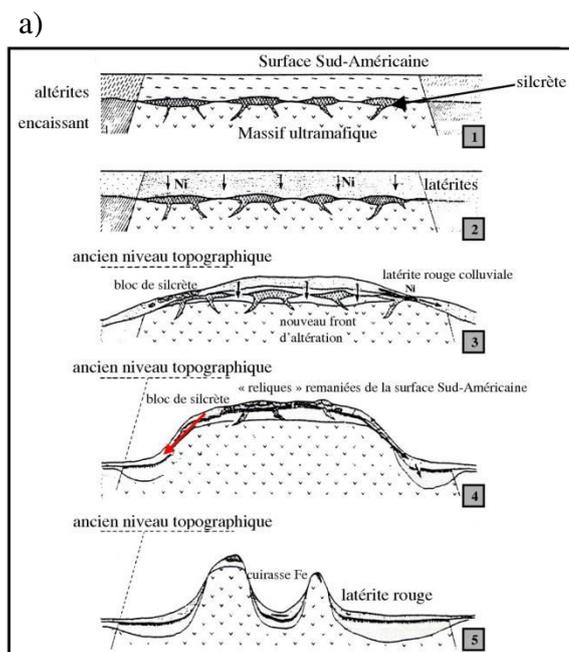
**Figure II-1 : Localisation du massif de Niquelândia et Barro Alto et carte géologique. Répartition des intrusions stratifiées et des séquences volcano-sédimentaires dans le centre du Brésil (Ferreira-Filho et al., 2010).**

Le massif de Niquelândia s'étend sur 40 km de long et 20 km de large et peut être divisé en trois zones. La couche ultrabasique au centre du massif (120 km<sup>2</sup>) alterne entre

dunite et harzburgite en profondeur et possède des couches enchevêtrées de dunite, harzburgite, orthopyroxénite, et gabbro vers la surface. La zone Ouest est composée majoritairement de gabbros avec des apparitions de websterite et des traces de dunite et harzburgite. Enfin la zone Est présente principalement des gabbros avec des traces de websterite, orthopyroxénite et harzburgite (Ferreira-Filho et al., 2010).

Ces massifs ultrabasiques sont donc essentiellement constitués de péridotites, regroupant plusieurs types en fonction de leur proportion en olivine, orthopyroxène et clinopyroxène (dunite, harzburgite, ...). Cependant nos résultats montrent que les échantillons analysés correspondent à des serpentinites, issues de la serpentinisation des dunites constituant le protolithe.

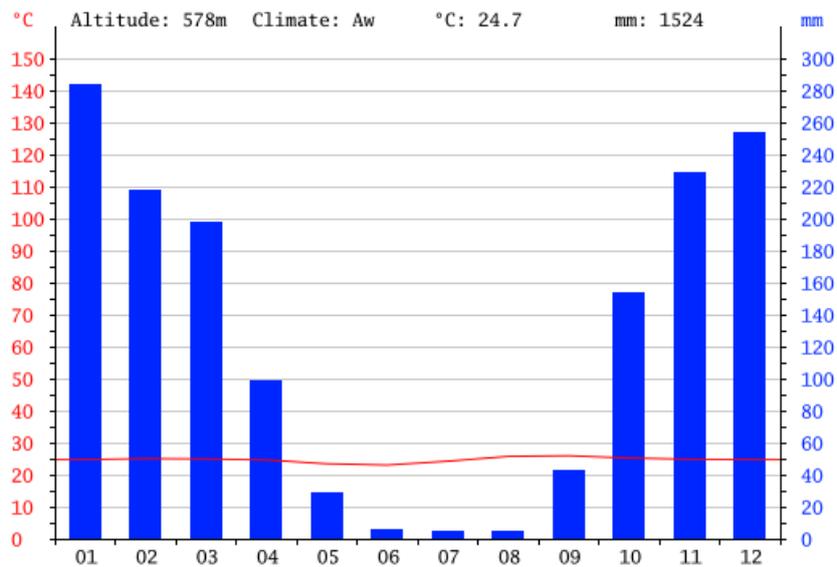
Le complexe ultrabasique forme un massif montagneux émoussé, bordé par des gabbros moins résistants à l'altération supergène, dominant de vastes étendues aplanies d'origine métasédimentaire. Topographiquement les zones basses prédominent, sous forme de bas-fonds comblés de matériaux ferrugineux colluviaux, parfois indurés en cuirasse à proximité des axes de drainage. Ces bas-fonds sont cernés de collines à versants en pente forte, où la roche peu altérée ou de la latérite affleure. Le sommet des plus hautes collines est souvent coiffé d'une silcrète jouant un rôle protecteur vis-à-vis de l'érosion et à l'origine de ce relief. Cette silcrète s'est formée pendant la pénéglation du continent Sud-américain, au tertiaire inférieur (Fig. II-2).



**Figure II-2 : (a) Evolution topographique du complexe UB de Niquelândia au cours du tertiaire (1-3) et du quaternaire (4-5) (Garnier, 2009 ; modifié d'après Melfi et al., 1980), (b) photographie de la topographie de la séquence UB de Niquelândia.**

## 1.2. Climat

Dans la région de Barro Alto et de Niquelândia, le climat est de type (inter)tropical, caractérisé par un fort contraste entre les saisons sèches (mars-septembre) et humides (septembre-mars), avec des précipitations variant de 1400 à 1700 mm. L'amplitude thermique est très basse et la température moyenne annuelle est de 24,7 °C (Fig. II-3). La carte climatique de Köppen-Geiger y classe le climat comme étant de type Aw, c'est-à-dire un climat de savane avec hiver sec (Peel et al., 2007).



**Figure II-3 : Diagramme ombrothermique de la région de Barro Alto (données : Climate data.org).**

## 1.3. Végétation

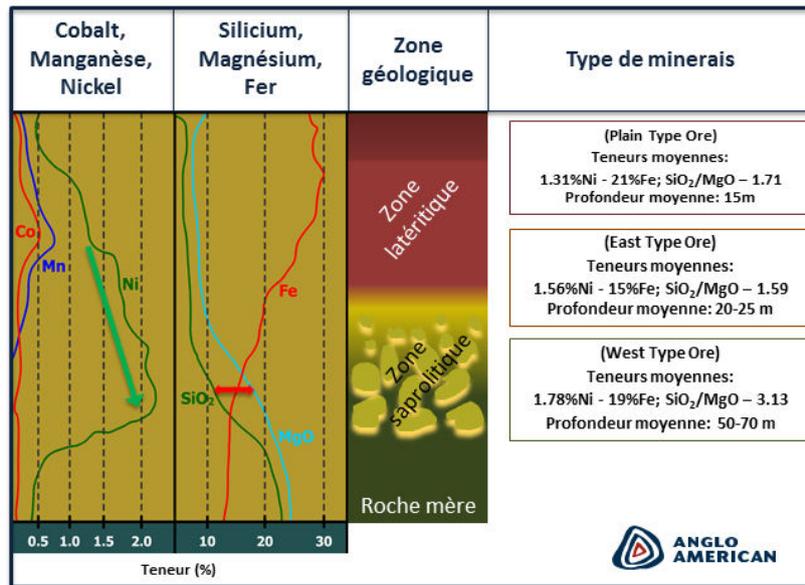
Dans le Centre Ouest du Brésil, une flore de type savane, appelée « cerrado » se développe et regroupe : le cerradão (forêt assez dense avec des arbres de 10 à 15 m), le cerradão típico (savane arborée), le campo sujo (savane arbustive) et le campo limpo (steppe

herbacée avec de rares arbustes) (Ribeiro et al., 1983). Le cerrado, i.e. végétation herbacée ou arbustive basse ou campo limpo, est considéré comme hotspot de conservation mondiale de la biodiversité (Myers et al., 2000). Dans le cas des complexes ultrabasiques étudiés, cette flore s'est adaptée aux particularités chimiques des sols développés et elle présente des aspects morphologiques qui permettent de distinguer les limites des complexes ultrabasiques dans le paysage.

## **2. Exploitation du nickel à Niquelândia et Barro Alto**

### **2.1. Exploitation minière**

Le nickel exploité par les usines métallurgiques de Niquelândia et Barro Alto provient des profils latéritiques riches en minerais développés sur les zones ultrabasiques des massifs. La compagnie Anglo American est notre partenaire pour cette étude, mais il existe d'autres compagnies d'exploitation sur le massif de Niquelândia. Les miniers exploitent certaines parties du profil latéritique et recensent trois types de minerais en fonction de leurs teneurs en Ni, Fe et du rapport  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  (Fig. II-4). L'activité extractive produit également des stériles miniers présentant des concentrations trop faibles en Ni pour être exploitées ou ne correspondant pas aux teneurs optimales en Fe et  $\text{SiO}_2$  pour le processus pyrometallurgique utilisé. Ces derniers sont alors stockés sous forme de piles et revégétalisés sur le site d'exploitation.

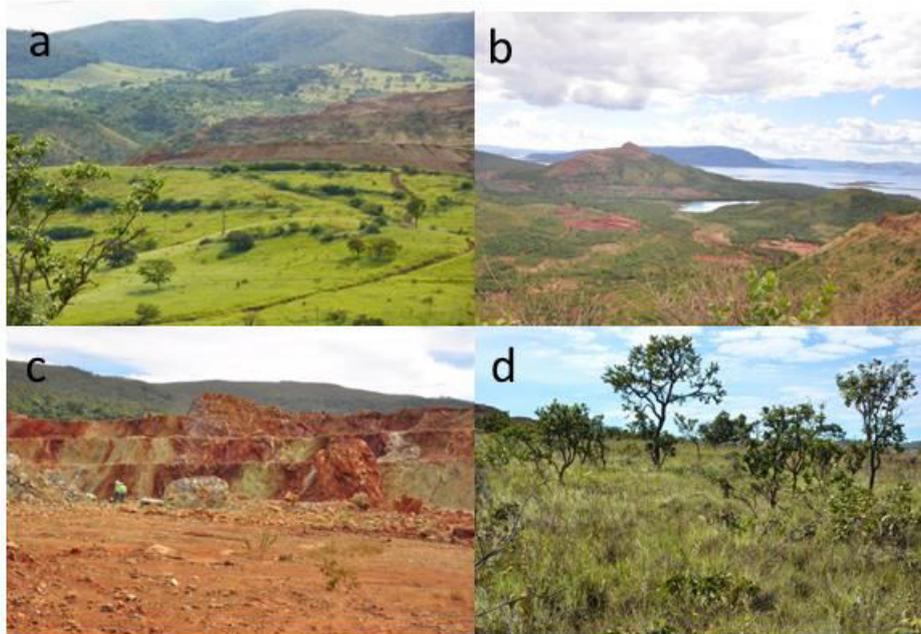


**Figure II-4 : Profils élémentaires dans un profil latéritique type et les trois types de minerais exploités par la mine de Barro Alto et Niquelândia (modifié d'après Anglo American).**

Les concentrations moyennes du mélange de minerai préparé et envoyé vers l'usine pyrométallurgique de Barro Alto sont : 1,9 wt % de Ni, > 18 wt % de Fe, et des rapports : SiO<sub>2</sub>/MgO de 1,75, Ni/Co supérieur à 31 et Ni/Cu supérieur à 26 (données Anglo American).

Après une vingtaine d'années d'exploitation, la mine de Niquelândia est actuellement à l'arrêt. A Barro Alto, l'exploitation de la mine a commencé en 2004 et jusqu'en 2011, tout le minerai extrait était envoyé sur le site de Niquelândia pour y être traité. Depuis mars 2011, l'usine pyrométallurgique de Barro Alto est en activité et la mine de Barro Alto fournit le minerai aux deux usines avec une estimation de ses réserves à environ une trentaine d'années.

La figure II-5 présente des photographies des deux sites d'étude avec a) le paysage de la mine de Barro Alto, b) de Niquelândia, c) une zone type d'exploitation avec les zones dominées par les oxydes de fer (rougeâtre) et les zones dominées par les phyllosilicates (jaunâtre-verdâtre), et d) le type de végétation native présent sur ce type de massif.



**Figure II-5 : a) Mine de Barro Alto, b) mine de Niquelândia, c) zone d'exploitation de Barro Alto d) végétation spécifique du Cerrado.**

## 2.2. Processus métallurgique

Ces deux usines utilisent la pyrométallurgie. Le produit de départ étant riche en Fe, ces gisements sont exploités pour la fabrication de FeNi, avec une proportion d'environ 1/3 Ni et 2/3 Fe. La figure II-6 présente schématiquement le fonctionnement des usines de pyrométallurgie de Barro Alto et Niquelândia.

Le minerai est séché, broyé et homogénéisé avant d'être calciné dans un four à 700°C. Ce dernier est ensuite monté à une température d'environ 850°C et entraîné dans un four électrique. Les cendres émises lors de cette étape sont récupérées à l'aide d'un filtre électrostatique dans les cheminées et stockées en bassin sec ou sous eau. Puis, les oxydes de nickel et de fer sont réduits dans un four électrique à 1 600°C, menant ainsi à la formation du FeNi liquide. Le ferronickel est séparé par densité des autres éléments ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ , ainsi que d'autres métaux) dans le four. Le matériel silicaté constitue les scories de réduction, refroidies et solidifiées par de l'eau en sortie de four (Crundwell, 2011), alors que le FeNi sous forme liquide subit alors deux étapes de raffinage en fonction de la demande du client.

Le raffinage vise à réduire le taux d'impuretés comme le phosphore, le carbone et le silicium dans un premier temps et le taux d'aluminium, de calcium de soufre et des restes de silicium dans un second temps. Cette dernière étape mène à la formation du produit final raffiné FeNi et à deux types de scories de raffinage (noire et blanche) figées à l'eau. Le ferronickel est ensuite classé en fonction de sa granulométrie pour être ensuite vendu aux clients.

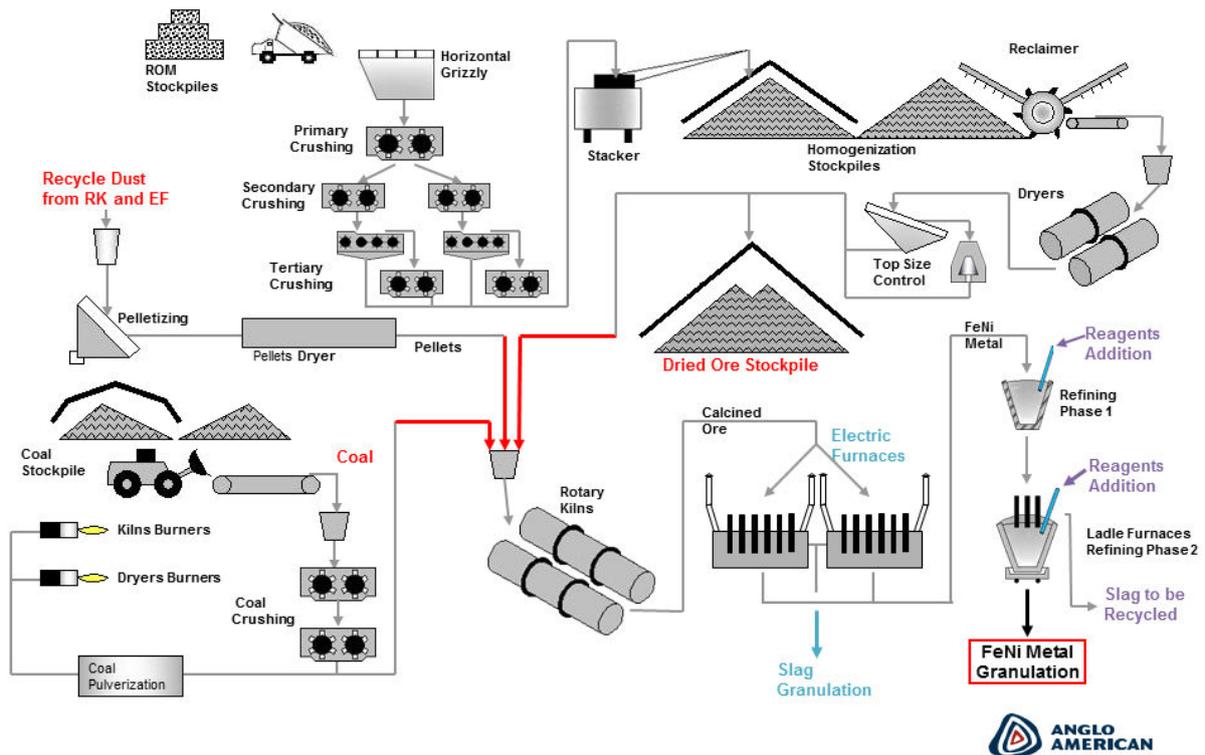


Figure II-6 : Vue schématique du fonctionnement de l'usine de pyroméallurgie de Barro Alto et de Niquelândia (modifiée à partir de données d'Anglo American).

### 2.3. Gestion des déchets

Dans l'exploitation minière, il existe des déchets de type minier (*i.e.* stériles) et de type métallurgique. Ces derniers, produits par les deux usines pyroméallurgiques (scories et cendres) sont traités différemment. A Barro Alto, les cendres émises lors de la calcination

sont récupérées par des filtres électrostatiques et mélangées au minerai pour être réintroduites dans le processus. Ce sous-produit présente encore une valeur commerciale par sa teneur en Ni (jusqu'à 2%, Ettler et al., 2015 ; Ratié et al., 2015b). A Niquelândia, le processus de pyrométallurgie est plus ancien et les cendres n'étaient pas réinjectées dans le processus. Elles ont donc été stockées dans des bassins (settling ponds), recouvertes d'eau pour éviter les émissions de poussières (Fig. II-7a). Cependant, depuis quelques années les cendres entreposées à Niquelândia sont réintroduites dans le processus de fabrication, diminuant ainsi le risque environnemental associé à ces cendres au cours du temps (Zelano et al., 2013). Les scories de réduction (Fig. II-7c et II-7d) et de raffinage (Fig. II-7b) sont stockées sur une géomembrane pour les tas les plus récents.



**Figure II-7 : a) stockage des cendres dans un bassin à Niquelândia, b) tas de scories de raffinage (blanche et noire mélangées) à Barro Alto, c) tas de scories de réduction récent à Niquelândia, d) tas de scories de réduction anciennes partiellement revégétalisé à Niquelândia.**

Les massifs de Niquelândia et de Barro Alto sont ainsi fortement modifiés d'une part par l'exploitation minière à ciel ouvert et d'autre part par la production des déchets pyrométallurgiques stockés aux alentours de l'usine. Dans le cas de Niquelândia, un grand lac artificiel « Lago Serra Da Mesa » dédié à la production électrique se situe en bordure de la

mine et des stockages de déchets (Fig. II-8). Cette proximité entre la cinquième plus grande retenue d'eau du Brésil et les sites de stockages de déchets, fait également craindre un possible impact environnemental sur la population locale à long terme. Les scories de réduction sont également utilisées dans la production de béton ou d'asphalte sous le contrôle de la compagnie Anglo American.



**Figure II-8 : Vue schématique de l'exploitation de Niquelândia à proximité du lago Serra da Mesa (Zelano et al., 2013).**

### 3. Echantillonnage

Les échantillons de cette thèse ont été prélevés de 2011 à 2015. Lors de mes séjours au Brésil, j'ai participé à trois importantes campagnes de terrain (mai 2013, mai 2014 et mars 2015), ainsi qu'à d'autres prélèvements périodiques pour compléter les données en fonction de l'avancement des travaux. Avec l'objectif d'étudier le cycle global du nickel, une attention particulière a été portée pour échantillonner tous les compartiments de ce système (roches, minerais, sols, plantes, eaux et sous-produits anthropiques issus des usines de Barro Alto et Niquelândia).

### 3.1. Roches et minerais

Les roches et les minerais ont été prélevés sur les zones d'exploitation des deux mines de Barro Alto et Niquelândia. Le service géologique de la mine de Barro Alto nous a également mis à disposition deux logs collectés lors de prospection avec un échantillon tous les mètres jusqu'au protolithe (Fig. II-9). Considérant les aspects tectoniques du site, l'angle de perforation a été oblique (environ 30°) afin de recouper quasi perpendiculairement l'ensemble des lithologies. La surface a également été décapée d'environ 3 mètres, afin de terrasser la zone avant de procéder aux forages. Les logs ne contiennent donc pas la partie supérieure du profil, *i.e.* les sols.



**Figure II-9 : Echantillons d'un log du massif UB de Barro Alto, fourni par le service géologique de l'entreprise Anglo American.**

### 3.2. Sols et plantes

Les sols (topsols ; 0-20 cm, ainsi que certains profils de sols jusqu'à environ 80 cm) ont été échantillonnés sur les massifs UB de Niquelândia et Barro Alto, ainsi qu'à l'extérieur

des massifs dans le but d'étudier des sols développés sur des roches UB et sur d'autres types de roches mères. Des plantes tolérantes ainsi qu'hyperaccumulatrices de Ni comme, *Justicia lanstyakii*, *Heliotropium aff. salicoides* et *Cnidocolus aff. urens* (Raous, 2008 ; Reeves et al., 2007a, 2007b), ont été prélevées sur les deux massifs UB, avec systématiquement le topsol correspondant. La reconnaissance des individus sur le terrain a parfois été difficile notamment en raison de l'absence de fleur selon la période à laquelle l'échantillonnage a été effectué. Par ailleurs, les différents individus n'étaient pas forcément au même stade physiologique lors de leur collecte.

### 3.3. Eaux

Des eaux souterraines et de surface ont été prélevées durant les différentes campagnes. La compagnie Anglo American nous a donné accès à quatre piézomètres. Les deux premiers sont représentatifs des eaux du massif UB de Barro Alto, dans une zone peu perturbée par les activités minières (PZ1 et PZ2), tandis que les deux autres encadrent en amont et en aval la zone de stockage de déchets (scories) (PZ1-usina et PZ2-usina). Les eaux dites de surface proviennent du lac « Lago Serra Da Mesa », situé en aval de Niquelândia, ainsi que des bassins de rétention des déchets (cendres) et des eaux stagnantes sur les massifs UB. Le cours traversant le de massif UB de Barro Alto a également été échantillonné. Chaque échantillon d'eau a été filtré à 0.22 µm (Millipore®) et acidifié sur le terrain. Les filtres, préalablement pesés, ont été récupérés pour l'analyse des matières en suspension.

### 3.4. Produits de pyrométallurgie

Comme décrit précédemment, les usines pyrométallurgiques de Barro Alto et de Niquelândia produisent du ferronickel, entraînant la formation de trois types de déchets (cendres, scories de réduction et scories de raffinage). Chaque type d'échantillon a été collecté au cours des différentes campagnes de terrain afin d'étudier l'évolution de la composition des produits avec les modifications au niveau du traitement métallurgique, ainsi que leur devenir au cours du temps. Le matériel entrant (mélange homogène de minerai), ainsi que le produit final (FeNi) ont été prélevés.

Les cendres ont été prélevées dans des bassins sous eau et à sec (Niquelândia) à des profondeurs différentes, ainsi que sur les filtres électrostatiques (Barro Alto), alors que les scories de réduction ont été prélevées sur les piles de stockage datant d'époques différentes à Barro Alto (récent) et à Niquelândia (un très ancien et déjà revégétalisé ; le deuxième moins ancien ; le dernier récent). Il est difficile de dater précisément les différents tas de déchets sur le site de la mine.

## **4. Méthodes analytiques**

### **4.1. Caractérisation minéralogique**

#### **4.1.1. Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la nature des phases cristallines présentes dans un échantillon. Les analyses minéralogiques des sols, des minerais, des roches, et des produits de pyroméallurgie ont été réalisées sur des poudres d'échantillons broyés finement. L'analyse des fractions fines ( $< 2 \mu\text{m}$ ) des sols et des minerais, séparées par centrifugation, a également été faite par DRX. Pour différencier les différents phyllosilicates présents dans la fraction fine, divers traitements ont été effectués pour modifier les propriétés des argiles :

(1) le traitement à l'éthylène glycol permet de « gonfler » les espaces interfoliaires et donc de différencier par exemple une smectite d'une chlorite,

(2) le chauffage à  $490 \text{ }^\circ\text{C}$  élimine les molécules d'eaux présentes dans l'espace interfoliaire de certains minéraux, menant à une transformation du minéral.

Le diffractomètre utilisé au laboratoire GEOPS est un PANalytical X'pert pro MDP utilisant une anti-cathode au cuivre et un filtre au nickel en face d'un détecteur linéaire avec 127 canaux. A l'université de Brasilia, le diffractomètre est un RIGAKU-D/Max utilisant une anti-cathode au cuivre et un filtre au nickel, avec un monochromateur en graphite et une vitesse de balayage de  $2\theta$  par minute.

#### **4.1.2. Microscopie électronique (MEB & MET) et microanalyse (EDS)**

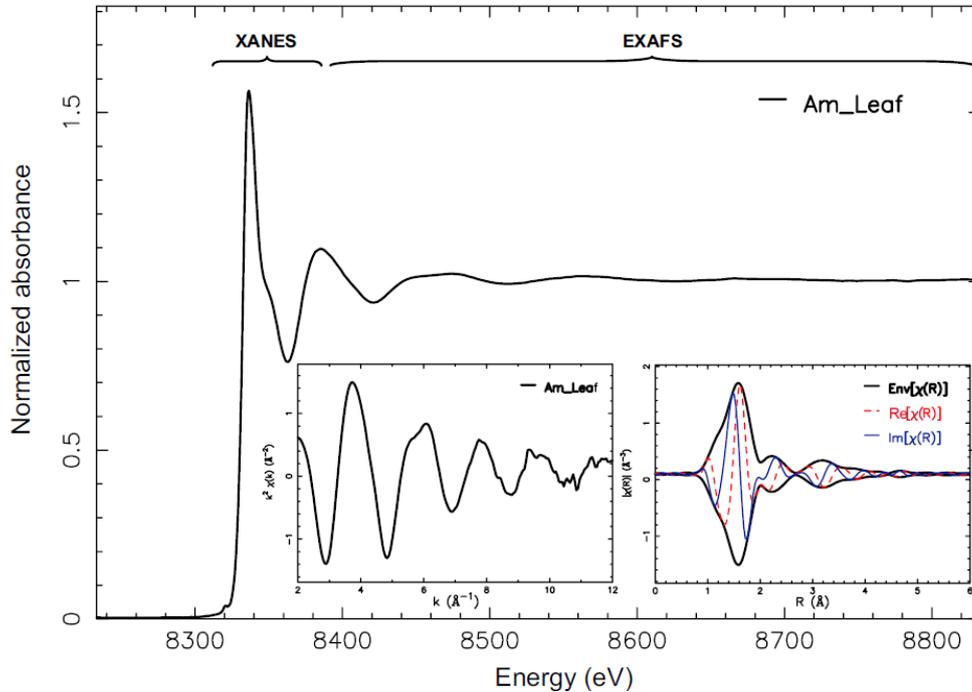
La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à envoyer des électrons sur un échantillon, permettant d'obtenir des images en haute résolution de la morphologie d'un échantillon. Les observations sur des lames minces de roches récoltées dans la zone d'étude (dunite et serpentinite) et aussi des échantillons de minerais latéritiques et saprolitiques, inclus en résines et polis, ont été réalisées en électrons rétrodiffusés. Les mesures ont été effectuées à l'Université d'Orsay avec un MEB-EDX Phillips équipé d'un système de détection de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), permettant d'avoir accès à la composition élémentaire des phases en présence, avec une intensité de 15 000 volts et un courant de 1,5 à 1,7 micro-ampères. Les microanalyses EDS ont été effectuées sur des zones d'environ 2  $\mu\text{m}$  de diamètre, avec un temps de mesure de 60 secondes.

La microscopie électronique à transmission (MET) permet une analyse morphologique, structurale et chimique d'échantillons solides à l'échelle atomique. Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Les analyses ont été faites à l'Institut Jean Lamour, Nancy, France, avec un Phillips CM20 fonctionnant avec un courant de 200 kV, ainsi qu'au Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille, France, avec un JEOL JEM-2010 avec un courant de 200 kV. Une aliquote d'échantillon est suspendue dans quelques millilitres d'éthanol dans une cuve à ultrasons pendant cinq minutes. Une goutte de suspension est ensuite déposée puis évaporée sur une grille de cuivre recouverte de carbone (200 mesh/100  $\mu\text{m}$ ) placée sur un papier filtre.

#### **4.1.3. Spectroscopie par absorption de rayons X**

La spectroscopie par absorption de rayons X (XAS) est une méthode d'analyse basée sur l'utilisation d'une lumière de très haute énergie obtenue par rayonnement synchrotron. Elle est utilisée pour différents domaines telles que la physique, la chimie, la géologie et la biologie. Cette analyse consiste à exciter grâce à des photons à haute énergie les électrons d'une couche électronique donnée, au seuil d'énergie d'un élément dont on veut sonder l'entourage atomique. L'onde sphérique émise par la désexcitation des électrons vers l'état fondamental est diffractée par les plus proches voisins, ce qui génère en retour d'autres ondes

sphériques. Le signal détecté résulte donc des interférences entre les différents photons (ondes sphériques) émises par l'atome analysé et par ses plus proches voisins. Ce signal émis est ensuite collecté par transmission ou par fluorescence (Fig. II-10).



**Figure II-10 : Spectre théorique d'absorption des rayons X au seuil K du Ni (8333 eV) réalisé sur un échantillon de feuille de Alyssum murale (plante hyperaccumulatrice de Ni) (Sarret et al., 2013).**

La position en énergie des seuils d'absorption des éléments étant différente d'un élément à l'autre, la spectroscopie XAS est chimiquement sélective. Elle permet ainsi de sonder spécifiquement l'environnement atomique d'un élément, et ceci même pour de faibles concentrations (< au g/kg) et quelle que soit la cristallinité et la nature de la phase qui porte cet élément.

Cette technique applicable dans tous types de milieu : solide, liquide, gaz et interfaces permet donc de définir l'environnement atomique d'un élément donné et *in fine* de pouvoir évaluer sa disponibilité, sa mobilité et d'appréhender sa toxicité potentielle.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons principalement travaillé sur le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), c'est-à-dire sur la région du spectre d'absorption des RX située environ 50eV autour du seuil d'absorption (Fig. II-10). Le XANES est particulièrement sensible à la chimie de l'atome absorbeur, i.e. son état d'oxydation et sa géométrie. L'analyse

XANES permet également de quantifier les contributions d'espèces porteuses de l'élément cible dans un mélange, par combinaison linéaire de spectres d'échantillons de référence.

Les mesures d'absorption X ont été réalisées en macro-faisceau au seuil K du nickel, sur des pastilles d'échantillons de 5 et 10 mm de diamètre avec addition de cellulose, sur les lignes de lumière SAMBA au synchrotron SOLEIL (Saint Aubin, France ; échantillons de références) et XAFS2 au Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brésil ; échantillons). La plupart des échantillons ont été mesurés en transmission et quelques échantillons ont été mesurés en fluorescence en raison de leur faible teneur en Ni avec un détecteur Ge 15 (XAFS2) ou un détecteur Canberra 35-elements (SAMBA). Compte tenu de la forte teneur en fer dans les échantillons, des filtres en aluminium ou en cobalt ont été utilisés pour certaines mesures en fluorescence. Pour les analyses en transmission, quatre spectres ont été nécessaires, alors que pour les analyses en fluorescence, jusqu'à sept spectres ont dû être acquis pour augmenter le rapport signal/bruit.

Les données ont été collectées à température ambiante, en utilisant un monochromateur Si(111), et selon la grille d'acquisition suivante : pas de 1 eV avant le seuil, 0.35 eV dans la région du seuil (-30 to +80 eV) puis, (pour les acquisitions EXAFS, non présentées ici) un incrément de 0.04 k jusqu'à k=12. Le temps de comptage était de 1 seconde par point dans la région avant seuil, puis 2 secondes par point.

Après acquisition les données XAS ont été moyennées et normalisées en utilisant le logiciel ATHENA (Ravel & Newville, 2005). Les combinaisons linéaires de fit (LCF) ont été calculées sur les spectres normalisés des échantillons dans la gamme -20 à +30 eV, sans forcer les proportions à 1, en utilisant le logiciel ATHENA. En utilisant un set de références de phases porteuses de Ni, le programme calcule toutes les combinaisons possibles de 1 à n composants (voir Garnier et al., 2013 pour plus de détails). Les phases porteuses de Ni utilisées comme références sont les suivantes : NiO, goethite nickelifère de synthèse, olivine gemme, chrysotile (serpentine pauvre en Ni ; provenance : République Tchèque), lizardite (serpentine riche en Ni ; provenance : Nouvelle Calédonie), vermiculite (riche en Ni ; provenance : Brésil).

## 4.2. Caractérisation chimique

Tous les acides utilisés sont de qualité certifiée (ultrapurs ou bidistillés en laboratoire). Tout le matériel, ainsi que les béchers en Téflon utilisés ont été au préalable nettoyés avec des acides concentrés.

### 4.2.1. Mise en solution et quantification des éléments chimiques

Les échantillons de roches, de minerais, de sols et de sous-produits anthropiques ont été broyés et homogénéisés en une poudre fine dans un mortier en agate. Environ 100 mg de ce matériel ont été pesés et transférés dans un bécher en téflon, où ont été ajoutés 5 mL d'HF concentré et 1,5 mL de HClO<sub>4</sub> concentré. Après 2h de réaction à température ambiante, la solution a été portée à 180°C jusqu'à évaporation totale. Un mélange HCl-HNO<sub>3</sub> (3,75 mL de HCl concentré et 1,25 mL d'HNO<sub>3</sub> concentré) a ensuite été rajouté sur le résidu à 180°C jusqu'à évaporation.

Les échantillons de plantes ont subi une digestion acide en four micro-onde (speedwave 4, Berghof). Chaque compartiment de la plante a été lavé à l'eau ultrapure avant séchage, afin d'éliminer les particules de sols/poussières, puis découpé et homogénéisé. Environ 300 mg de matériel ont été pesés et placés dans une bombe en Teflon avec 9 mL d'HNO<sub>3</sub> concentré, 3 mL d'HF, 2 mL d'HCl et 1 mL d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les bombes ont ensuite été placées dans le four micro-onde pendant 1h avec différents paliers de température et de pression (jusqu'à 190°C et 35 bars). Les solutions ont ensuite été évaporées à 120°C, avant reprise des résidus dans HCl 6 M.

Les filtres (0,22 µm) utilisés pour la filtration des eaux souterraines et de surface ont été également digérés à l'aide du four micro-onde. Les filtres préalablement séchés et pesés ont été placés dans les bombes en suivant le même protocole que pour les plantes.

La composition chimique des différents échantillons a été mesurée par absorption atomique (Atomic Absorption Spectroscopy, Varian AA240FS) au laboratoire GEOPS (Orsay, France) et au laboratoire LaGeq (Brasilia, Brésil), ainsi que sur un ICP-AES (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectroscopy) au Laboratoire de Géochimie des eaux (Paris, France).

#### **4.2.2. Capacité d'Echange Cationique**

La capacité d'échange cationique (CEC) a été mesurée par la méthode au chlorure de cobaltihexamine (Aran et al., 2008). La détermination de la CEC est basée sur la mesure de l'absorbance à 472 nm d'une solution de chlorure de cobaltihexamine avant et après échange avec le solide. Une aliquote de 2g de solide sec a été placée dans un tube de 50 mL, où ont été ajoutés 40 mL de solution de cobaltihexamine 0,05 N (rapport solide/solution : 20). Le mélange est agité pendant 1h, puis centrifugé (environ 3 000 tpm pendant 10 min). La mesure de l'absorbance des solutions est réalisée avec un spectromètre à UV-visible (Cary 50 Scan, Varian). La composition chimique de la fraction extraite est mesurée à l'AAS dans une matrice de cobaltihexamine.

#### **4.2.3. Extraction au DTPA**

La phytodisponibilité est définie comme l'aptitude d'un élément à passer dans un compartiment du sol ou substrat dans lequel il sera directement assimilable par une plante. Elle a été déterminée dans les sols par extraction au DTPA (Diéthylène Triamine Penta Acétique) (0.005 M) – CaCl<sub>2</sub> (0.01M) tamponnée à pH 5,3 (L'Huissier et al., 1996). Une aliquote de 2g de sol sec a été introduite dans un tube de 50 mL où ont été ajoutés 10 mL de solution DTPA-CaCl<sub>2</sub> (rapport solide/solution : 1/5). Le mélange a été agité pendant 2h, puis filtré à 0,45µm (Millipore®). La composition chimique du filtrat a été mesurée avec l'AAS dans une matrice DTPA-CaCl<sub>2</sub>.

### **4.3. Analyse en composantes principales**

Les concentrations élémentaires obtenues suite aux différentes campagnes de prélèvements forment une banque de données importante. Afin de faire apparaître les corrélations entre les différentes variables chimiques et isotopiques mesurées sur les différents types d'échantillons, un traitement statistique a été nécessaire. Notre choix s'est porté sur l'analyse en composantes principales (Pearson, 1901). En effet, cette technique permet de faire ressortir des tendances au sein d'une quantité importante de données. Cette méthode a pour objet la description de données contenues dans un tableau échantillon-variable. Dans

notre cas, les échantillons correspondent aux sols ou aux échantillons du log fourni par la mine et les variables correspondent aux concentrations élémentaires, à l'isotopie et à la spéciation.

Pour les calculs, les mesures sont toutes considérées comme étant équiprobables, *i.e.* elles ont le même poids. La méthode consiste à exprimer l'ensemble des échantillons et des variables dans une base bidimensionnelle en optimisant les corrélations entre les variables. La matrice est ensuite diagonalisée et ses valeurs propres sont calculées. Le logiciel utilisé pour ces opérations est XLSTAT qui est une extension de Microsoft Excel. En fin de calcul, le logiciel renvoie finalement des facteurs (un nombre égal au nombre de variable), classés dans un ordre décroissant en fonction de la quantité d'inertie de donnée expliquée. Ainsi on peut représenter nos individus et/ou nos variables dans le plan (F1, F2) avec F1 et F2 expliquant respectivement X % et Y % de l'inertie totale des données. Cette représentation permet donc à la fois de voir quelles variables sont corrélées (pour X + Y % des données) et de définir la signification physique des facteurs. Ces variables permettent également de donner des coordonnées aux échantillons, et donc de les positionner dans le plan (F1, F2).

Le Test U de Mann-Whitney a également été utilisé dans les tests statistiques. Ce test non paramétrique permet de comparer deux échantillons indépendants. Il permet de tester l'hypothèse selon laquelle la distribution des données est la même dans les deux groupes. Le logiciel utilisé pour ces opérations est XLSTAT.

## **5. Isotopie du nickel**

### **5.1. Purification des échantillons**

La séparation du Ni ainsi que tous les tests effectués ont été réalisés en salle blanche au laboratoire GEOPS de l'Université d'Orsay et au laboratoire Geochrono à l'Université de Brasilia.

Au cours de la mesure isotopique d'un élément avec un MC-ICP-MS, il existe deux types d'interférences, spectrale et non spectrale. Les effets de type spectral incluent les interférences isobariques élémentaires, les interférences des doublements chargés et les interférences

moléculaires (Tab.II-1). Dans le cas du nickel, les isotopes  $^{58}\text{Fe}$  et  $^{64}\text{Zn}$  sont des interférences isobariques, tandis que l'argon utilisé durant la mesure peut former des molécules avec l'oxygène, le néon et le magnésium.

**Tableau II-1 : Interférences potentielles sur les isotopes du nickel durant la mesure avec un MC-ICPMS (Modifié d'après Quitté & Oberli et al., 2006).**

	$^{58}\text{Ni}$	$^{60}\text{Ni}$	$^{61}\text{Ni}$	$^{62}\text{Ni}$	$^{64}\text{Ni}$
<b>Isobariques</b>	$^{58}\text{Fe}^{++}$				$^{64}\text{Zn}^{++}$
<b>Doublements chargés</b>	$^{116}\text{Cd}^{++}, ^{116}\text{Sn}^{++}$	$^{120}\text{Sn}^{++}, ^{120}\text{Te}^{++}$	$^{122}\text{Sn}^{++}, ^{122}\text{Te}^{++}$	$^{124}\text{Sn}^{++}, ^{124}\text{Te}^{++}, ^{124}\text{Xe}^{++}$	$^{128}\text{Te}^{++}, ^{128}\text{Xe}^{++}$
<b>Moléculaires</b>	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+, ^{22}\text{Ne}^{36}\text{Ar}^+, ^{20}\text{Ne}^{38}\text{Ar}^+$	$^{24}\text{Mg}^{36}\text{Ar}^+, ^{22}\text{Ne}^{38}\text{Ar}^+, ^{20}\text{Ne}^{40}\text{Ar}^+$	$^{25}\text{Mg}^{36}\text{Ar}^+, ^{21}\text{Ne}^{40}\text{Ar}^+$	$^{26}\text{Mg}^{36}\text{Ar}^+, ^{24}\text{Mg}^{38}\text{Ar}^+, ^{22}\text{Ne}^{40}\text{Ar}^+$	$^{28}\text{Si}^{36}\text{Ar}^+, ^{26}\text{Mg}^{38}\text{Ar}^+, ^{24}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$

Les effets de matrices non spectraux sont eux associés à des changements de sensibilité et de rapports isotopiques mesurés, à cause de la présence d'autres éléments dans les échantillons (Jouvin et al., 2009). Pour éviter les interférences spectrales et les effets de matrice, les échantillons sont soumis à une purification, visant à éliminer les éléments autre que le Ni.

### 5.1.1. Protocole de séparation

La concentration en Ni déterminée par l'AAS permet de diluer ou de concentrer l'échantillon à une teneur optimale pour la purification (10 ou 20 mg/L) dans une matrice HCl 6 M. Deux séparations sur colonnes successives permettent de purifier l'échantillon afin de ne garder que le Ni. La première séparation sur colonne utilise la résine anionique AG1-X8 (Biorad 100-200 mesh), échangeuse d'anions, qui a la capacité de séquestrer les éléments Fe, Zn, Co et Cu sous leur forme chlorate (ex :  $\text{FeCl}_4^-$ ) (Moynier et al., 2007) (Fig. II-11). Des colonnes de 15 mL sont remplies de 3 mL de résine AG1-X8. Le protocole est décrit en détails dans la figure II-11.

Avant la deuxième étape, l'échantillon est stocké une journée au réfrigérateur pour permettre l'équilibre du double spike ajouté à la fin de la première colonne. La deuxième séparation sur colonne utilise la résine Ni-B25-A produite par TRISKEM®, qui permet de

séparer le Ni des autres éléments par complexation du Ni avec la diméthylglyoxime (abrégée en DMG) déjà présent sur la résine, à pH 8-9 (Fig. II-12) (Gueguen et al., 2013). Durant la réaction de précipitation, deux molécules de diméthylglyoxime réagissent avec un  $\text{Ni}^{2+}$ . Le protocole détaillé et le principe de la séquestration sont présentés dans la figure II-12. En fin de séparation, et après évaporation, le résidu subit une attaque acide ( $\text{HNO}_3$  +  $\text{HCl}$  concentrés) pour éliminer le DMG éluée avec le nickel, puis l'échantillon est conditionné dans une matrice  $\text{HNO}_3$  1-2%.

## Chapitre II – Site d'étude & Matériels et Méthodes

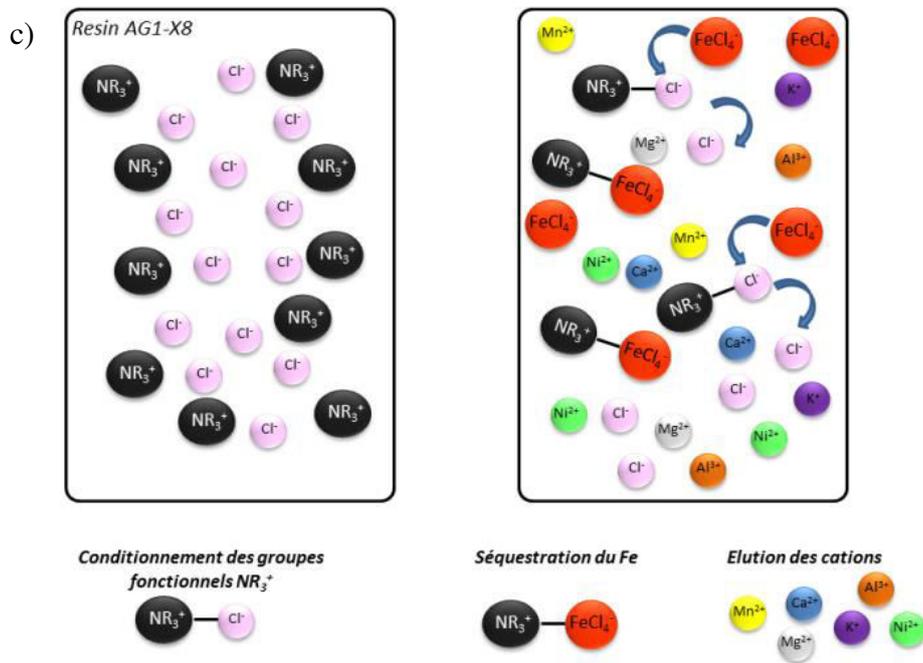
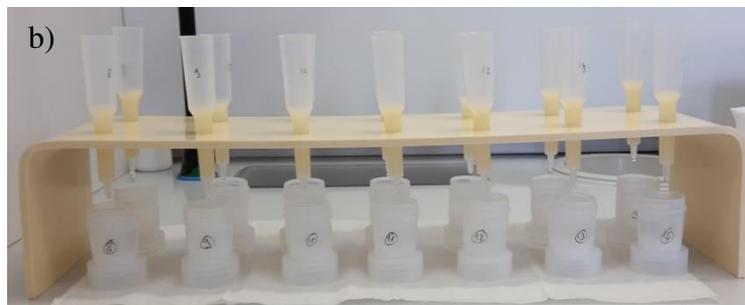
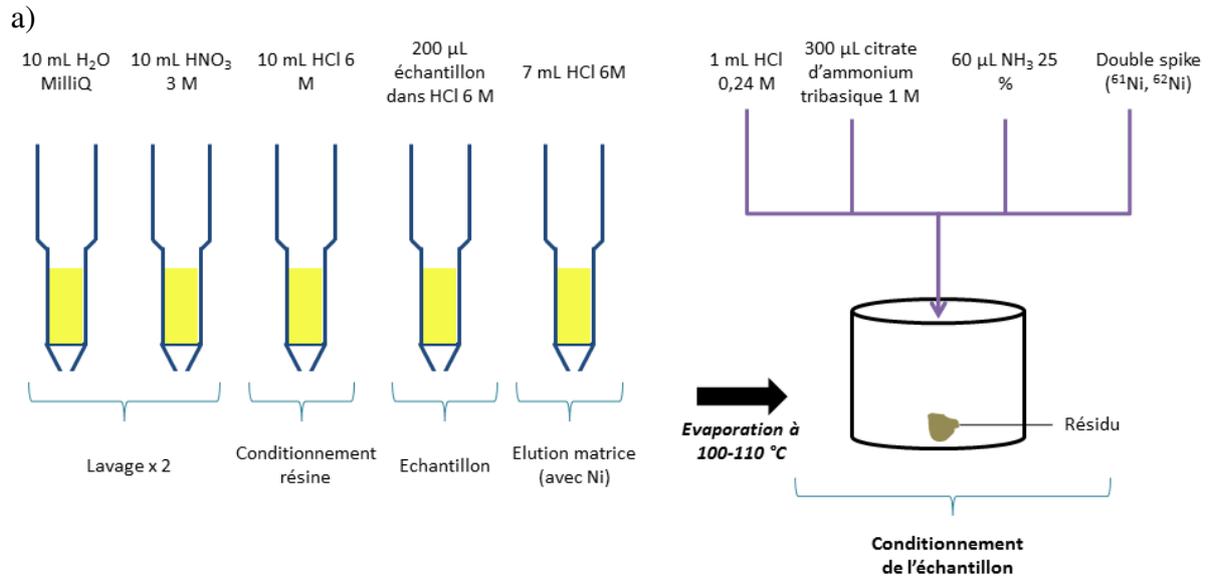


Figure II-11: a) Protocole de séparation sur colonne pour la première étape de purification du nickel, b) Photographie des colonnes de purification des échantillons (Etape 1, séquestration Fe), c) schéma illustratif du principe de la complexation du Fe sous forme FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> sur la résine AG1-X8.

## Chapitre II – Site d'étude & Matériels et Méthodes

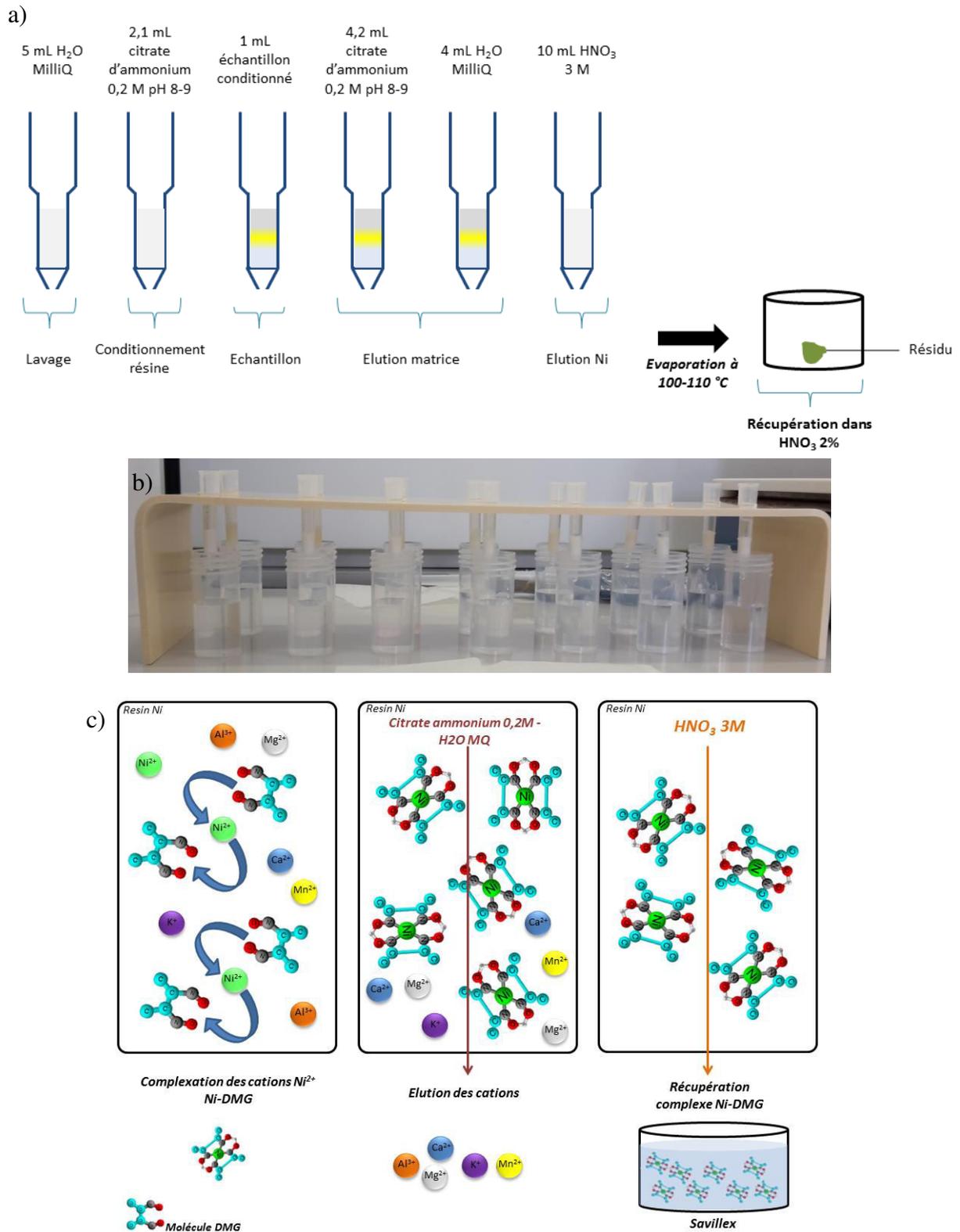
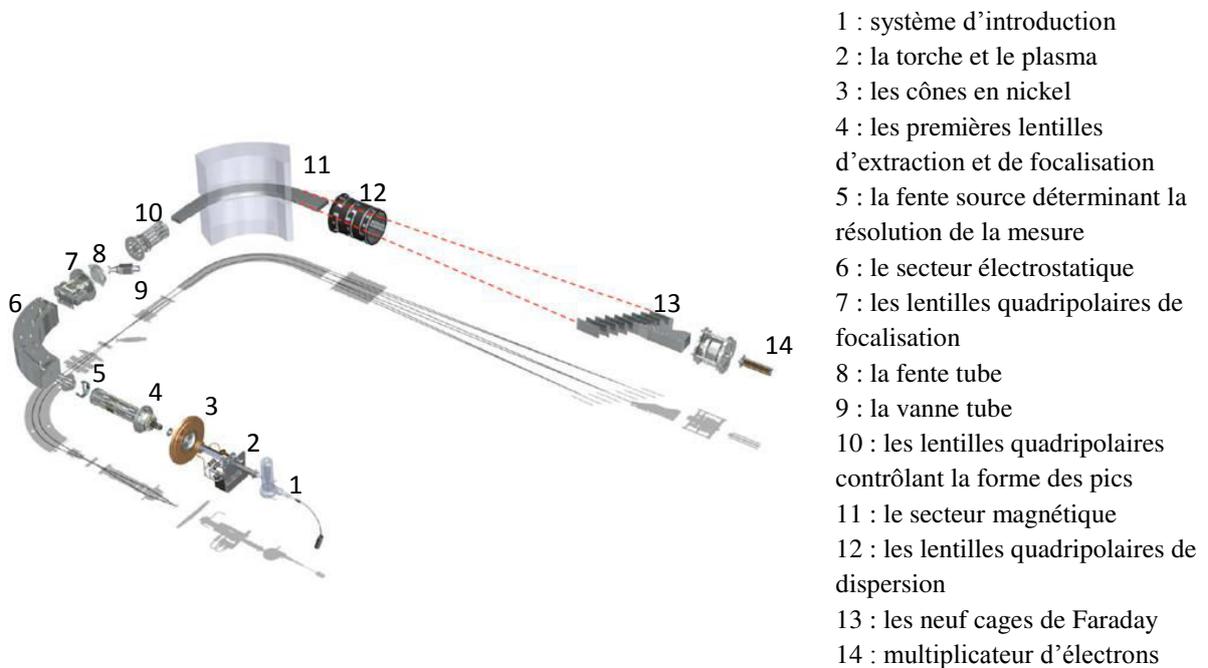


Figure II-12 : a) Protocole de séparation sur colonne pour la seconde étape de purification du nickel, b) photographie des colonnes de purification des échantillons (Etape 2, séquestration Ni), c) schéma illustratif du principe de la complexation du Ni sur la résine Ni-B25-A.

## 5.2. Mesure isotopique du nickel sur MC-ICP-MS

### 5.2.1. Le Neptune MC-ICP-MS

Les MC-ICP-MS sont la dernière génération des ICP-MS datant des années 90 et empruntent beaucoup au principe des plus récents TIMS. En effet, comme eux, les MC-ICP-MS comportent un secteur magnétique permettant d'améliorer la résolution et d'obtenir des pics isotopiques plats (lors des scans de masse) indispensables à une mesure précise des rapports isotopiques. Avec la multi-collection, les différents ions sont mesurés simultanément dans les neuf cages de Faraday et de nombreux effets liés à l'instabilité du signal peuvent ainsi être évités ou corrigés (Fig. II-13).



**Figure II-13 : Schéma d'un Neptune MC-ICP-MS sans les pompes.**

L'échantillon est introduit par désolvation utilisant une ApexQ couplée à un nébuliseur microcentrique. Ce système d'introduction transforme l'échantillon en aérosol sec, qui est ensuite transféré jusqu'à la torche où se forme un plasma d'Argon (8 000°K). Le passage dans le plasma transforme l'aérosol en ions chargés positivement. Les cônes prélèvent la partie centrale du plasma et constituent la transition entre une zone à pression atmosphérique et une zone à pression très basse (autour de  $10^{-8}$  mbar). Ce prélèvement d'ions

est facilité par une différence de potentiel entre la partie ICP (de charge neutre) et la lentille d'extraction (à ~2 kV). Les ions sont ensuite accélérés à 5 kV et focalisés avec l'aide de plusieurs lentilles (dont des quadripolaires) jusqu'à une première fente source. La taille de cette fente source peut être sélectionnée (16, 30 ou 250  $\mu\text{m}$ ) et correspond à différents modes de résolution (haute, moyenne ou basse résolution, respectivement). La fente source marque aussi l'entrée dans l'analyseur électrostatique (ESA) qui réduit la dispersion en énergie de ces ions. Après le passage dans l'ESA, les ions sont de nouveau accélérés jusqu'à 10 kV puis entrent dans le secteur magnétique, qui sépare les ions selon leur rapport masse/charge. Avant et après le secteur magnétique, deux quadripôles permettent l'un de focaliser les ions et l'autre de concentrer ou de disperser le faisceau. Pour finir, les ions arrivent sur les neufs collecteurs reliés à des amplificateurs (résistances de  $10^{11} \Omega$ ), qui transforment un nombre d'ions en un signal électrique.

### 5.2.2. Conditions de mesure

Lors des mesures, la matrice des solutions a toujours été de l'acide nitrique 0,05 M. Selon les sessions de mesure, le Neptune a été utilisé en mode moyenne ou haute résolution. Seulement sept cages de Faraday ont été utilisées et elles étaient finement positionnées de manière à pouvoir recueillir les isotopes suivants :  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{64}\text{Ni}$  et  $^{66}\text{Zn}$ . A chaque début de session, les flux d'argon, la position de la torche et les différents paramètres optiques ont été soigneusement optimisés afin d'obtenir une forme de pic idéale, ainsi qu'une meilleure stabilité du signal possible tout en gardant une bonne sensibilité. Par exemple, dans une série de mesure réalisée en mars 2015, dans une configuration en haute résolution, pour une concentration de 50  $\mu\text{g/L}$  de Ni, la sensibilité obtenue est comprise entre 1 et 2 V sur le  $^{58}\text{Ni}$ . La solution de lavage, que l'on considère comme un blanc machine, a un signal de 2 mV pour  $^{58}\text{Ni}$ .

Chaque mesure est composée de 50 cycles (environ quatre minutes). Elle est précédée d'une mesure de ligne de base et d'un centrage des pics et est suivie d'un lavage. Le standard SRM NIST 986 est spiké en  $^{61}\text{Ni}$  et  $^{62}\text{Ni}$  dans les mêmes proportions naturel/spike que dans les échantillons. Il est mesuré tous les deux échantillons selon la méthode du double bracketing.

Les résultats sont présentés sous la forme de rapports isotopiques  $\delta^{60}\text{Ni}$  et  $\delta^{62}\text{Ni}$  des échantillons exprimés en pour mille (‰) et sont normalisés avec la valeur moyenne de  $\delta^{60}\text{Ni}$  et  $\delta^{62}\text{Ni}$  du standard SRM NIST 986 (Gramlich et al., 1989) (Eq. 1).

$$\delta^{60}\text{Ni} = \left( \frac{\left( \frac{\delta^{60}\text{Ni}}{\delta^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{sple}}}{\left( \frac{\delta^{60}\text{Ni}}{\delta^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{SRM-986}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{et} \quad \delta^{62}\text{Ni} = \left( \frac{\left( \frac{\delta^{62}\text{Ni}}{\delta^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{sple}}}{\left( \frac{\delta^{62}\text{Ni}}{\delta^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{SRM-986}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{Eq.1}$$

Cette valeur moyenne est définie à partir de la mesure du standard SRM NIST 986 avant et après la lecture de l'échantillon, afin de pouvoir appliquer le double-bracketing.

### 5.2.3. Corrections sur la mesure

Les valeurs obtenues subissent deux corrections, une pour corriger l'interférence provoquée par l'isotope  $^{58}\text{Fe}$  sur l'isotope  $^{58}\text{Ni}$ , l'autre pour corriger l'éventuel fractionnement du Ni au cours de la purification chimique et de la mesure. Pour cela, le  $^{57}\text{Fe}$  est également mesuré en traces et en fonction de la proportion naturelle entre les deux isotopes du Fe (abondance naturelle :  $^{57}\text{Fe}$  : 2,12 % ;  $^{58}\text{Fe}$  : 0,28 %), on retranche au  $^{58}\text{Ni}$  la part correspondant à l'isotope  $^{58}\text{Fe}$ . La seconde correction est basée sur l'utilisation du double spike ( $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ ) injecté au cours de la séparation chimique. Elle corrige le fractionnement éventuel lors de la séparation chimique et également lors de la perte en isotopes légers due à la mesure lors du passage dans les cônes. La modification du rapport  $^{61}\text{Ni}$  et  $^{62}\text{Ni}$  par rapport à la proportion initialement insérée permet de recalculer avec un système d'itérations les valeurs vraies des différents isotopes du Ni. Le modèle a été développé par Siebert et al. (2001) sur les isotopes du Mo et utilisé par Gueguen et al. (2013) pour le Ni.

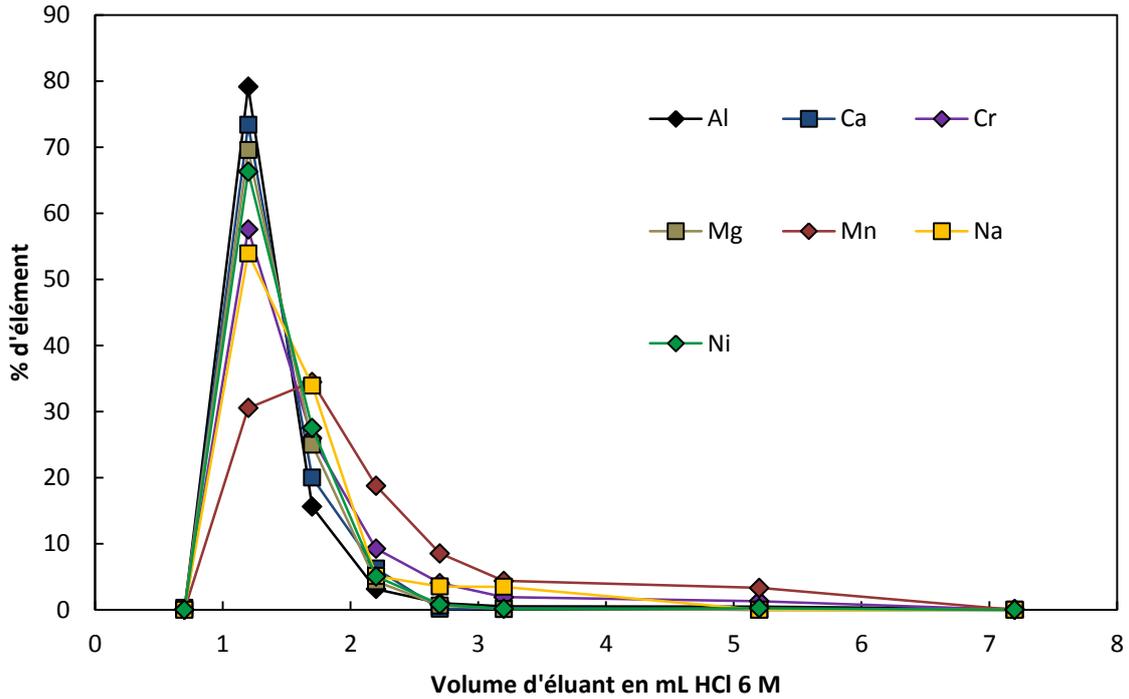
La correction à l'aide d'un double spike apporte donc 1) une correction du fractionnement potentiel des isotopes pendant la séparation chimique, 2) une détermination de la justesse et de la précision des concentrations de nickel en fonction des paramètres instrumentaux et 3) une meilleure précision analytique globale, ainsi qu'une mesure précise de très faibles quantités de nickel, jusqu'à 50 ng, par MC-ICP-MS (Gueguen et al., 2013).

### **5.3. Validation des mesures isotopiques**

Préalablement aux premières mesures des isotopes de Ni sur les échantillons collectés, une série de tests de rendements, de stabilité et de précision a été réalisée dans le but de valider la séparation chimique du nickel ainsi que la mesure de ses isotopes, sur le Neptune MC-ICP-MS au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, Gif-sur-Yvette, France) et à l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER, Brest, France).

#### **5.3.1. Elution des colonnes de purification**

Dans un premier temps, les deux étapes de séparation sur colonnes de chromatographie ont été soumises à un contrôle du rendement, c'est-à-dire une vérification de la quantité de nickel récupérée par rapport à la quantité initialement injectée dans la colonne. Ce test a été effectué avec un standard de nickel pur (SRM NIST 986) ainsi que sur un minerai latéritique. La première colonne de chromatographie (résine AGX1-8) ne retient pas le nickel et le test d'élution montre que le nickel est très vite lixivié par l'éluant, alors que le fer est complètement retenu dans la colonne (Fig. II-14).



**Figure II-14 : Profil d'élution lors de la première colonne de chromatographie pour un échantillon de minéral.**

La seconde colonne de chromatographie contenant la résine Ni-B25-A, spécifique au nickel, le retient puis le libère lors de l'élution avec  $\text{HNO}_3$  3M qui détruit les complexes Ni-DMG fixés sur la résine. Le test d'élution (Fig. II-15) montre que le nickel est très vite désorbé de la résine lors du passage de  $\text{HNO}_3$  et le rendement total atteint  $93 \pm 4 \%$  ( $n=12$ ), quand Gueguen et al. (2013) montrent un rendement de 85 % et Gall et al. (2012) entre 85 et 95 % selon la matrice de l'échantillon. Le calcium est le seul élément qui n'est pas totalement éliminé durant le protocole de séparation, et reste présent à l'état de traces dans le lixiviat (environ 0,06 mg de Ca pour 9,52 mg de Ni).

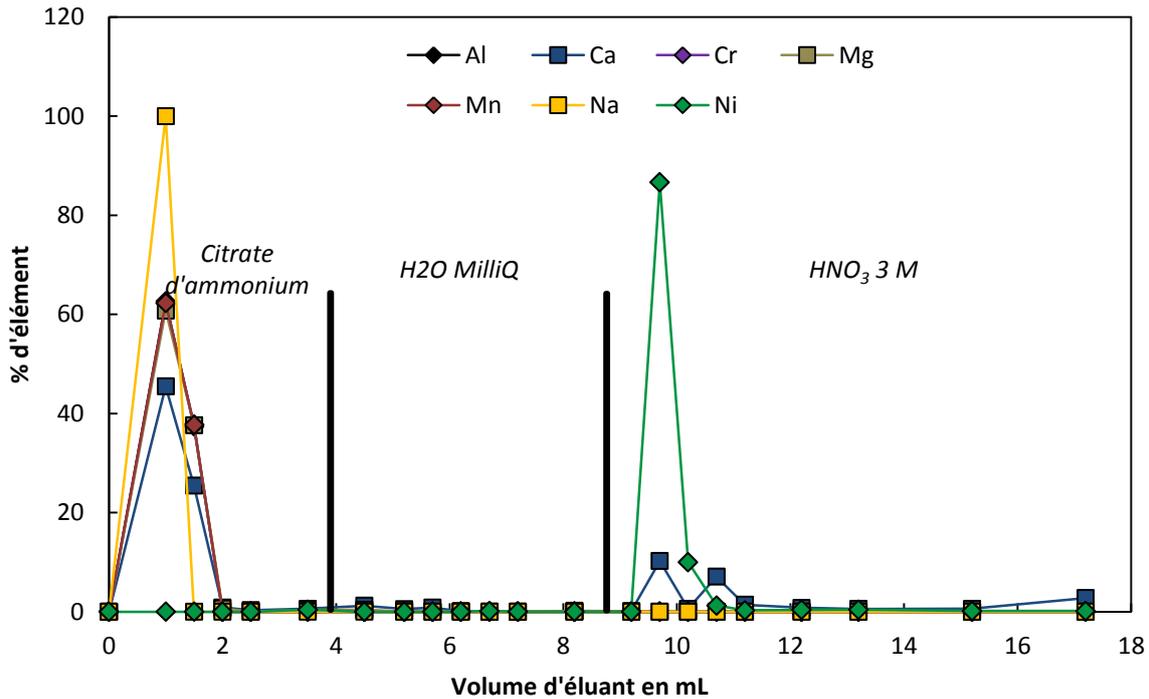


Figure II-15 : Profil d'éluion lors de la seconde colonne de chromatographie pour un échantillon de minéral. Le premier éluant est le citrate d'ammonium, le second est de l'eau MilliQ et le dernier éluant est de l'acide nitrique 3 M.

### 5.3.2. Fractionnement isotopique durant les séparations

Le rendement ( $93 \pm 4 \%$ ) n'est pas suffisamment élevé pour permettre d'effectuer la mesure sans tenir compte d'un possible fractionnement des isotopes du nickel durant la seconde séparation sur colonne. Le choix d'utiliser un double spike s'est donc imposé pour s'affranchir d'un éventuel fractionnement ou d'une perte de Ni durant la séparation. Pour évaluer cet éventuel fractionnement isotopique dans la colonne de chromatographie, la solution éluee est récupérée à différents échelons de l'éluion et chaque échantillon est mesuré. Cela a été réalisé avec le standard pur SRM NIST 986 et du même standard dopé avec une matrice proche d'un échantillon de minéral latéritique. En solution, la teneur en éléments était de 45 mg/L pour Al, de 14 mg/L pour Ca, de 470 mg/L pour Fe, de 0,2 mg/L pour K, de 89 mg/L pour Mn, de 70 mg/L pour Ni, de 283 mg/L pour Mg et de 0,6 mg/L pour Na. Ces résultats ont montré qu'il existe un fractionnement isotopique lors de la séparation et que les isotopes légers sont plus vite élués que les isotopes lourds (Tab. II-2).

**Tableau II-2 :  $\delta^{60}\text{Ni}$  exprimé en ‰ pour l'élution du standard SRM NIST 986 pur et dopé montrant le fractionnement des isotopes du nickel durant la seconde colonne de séparation.**

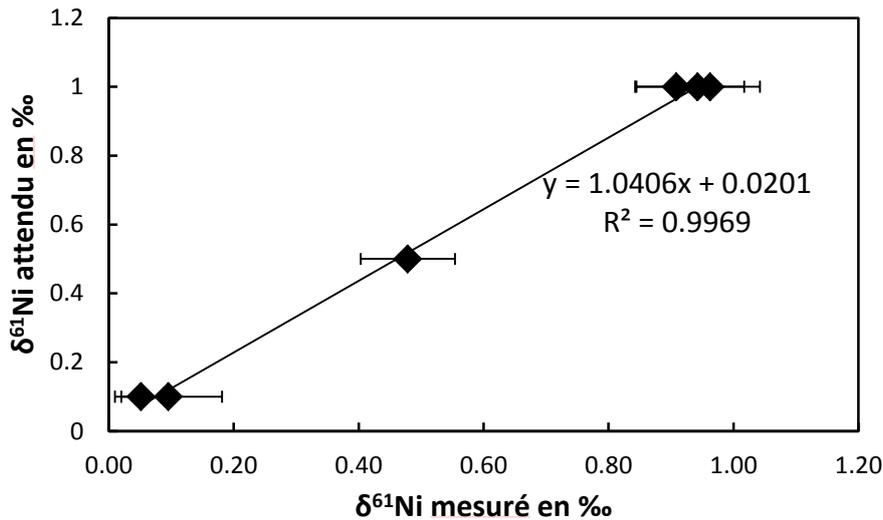
Echantillon	$\delta^{60}\text{Ni}$ (‰)	2 SD	Masse Ni (%)	Calcul $\delta^{60}\text{Ni}$ (‰) en sortie
SRM NIST 986	0,01	0,04	100	
élution 1 (0.5 mL de $\text{HNO}_3$ )	-0,18	0,03	$70 \pm 4$	
élution 2 (0.5 mL de $\text{HNO}_3$ )	0,4	0,03	$30 \pm 4$	$-0,01 \pm 0,04$
SRM NIST 986 dopé	0,03	0,04	100	
élution 1 (0.5 mL de $\text{HNO}_3$ )	-0,03	0,06	$85 \pm 4$	
élution 2 (0.5 mL de $\text{HNO}_3$ )	0,21	0,05	$15 \pm 4$	$0,01 \pm 0,03$

Le calcul de bilan de masse montre que la majorité du Ni est éluée dans les premiers millilitres de l'élution et qu'on peut avoir confiance dans la récupération totale du Ni initialement inséré dans la colonne de séparation.

Un autre test a été réalisé et a été fait à chaque série de données mesurées au Neptune MC-ICP-MS. Le standard SRM NIST 986 pur ainsi que dopé avec une matrice proche des échantillons mesurés (Al, Ca, Fe, K, Mn, Mg, Na, voir ci-dessus pour les teneurs en éléments) ont subi le même protocole de séparation que les échantillons et seront mesurés. La valeur théorique du  $\delta^{60}\text{Ni}$  est donc de 0.00 ‰ et la moyenne des valeurs obtenues pour le SRM NIST 986 pur est de  $-0,02 \pm 0,06$  ‰ ( $n = 4$ ) quand le SRM NIST 986 dopé donne une valeur moyenne pour  $\delta^{60}\text{Ni}$  de  $0,02 \pm 0,04$ ‰ ( $n = 6$ ). La valeur attendue est égale à la valeur théorique en tenant compte des erreurs.

### 5.3.3. Précision et stabilité de la mesure

Une bonne précision de mesure autorise à distinguer les faibles variations de rapports isotopiques dans les échantillons naturels, même si la gamme de valeurs est étroite. Afin de connaître la précision de la mesure, des échantillons de standard (SRM NIST 986) spikés en  $^{61}\text{Ni}$  ont également été mesurés. Le  $\delta^{61}\text{Ni}$  attendu et le  $\delta^{61}\text{Ni}$  mesuré ont montré qu'ils étaient corrélés avec un facteur de corrélation de 0,99, démontrant la précision de la mesure isotopique (Fig. II-16).



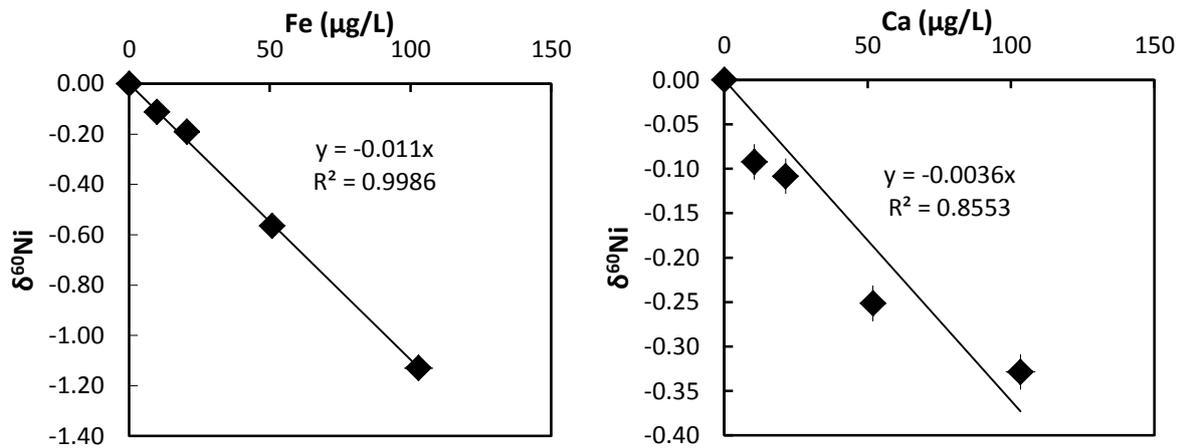
**Figure II-16 :**  $\delta^{61}\text{Ni}$  (‰) théorique en fonction du  $\delta^{61}\text{Ni}$  (‰) mesuré à l'aide d'un Neptune MC-ICP-MS.

Au cours d'une série de mesures, la stabilité de la mesure du standard SRM NIST 986 est systématiquement suivie et doit être la plus stable possible afin de pouvoir appliquer le double bracketing explicité ci-dessus. Dans la série d'une séance de mesures, la reproductibilité analytique du standard SRM NIST 986 n'a jamais dépassé  $\pm 0,05$  ‰ (2SD).

#### 5.3.4. Effets de matrice

La mesure des isotopes du nickel repose largement sur sa bonne séparation chimique, tant les effets de matrice et les interférences durant la mesure peuvent être nombreuses et avoir des conséquences majeures. Pour mettre en évidence l'effet des interférences, le standard de nickel (SRM NIST 986) utilisé pour la mesure isotopique a été dopé en Fe et en Ca. Le fer a été choisi pour son interférence directe sur l'isotope 58 du nickel et car c'est un élément très abondant dans les échantillons naturels de cette étude. Le calcium est également présent dans des quantités importantes et c'est le seul élément que l'on retrouve en traces après la purification des échantillons posant des problèmes d'interférence sur le  $^{58}\text{Ni}$  avec l'oxyde  $^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}$  pouvant être formé durant la mesure. Des solutions de concentration 400  $\mu\text{g/L}$  de Ni ont donc été dopées en Ca et Fe pour distinguer la dérive provoquée par ces interférences (Fig. II-17). Pour chaque élément, une équation linéaire forcée par l'origine est calculée définissant la dérive du signal isotopique en fonction de la concentration de l'élément

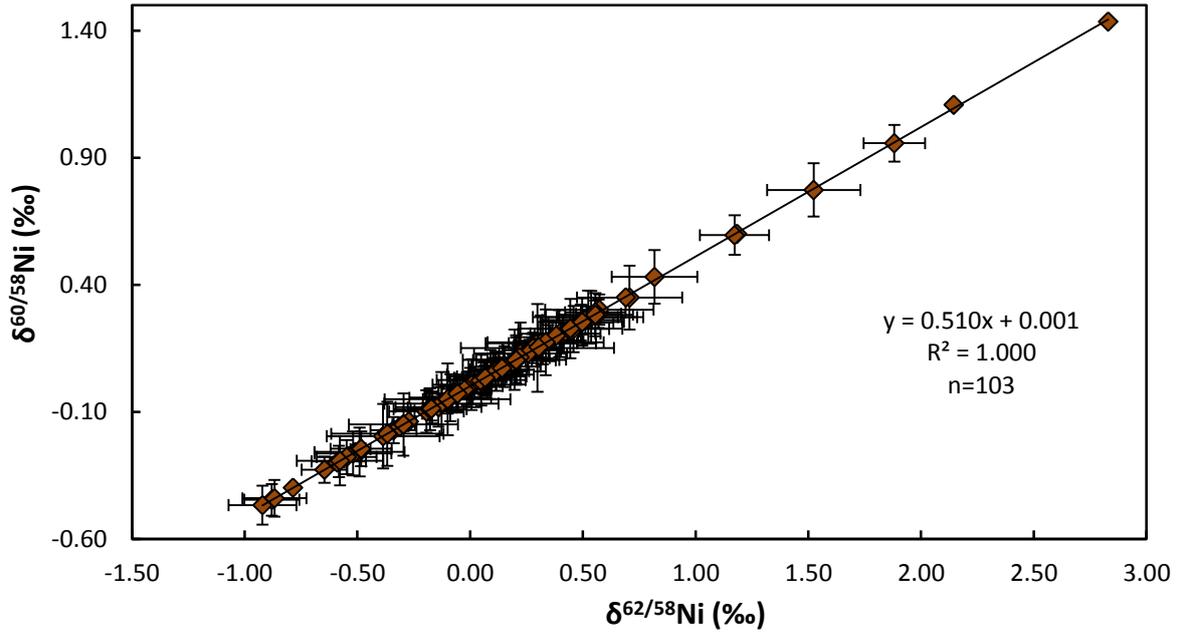
ajouté. Dans le cas du Fe, une dérive de -0.05 ‰ est observée sur le  $\delta^{60}\text{Ni}$ , lorsque la concentration du Fe atteint 5  $\mu\text{g/L}$  dans l'échantillon. En dessous de cette concentration, l'effet sur le  $\delta^{60}\text{Ni}$  est compris dans les erreurs internes de l'appareil et est donc négligeable. Dans le cas du Ca, l'effet est également visible dès 14  $\mu\text{g/L}$  dans la solution avec une dérive de -0.05 ‰ pouvant aller jusqu'à -0.20 ‰ pour une concentration en Ca de 55  $\mu\text{g/L}$  (Fig. II-17).



**Figure II-17 : Influence de Fe et de Ca sur la mesure isotopique du Ni. Les valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  du standard SRM NIST 986 sont représentées en fonction de la concentration en Fe et en Ca ( $\mu\text{g/L}$ ).**

### 5.3.5. Fractionnement de masse

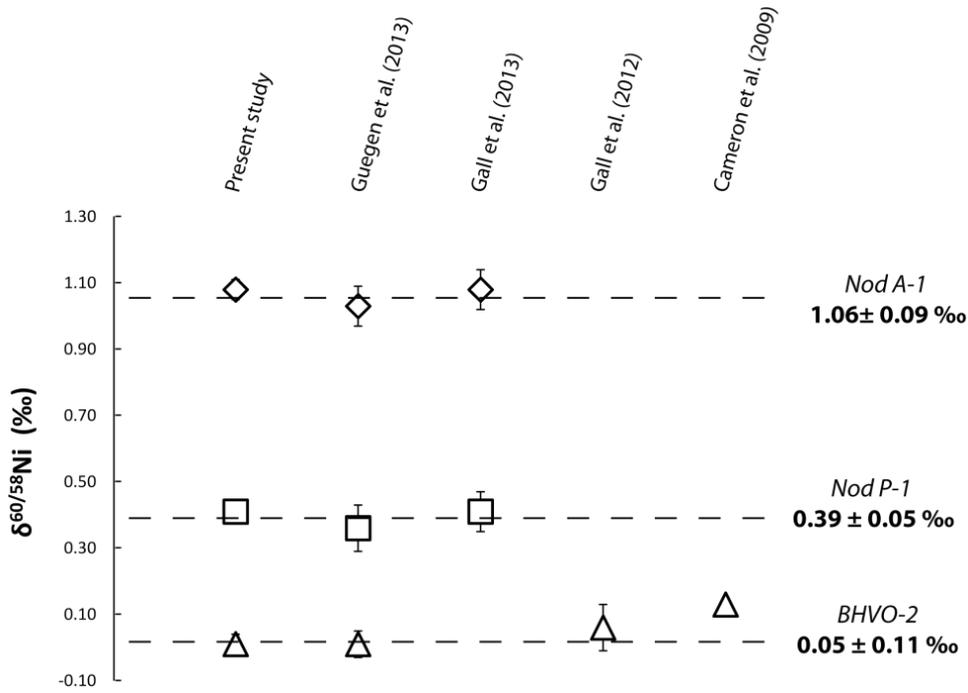
La fiabilité des mesures (absence d'interférences, etc...) peut se vérifier dans un graphique comprenant les  $\delta^{60}\text{Ni}$  et  $\delta^{62}\text{Ni}$ . En effet, si le fractionnement mesuré dépend de la masse, le fractionnement mesuré en  $\delta^{62}\text{Ni}$  sera « le double » de ceux mesurés en  $\delta^{60}\text{Ni}$ . Les analyses ne vérifiant pas cette relation sont écartées. Sur la figure II-18, sont représentés les  $\delta^{62}\text{Ni}$  en fonction des  $\delta^{60}\text{Ni}$  (n=104). On calcule un rapport de 0.510 entre les deux rapports, proche de la valeur théorique  $\beta=0.5164$  de fractionnement de masse à l'équilibre (Young et al., 2002). Tous les échantillons mesurés suivent un fractionnement dépendant de la masse.



**Figure II-18 : Fractionnement de masse des isotopes du nickel,  $\delta^{60}\text{Ni}$  (‰) en fonction du  $\delta^{62}\text{Ni}$  (‰).**

### 5.3.6. Standards internationaux

Trois échantillons référencés comme standards internationaux ont été mesurés lors de ces études : un basalte en provenance d'Hawaï (BHVO-2), et deux nodules de manganèse (Nod-P-1) provenant du Pacifique à une profondeur de 4300 m et Nod-A-1 provenant de l'Atlantique à une profondeur de 788 m). Les valeurs mesurées de  $\delta^{60}\text{Ni}$  de BHVO-2, Nod-P-1 et Nod-A-1 donnent respectivement une valeur de  $0,01 \pm 0,03 \text{ ‰}$ ,  $0,41 \pm 0,07 \text{ ‰}$  et  $1,07 \pm 0,04 \text{ ‰}$ . Ces valeurs sont comprises dans les barres d'erreur des autres études (Cameron et al., 2009 ; Gall et al., 2012, 2013 ; Gueguen et al., 2013) (Fig. II-19). Le protocole et la mesure isotopique de nos échantillons sont validés. La valeur moyenne des différentes études sur les isotopes du Ni a donné pour le BHVO-2 :  $0,05 \pm 0,11 \text{ ‰}$ , pour le Nod-P-1 :  $0,39 \pm 0,05 \text{ ‰}$  et enfin pour le Nod-A-1 :  $1,06 \pm 0,09 \text{ ‰}$ .



**Figure II-19 : Comparaison de signature isotopique entre notre étude, Cameron et al., 2009 ; Gall et al., 2012, 2013 et Gueguen et al., 2013 (voir chapitre III). Le  $\delta^{60}\text{Ni}$  moyen des différentes études est représenté à droite de la figure avec une erreur correspondant à l'écart type des différentes valeurs indiquées dans les études.**

A partir de ce travail amont sur le développement de la méthode de séparation chimique du Ni, des mesures d'isotopie ainsi que la caractérisation minéralogique et chimique ont pu être réalisés sur les échantillons présents dans le massif UB de Barro Alto. Les premiers résultats concernant la répartition des isotopes du Ni dans des échantillons prélevés sur un front d'exploitation minière sont présentés dans le chapitre suivant.

## *Chapitre III*

### *Les isotopes du nickel dans un milieu ultrabasique-Premiers résultats*

Ce chapitre est composé d'un article publié dans Chemical Geology en mars 2015 sur le fractionnement isotopique durant l'altération de roches ultrabasiques au Brésil (Etat du Goiás, Barro Alto)

# **Nickel isotope fractionation during tropical weathering of ultramafic rocks**

**G. Ratié<sup>a,b,\*</sup>, D. Jouvin<sup>a</sup>, J. Garnier<sup>b</sup>, O. Rouxel<sup>c</sup>, S. Miska<sup>a</sup>, E. Guimarães<sup>b</sup>, L. Cruz Vieira<sup>b</sup>, Y. Sivry<sup>d</sup>, I. Zelano<sup>d</sup>, E. Montarges Pelletier<sup>e</sup>, F. Thil<sup>f</sup>, C. Quantin<sup>a</sup>.**

<sup>a</sup> UMR 8148GEOPS, Université Paris Sud - CNRS, 91405 Cedex, France

<sup>b</sup> UnB, IG/GMP-ICC Centro, Campus Universitario Darcy Ribeiro, 70910-970, Brasilia-DF, Brazil

<sup>c</sup> IFREMER, Centre de Brest, Unité Géosciences Marines, 29280, Plouzané, France

<sup>d</sup> Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Univ. Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France

<sup>e</sup> Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France

<sup>f</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL), UMR 8212 (CEA/CNRS/UVSQ), Domaine du CNRS, Avenue de la Terrasse, bat 12, 91198 Gif-sur-Yvette, France

\*Corresponding author. E-mail: cecile.quantin@u-psud.fr

Keywords: Nickel, isotope, weathering, mineralogy, soil.

## **Abstract**

Although Ni isotopes have been shown to be significantly fractionated in terrestrial samples, their use in continental environmental studies has not yet been evaluated. The present study focuses on an ultramafic (UM) massif (Barro Alto, Goias, Brazil) because such areas are naturally rich in Ni. We present developed lateritic weathering profiles. The goal of the study is to evaluate the potential of using Ni isotopes in environmental continental studies by combining its isotopic signature with mineralogy, in order to better understand the geochemical cycling of Ni in UM settings during weathering. As such, Ni isotope values were measured in samples from the Barro Alto UM complex in the main stages of the lateritic weathering profile of UM rocks, including bedrock, ores (saprolitic and lateritic samples) and

soil. The mineralogical composition of the samples, with a focus on the different Ni-bearing minerals, was also determined to decipher the potential links between isotopic fractionation and weathering dynamics. Isotopic signatures ( $\delta^{60}\text{Ni}$ ) from the natural Ni geochemical cycle include: bedrock samples ( $\delta^{60}\text{Ni} = 0.28 \pm 0.08\text{‰}$ ), ore samples (saprolitic and lateritic,  $\delta^{60}\text{Ni}$  from -0.61 to 0.30‰) and soil samples ( $\delta^{60}\text{Ni}$  from -0.19 to -0.02‰). An overall trend of heavier isotope depletion was observed in the solid phase during weathering ( $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{Soil-Bedrock}} = -0.47\text{‰}$ ). The mineralogical results were consistent with the literature and showed that the mineralogy of the lateritic part and soil was dominated by Fe-oxides, whereas clay minerals were the primary Ni phase scavengers in the saprolitic part of the profile. Thus, the formation of Ni-bearing clay minerals and Fe-oxides appeared to lead to depletion in heavier isotopes, which indicates preferential export of heavy isotopes in the dissolved phase. This result is consistent with isotopic signatures measured in the exchangeable pool of the solid phase ( $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{exch-total}}$  up to 0.47‰), and Ni isotopes appear to be a promising tracer to better understand the biogeochemical Ni cycling on the Earth's surface.

## 1. Introduction

The weathering of ultramafic (UM) rocks under tropical conditions leads to unusual and exceptionally high Ni concentrations in weathering profiles and makes them economically valuable resources. Ni concentrations can reach values of 0.4 to 3 wt% in ores developed on UM rocks (Dalvi et al., 2004, Butt & Cluzel, 2013). Nickel is strongly enriched in ultramafic rocks and serpentinites (~ 0.2%), that constitute ~ 1% of the terrestrial landscape, compared to the Earth's upper continental crust (~ 20 mg/kg) and other rocks (2-140 mg/kg) (Rawlins et al., 2012). These lateritic Ni ores represent approximately 60-70% of the terrestrial reserves of Ni, and major deposits have been found in New Caledonia, Indonesia, Philippines, Australia, Brazil, Cuba, and other tropical states and countries (Butt & Cluzel, 2013). In soils developed from UM rocks, Ni concentrations may reach up to 10000 mg/kg (Deoliveira et al., 1992; Oze et al., 2004; Hseu, 2006; Garnier et al., 2009), whereas Ni concentrations in most soils commonly range from 0 to 100 mg/kg (McGrath & Smith, 1995). In UM rocks, the main Ni-bearing minerals are olivine (particularly forsterite), spinel, amphibole, serpentine and pentlandite (Kierczak et al., 2007; Quantin et al., 2008; Fandeur et al., 2009). Weathering of these rocks leads to the mobilization of Ni and subsequent

sequestration in newly-formed phases, i.e., clay minerals, Fe oxides and, to a lesser extent, Mn oxides (Quantin et al., 2008; Fandeur et al., 2009). In the lateritic part of the weathering profile, Fe-oxides are the predominant Ni-bearing minerals (Manceau et al., 2000; Quantin et al., 2002; Fandeur et al., 2009; Dublet et al., 2012) and can residually concentrate Ni to 0.6-1%, whereas in the saprolitic part of the profile, Ni is mainly associated with primary and secondary clay minerals such as serpentine, talc, chlorite and smectite (Colin et al., 1985; Manceau & Calas, 1985; Gaudin et al., 2004; Gleeson et al., 2004; Wells et al., 2009; Fan & Gerson, 2011; Dublet et al., 2012; Butt & Cluzel, 2013). Moreover, hydrous Mg-Ni phyllosilicates, also known as “garnierites,” and dominated by talc-like and serpentine-like minerals, may occur in the lower part of the saprolite and may contain 1-6 wt % Ni (Gleeson et al., 2004; Garnier et al., 2009; Raous et al., 2013). These higher grade materials are due to absolute enrichment by Ni leaching from the surface horizons. Locally, garnieritic veins may contain up to 30 wt % Ni (Wells et al., 2009). The evolution of Ni-bearing phases during rock weathering influences Ni geochemical cycling and bioavailability, which is largely controlled by solid-state speciation (Brown et al., 1999).

Redox reactions can also indirectly influence the Ni mobility in lateritic profiles as a result of the reduction of Ni-bearing Fe and Mn oxides (Quantin et al., 2001). Recently, Dublet et al. (2014) observed the presence of Ni-bearing siderite in a lateritic profile from New Caledonia whose origin is associated with the development of waterlogging and reducing conditions in the presence of high organic matter contents. Finally, vegetation growth on these UM soils could modify speciation in both solutions and solids, particularly in organic matter-rich horizons, such as topsoil. In some cases, Ni (hyper)accumulating plants can accumulate up to 1 to 3 wt % Ni (Baker et al., 1985; Reeves et al., 2007), which might lead to significant modification of the Ni biogeochemical cycle in the environment (Yang et al., 1997; Puschenreiter et al., 2005; Centofanti et al., 2012).

To better understand and quantify the fate of metals in the rock-soil-water continuum, metal stable isotope systematics provide useful tools for tracing metal sources and cycling in natural environments (Bullen, 2014). Stable isotope fractionation results from different source compositions or/and geochemical processes, such as adsorption onto a mineral surface or organic compounds (Pokrovsky et al., 2005; Juillot et al., 2008; Jouvin et al., 2009), precipitation of oxides (Skulan et al., 2002; Wiederhold et al., 2007), redox processes (e.g. Bullen et al., 2001; Zhu et al., 2002; Ehrlich et al., 2004), weathering processes and clay mineral genesis (Cornelis et al., 2014) and biological uptake processes (Beard et al., 1999;

Brantley et al., 2001; Zhu et al., 2002; Weiss et al., 2005). Recent progress has been made possible by the development of Multi-Collector Inductively-Coupled-Plasma Mass Spectrometry (MC-ICP-MS), which provides accurate and precise measurements of a wide range of isotope systems (Hirata, 1996; Johnson et al., 2004).

Currently, few studies have addressed the use of Ni isotopes as a biogeochemical tracer. Nickel displays five natural isotopes:  $^{58}\text{Ni}$  68.08%,  $^{60}\text{Ni}$  26.22%,  $^{61}\text{Ni}$  1.14%,  $^{62}\text{Ni}$  3.63% and  $^{64}\text{Ni}$  0.93%. Until recently, the application of Ni isotopes was mainly dedicated to the study of extra-terrestrial materials, such as meteorites (Birck & Lugmair, 1988; Shukolyukov & Lugmair, 1993; Moynier et al., 2007; Regelous et al., 2008; Chen et al., 2009). Nickel isotopic variations have recently been reported from a range of terrestrial materials, including sediments, oceanic metalliferous deposits, igneous rocks, seawater and rivers and methanogen cultures (Cameron et al., 2009; Gall et al., 2012, 2013; Gueguen et al., 2013; Cameron & Vance, 2014).  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of igneous and mantle-derived rocks range from -0.13 to 0.16‰, whereas ferromanganese crusts from different oceans have heavier Ni isotope compositions ( $\delta^{60}\text{Ni} = 0.9$  to 2.5‰, Gall et al., 2013), which is broadly consistent with the heavier Ni isotope composition of dissolved Ni in river water ( $\delta^{60}\text{Ni} = 0.29$  to 1.34‰) and seawater (average  $\delta^{60}\text{Ni} = 1.44 \pm 0.15\%$ , 2 s.d.; Cameron and Vance, 2014). In order to explain the isotopic heaviness of oceanic dissolved Ni and considering that Fe-Mn crusts are the main output from seawater, they hypothesized that the overall input is also heavy. Consequently, an isotopically light pool of Ni must remain on the continents. Until now, few samples of soils and weathered rocks have been analyzed (Gall et al., 2013) whose include serpentinized peridotite ( $\delta^{60}\text{Ni} = 0.09 \pm 0.09\%$ ), yellow laterite ( $\delta^{60}\text{Ni} = -0.11 \pm 0.10\%$ ) and green saprolite ( $\delta^{60}\text{Ni} = -0.30 \pm 0.09\%$ ). These samples were from the Cerro Matoso Ni-lateritic mine (Colombia, Gleeson et al., 2004), and the variations demonstrate that the Ni isotopes may be potentially be a powerful tool to study environmental Ni cycling.  $\delta^{60}\text{Ni}$  values were also determined in sulfide mineralizations present in serpentinite ores in two mines from Zimbabwe and ranged from -0.47 to -0.28 ‰ (Hofmann et al., 2014). Finally, the first study regarding Ni isotope fractionation in both non-accumulating and Ni-hyperaccumulating plants under hydroponic conditions shows that plants are inclined to absorb light Ni isotopes (Deng et al., 2014).

These literature data show a wide variation in Ni isotope signatures (-0.30 to 2.50‰) among terrestrial samples. Thus, our major goal is to evaluate the Ni isotope fractionation during the weathering processes occurring in a Ni-rich system, i.e., a laterite from the Barro

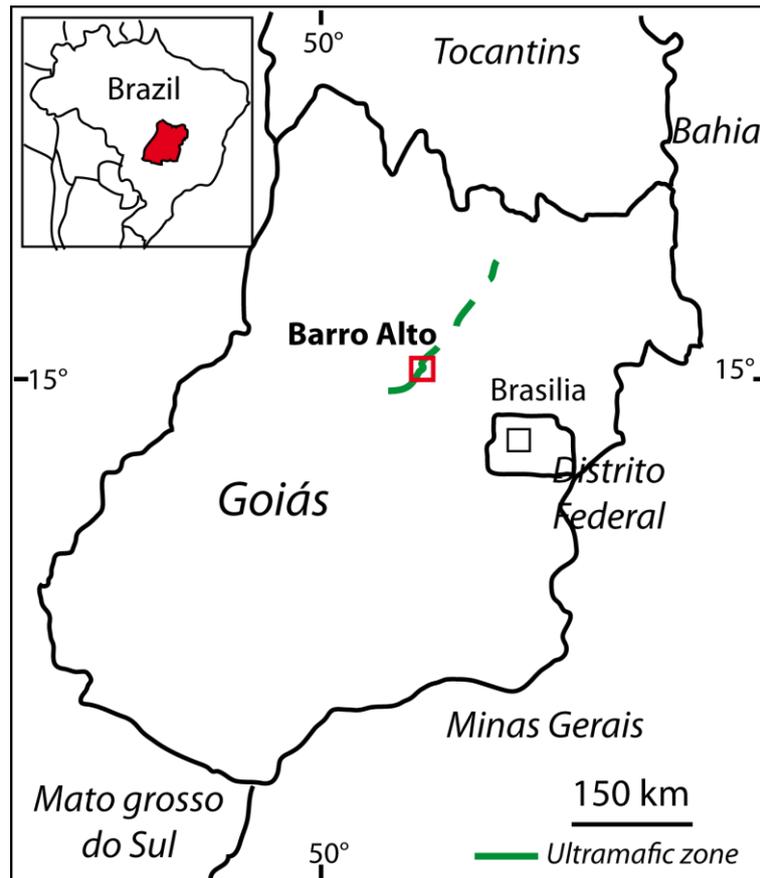
Alto UM complex (Goiás, Brazil), which is representative of the lateritic regoliths developed under humid tropical and sub-tropical conditions, under present and past climates (Butt & Cluzel, 2013). Up to now, only three values are currently reported for such a type of system (Gall et al., 2013). Here we report Ni isotope compositions for the main stages of a lateritic weathering profile of UM rocks, including unweathered and slightly weathered bedrock, saprolitic and lateritic ores, and soil samples, together with the isotopic composition of the exchangeable Ni. The mineralogical composition of the samples, especially of the different Ni-bearing minerals, was also carefully determined to decipher potential links between weathering and biogeochemical processes that affect Ni.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Geological setting and sampling site

The study was conducted at the UM complex of Barro Alto (BA) in the Goiás State, Brazil (S15°4'-E48°58', Fig. III-1). This complex is the Southern part of a composite layered intrusion from the Neoproterozoic (Ferreira Filho et al., 2010). This area is divided into two distinct segments: a lower mafic zone, which is composed mainly of gabbronorite and includes pyroxenite and dunite, and a UM zone, which is composed of serpentized dunite, harzburgite, pyroxenite and gabbronorite (Ferreira Filho et al., 2010). The complex has undergone amphibolite to granulite facies metamorphism, and the rock composition reveals intense crustal contamination of primitive parental magma (Ferreira Filho et al., 2010).

The topography of the complex is characterized by a succession of hills and valleys with altitudes ranging from 750 m to 1,100 m that dominates a large plain (i.e., a Velhas Surface) (De Oliveira et al., 1992). The climate is tropical and has a mean annual precipitation of approximately 1,500 mm, with a wet season from December to March. The mean annual temperature is between 18 and 22°C. The vegetation is dominated by herbaceous plants and bush in the UM area and is typical of the Cerrado. Moreover, several nickel hyperaccumulating plants have been recognized in the BA complex, such as *Justicia lanstykii*, *Heliotropium salicoides* and *Cnidioscolus bahianus* (Reeves et al., 2007).



**Figure III-1: Map of the study area, Barro Alto (Goiás State, Brazil)**

## **2.2. Sample preparation**

### **2.2.1. Sampling**

An opencast mine came into production in 2011 in the Barro Alto massif, which is exploited by the Anglo American mining company. All of the samples selected for this study corresponded to the different weathering stages encountered in the Barro Alto massif. The deeper samples, such as C1, C2, B1 and B2, were provided by the Anglo American company and come from two cores (C and B) that were drilled through the lateritic regolith at 27 m, 28 m, 23 m and 24 m depths, respectively. Saprolitic and lateritic ore samples were collected in November 2011 on an exploited outcrop. The ores were sorted according to their location in the weathering profile: saprolite (S1, S2 and S3) and laterite (L1, L2 and L3). The UM soil was sampled in the close vicinity of ores at the three different depths: 0-10 cm (BA0-10), 10-

30 cm (BA10-30) and 30-80 cm (BAS30-80). Three geological reference materials (GRMs) were also analyzed for their isotopic composition: two manganese nodules from the Atlantic Ocean (Blake Plateau at 788 m depth, Nod-A-1) and Pacific Ocean (at 4,300 m depth, Nod-P-1) and a basalt BHVO-2 (Hawaii) from the USGS. The Ni isotope composition of these GRMs was previously determined by Cameron et al. (2009), Gall et al. (2012 and 2013) and Gueguen et al. (2013).

### **2.2.2. Sample digestion**

All of the samples were homogenized and finely crushed before acid digestion, and all of the reagents were of analytical grade. Approximately 100 mg of the samples were transferred to Teflon vessels, digested with 5 mL of concentrated HF and 1.5 mL of HClO<sub>4</sub> at 180°C and then evaporated to dryness. They were subsequently digested in a mixture of concentrated HNO<sub>3</sub>-HCl (3.75 mL of HNO<sub>3</sub> and 1.25 mL of HCl) at 150°C and evaporated to dryness. The digestion was made in a separate laboratory, in order to limit the contamination of the clean room with metal-rich dust. The samples were then taken up with 6 M HCl for the chemical separation of Ni. For concentration measurements, aliquots of the samples were evaporated to dryness and taken up with 0.5 M HNO<sub>3</sub>.

### **2.2.3. Chemical separation of Ni**

The chemical purification of Ni followed the procedure developed by Gueguen et al. (2013) and is based on a two-step chromatography separation. The first set of ion-exchange chromatography columns (i.e., disposable polypropylene columns equipped with a large-volume, such as 10 mL reservoir) was filled with 2 mL (wet volume) of anionic resin AG1-X8 in its chloride form (BioRad 100-200 mesh). This resin retains Fe, Zn and a high amount of Co and Cu (Moynier et al., 2007) and Ni remains in solution. The recovery yield of the first column is  $95 \pm 5\%$  (n=12). Before the second chromatography column, a Ni double spike was added to the samples with a spike/natural ratio of 1 (see 2.3.2.). The second set of ion-exchange chromatography columns used a specific Ni-resin composed of polymethacrylate containing a dimethylglyoxime (DMG) molecule that scavenges Ni at pH 8-9 to form an insoluble Ni-DMG complex that is retained on the resin. Approximately 0.5 mL (wet volume) of the specific Ni-resin was loaded into disposable columns and initially washed with ultrapure water and 3 M HNO<sub>3</sub>. A procedural blank sample was included within every batch

of samples. All of the blanks had an average amount of 17 ng of Ni (n=8), which is negligible relative to the amount of Ni processed for each sample (usually 8-10 µg of Ni).

## 2.3. Analytical methods

### 2.3.1. Chemical and mineralogical characterization

Measurements of the elements (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na and Ni) in the bulk and eluted samples were performed by ICP-OES (Thermo Fisher ICAP 6200 Duo ICP-OES) at the LGE (Université Paris Diderot-IPGP, Paris, France). Detection limits were typically 2 µg/L, and the external precision was  $\pm 5\%$ .

The cation exchange capacity (CEC) of the different samples was determined at the soil pH by the Hexamine cobalt (III) method (Aran et al., 2008). After the exchange with  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ions, the CEC was measured spectrometrically at 472 nm (Cary 50 UV Vis spectrophotometer, Varian). Additionally, the Ni and other exchangeable cations were measured by ICP-OES. These extracts (i.e. exchangeable cations in Hexamine cobalt (III)solution) were evaporated and digested with concentrated acid, and then the isotopic measurements were conducted at the most concentrated exchangeable fractions: the top soil BA 0-10 sample and 5 ore samples.

The mineralogical composition was determined by X-ray diffraction (XRD), which was performed using a PANanalytical XRD (at the University of Paris Sud, France) and RIGAKU Ultima IV diffractometer (at the University of Brasilia, Brazil). The XRD patterns were obtained for powders and air-dried, ethylene glycol-saturated (E.G.) and heated (490°C for 3 h) oriented clay fractions. The PANanalytical diffractometer used a Ni-filtered  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation with an operating voltage of 45 kV; beam current of 40 mA; step size of  $0.0167^\circ 2\theta$  with a counting time of 55 s per step; and scanning range of 3 to  $80^\circ 2\theta$ . The RIGAKU diffractometer used a Ni-filtered  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation and graphite monochromator with an operating voltage of 45 kV; beam current of 15 mA; and a scanning speed of  $2^\circ/\text{min}$  between 2 and  $80^\circ 2\theta$ .

This mineralogical analysis was supplemented by microanalysis. Backscattered electron images of lateritic and saprolitic samples were obtained using a Philips XL30 scanning

electron microscope (SEM) operating at 15 kV beam voltage, 1.5  $\mu$ A beam current, equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX-PGT Ge-detector; acquisition time 40 s, GEOPS laboratory). Particles were also imaged with a Philips CM20 transmission electron microscopy (TEM) operating at 200 kV, at the Institut Jean Lamour, Nancy, France. Samples were prepared as follows: a sample aliquot was suspended in a few mL of ethanol and sonicated for 5 min. A drop of suspension was then evaporated on a carbon-coated copper grid (200 mesh/100 $\mu$ m) placed on filter paper. Elemental spectra were determined using EDS (EDX-PGT Ge-detector). The analyses were carried out in nanoprobe mode with a probe diameter of 10–20 nm and a 40s acquisition time.

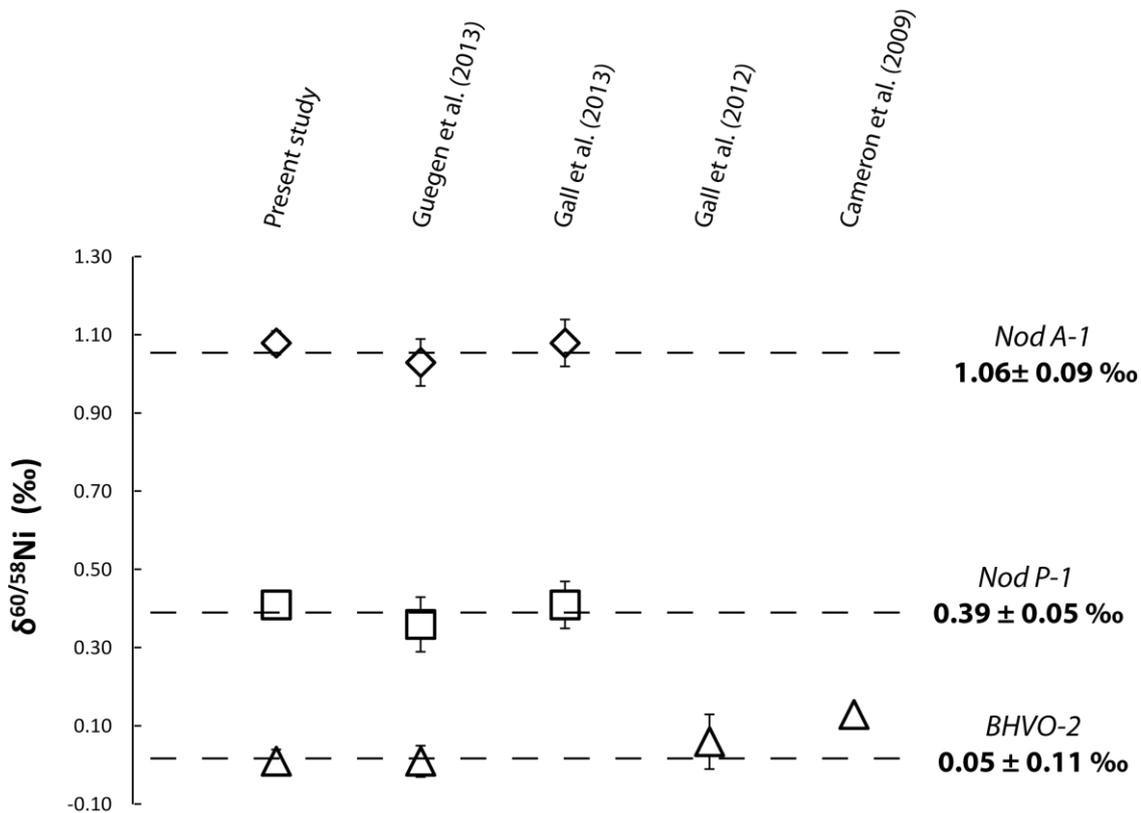
### 2.3.2. Ni isotope measurements

Nickel isotope ratios were measured by a Neptune (Thermo-Electron) MC-ICP-MS operated at the Pôle Spectrométrie Océan located at IFREMER (Centre de Brest, France) and at the LSCE (Gif-sur- Yvette, France). This instrument is equipped with nine Faraday cups that can simultaneously measure  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$  and  $^{64}\text{Ni}$  isotopes as well as  $^{57}\text{Fe}$  to estimate the  $^{58}\text{Fe}$  that interferes with  $^{58}\text{Ni}$ , and it was run in medium resolution mode. The samples and standards were introduced with an ApexQ (50-75 V per  $\mu\text{g/mL}$ ) in 0.28 M  $\text{HNO}_3$  at concentrations of 200 or 100  $\mu\text{g/L}$  of Ni depending on the amount of Ni in the samples. A single “run” consisted of one block of 40 measurements. During the measurement, the Ni concentration in the sample is 200  $\mu\text{g/L}$  ( $^{61}\text{Ni}/^{62}\text{Ni} = 1.1004$  with a total Ni concentration of 100 mg/L; Gueguen et al. (2013)). The double-spike calculation procedure was based upon the method described by Siebert et al. (2001) for Mo isotope determination. This method consists of determining the corrected isotopic ratio and instrumental mass bias through iterative calculations (Albarede & Beard, 2004; Quitte & Oberli, 2006; Cameron et al., 2009;). In addition, each sample analysis was bracketed by the measurements of the spiked standard Ni NIST SRM 986 solutions at the same concentration and same spike/standard ratio as the samples. The ratios of  $\delta^{60}\text{Ni}$  were expressed in per mil and normalized with the average value of the bracketing standard SRM-986 (1) (Gramlich et al., 1989).

$$\delta^{60}\text{Ni} = \left( \frac{\left( \frac{^{60}\text{Ni}}{^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{sple}}}{\left( \frac{^{60}\text{Ni}}{^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

The long-term analytical reproducibility of the standard Ni NIST SRM 986 was  $\pm 0.03\%$  (2SD, n=90). All of the samples were measured at least twice, and 2 s.d. errors reported in the data were calculated from the replicates of each sample except when their 2 s.d. uncertainty was below 0.03‰; in such cases, an error of 0.03‰ was reported.

An accuracy test was performed to compare the results to data obtained independently in other laboratories. Figure III-2 presents the  $\delta^{60}\text{Ni}$  signatures of the three Geological Reference Materials (GRMs) obtained in the present study and also by Cameron et al. (2009), Gall et al. (2012, 2013) and Gueguen et al. (2013). Our results were  $1.11 \pm 0.03\%$  (n=2) for Nod A-1;  $0.38 \pm 0.03\%$  (n=2) for Nod P-1 and  $0.01 \pm 0.02\%$  (n=4) for BHVO-2, which were similar to published data within uncertainties (Fig. III-2). The average isotopic compositions of the reference materials can thus be determined from all of the studies:  $1.07 \pm 0.04\%$  (2 s.d., n=8) for Nod A-1;  $0.41 \pm 0.07\%$  (2 s.d., n=10) for Nod P-1 and  $0.05 \pm 0.11\%$  (2 s.d., n=4) for BHVO-2.



**Figure III-2: Comparison of data between this study, Gueguen et al. (2013) (n=6, n=8, and n=11 for Nod A-1, Nod P-1 and BHVO-2, respectively), Gall et al.(2013 and 2012) (n=10) and Cameron et al. (2009) (n is not communicated). For this study, Nod A-1 (n=8), Nod P-1(n=10) and BHVO-2 (n=4). Error bars are 2 s.d. of NIST SRM 986 Ni for all of the measurements. Average of all published data are given on the right hand side.**

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Bulk geochemistry and mineralogical composition of the samples

The main characteristics of the samples are summarized in Table III-1. The bedrock samples from the two drilled cores through the lateritic regolith exhibit large Mg concentrations (approximately 150 g/kg), low Fe concentrations (approximately 50 g/kg), extremely low Ca and Al concentrations (<5 g/kg) and constant Ni concentrations (from 2241 to 2812 mg/kg). The mineralogical assemblage consists of chlorite, serpentine, amphibole and traces of quartz. Olivine is also found.

Compared to the bedrock, the soil samples are dominated by Fe (250 g/kg). The Mg and Al contents range from 53 to 76 g/kg and 27 to 38 g/kg, respectively, whereas the Ca concentrations are dramatically low (7-11 g/kg). The Ni content ranges from 12675 to 19363 mg/kg. X-ray diffraction of the soil samples confirmed that a strong contrast exists between the soil samples and bedrock samples. The soil samples are composed of iron oxides (hematite and goethite) and quartz, and chlorite and amphibole are also present in the upper horizon, which is most likely a result of aeolian or colluvial contamination.

The composition of the ore samples appears to be intermediate. The Fe concentration is strongly variable among the ore samples and ranges from 55 to 124 g/kg for the saprolitic samples (S1, S2 and S3) and from 140 to 440 g/kg for the lateritic ores (L1, L2 and L3). The Mg and Al contents in the samples are also variable, with large Mg contents in the saprolitic samples and a residually concentration of Al in the lateritic and soil samples (Tab. III-1). The Ni content is particularly high in the saprolitic samples (16775 – 25577 mg/kg) and L1 sample (51748 mg/kg), due to the residual concentration of Ni and also to the leaching of Ni from the upper horizons, whereas the Ni content in the other lateritic samples is lower. The mineralogy of the saprolitic samples is consistent with the tropical weathering of UM rocks that are commonly dominated by phyllosilicates, including minerals of the serpentine group, as well as clay minerals (smectite, chlorite ) (Tab. III-1 and Supplementary data 2). The mineralogy of the lateritic samples is dominated by Fe oxides (goethite and hematite) except for the L1 sample, which also contains serpentine and talc. This peculiarity can explain its very large Ni

content. Spinels (mainly chromite) and quartz are present in both the saprolitic and lateritic ore samples.

The SEM and TEM results confirm the presence of the minerals identified by the XRD analysis and allow us to observe other minor minerals such as sepiolite, which was not detected by XRD (Fig. III-3). Sepiolite has relatively high Ni contents (0.48-1.38 at%) and is only present in the S1 sample. Both trioctahedral and dioctahedral smectites are found in the saprolitic and lateritic samples and contain variable Ni contents up to 2.6 at% (see Supplementary data 3 for smectite composition). These results are consistent with the observations of Raous et al. (2013) for a garnieritic sample from the Niquelândia UM massif. The Ni concentration ranges from 0.3 to 0.4 Ni at% for serpentine in the saprolitic samples. Finally, the chlorite and Fe-oxides have extremely low Ni contents that are close to the EDS detection limit, and ubiquitous chromite is free of Ni (data not shown).

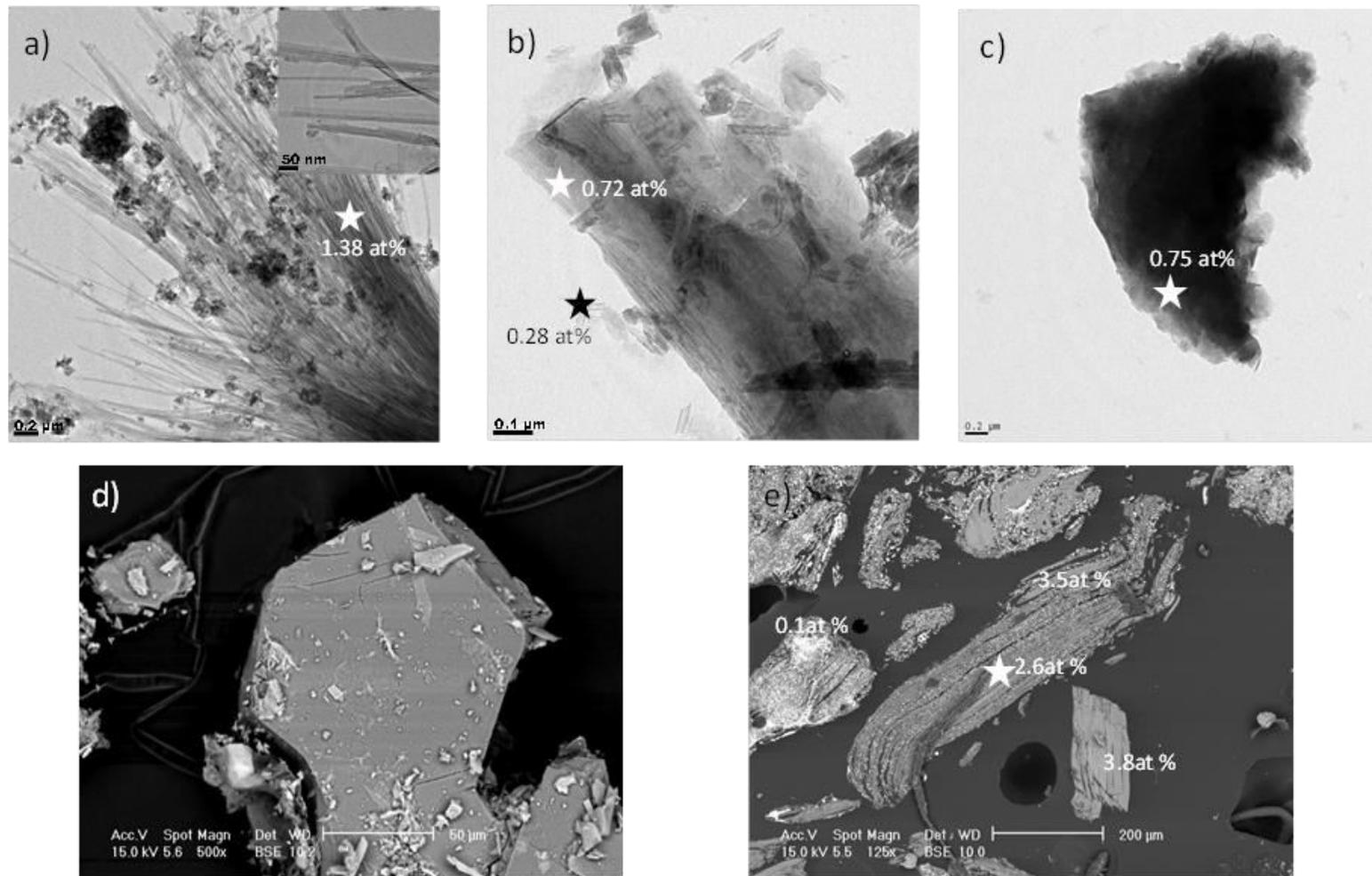
The CEC of the saprolitic samples is particularly high, ranging from 29 to 60 cmol<sub>c</sub>/kg (Tab. III-1). The lateritic samples exhibit a lower CEC (5-19 cmol<sub>c</sub>/kg), which is similar to that of the soil samples. The CEC values reported here for the saprolitic samples are slightly lower than those reported by Raous et al. (2013) for a garnieritic sample, whereas the values for the lateritic materials are larger than those reported for a limonitic sample in the same study. The exchangeable Ni ranges from 333 to 857 mg/kg for the saprolitic samples (4-5.7% of the CEC), 23-443 mg/kg (1.5-8% of the CEC) for the lateritic samples, and 107-210 mg/kg (4.5-6% of the CEC) for the soil samples. The exchangeable Ni represents 1.3-5% of the total Ni in the saprolitic samples, 0.4-2.6% for the lateritic samples and only 0.5-1.4% of the total Ni for the soil samples. The CEC results are consistent with the mineralogical composition of the samples, such as the clay mineral vs iron oxide composition (Sparks, 2003). Cation exchange is a process that rapidly influences the dissolved phase and thus the composition of the percolating solution. These results highlight the high mobility of Ni that can be mobilized downward and outward of the profile. Thus, Ni can be leached before being sorbed by the clay minerals or being involved in the formation of secondary clay minerals, which are enriched in the saprolitic unit. This has been also observed by Gleeson et al. (2004) in the Cerra Matoso weathering profiles.

Chapitre III – Les isotopes du nickel dans un milieu ultrabasique – Premiers résultats

**Table III-1: Total contents of elements, cation exchange capacity (CEC), exchangeable Ni (Exch Ni), and mineralogical composition determined after XRD and SEM/TEM-EDS investigations (+, presence; (+), traces) of ultramafic soil, ores and protolith by XRD and SEM/TEM observations. Depth of ores is not defined; /, not measured. Sm, smectite; srp, serpentine; chl, chlorite; oli, olivine; hm, hematite; goe, goethite; amp, amphibole; spi, spinel and qz, quartz.**

Type	Sample name	Depth (cm)	Fe	Mg	Al	Ca	Mn	Cr	Ni	CEC (cmol <sub>c</sub> /kg)	Ni exch (mg/kg)	Ni (%CEC)	Sm	Srp	Chl	Talc	Oli	Hm	Goe	Amp	Spi	Qz	Others	
			g/kg				mg/kg																	
Ultramafic soil horizon	BA0-10	0-10	253.7	53.4	30.4	10.7	5693	5770	14561	13.2	210	5.4			+			+		+				
	BA10-30	10-30	244.1	42.5	27.4	6.8	5779	5643	12675	10	174	6			+			+	+	+				
	BA30-80	30-80	255	76.1	38.3	7.3	4352	5609	19363	8	107	4.5			+				+	+	+	+	+	Birnessite
Ores	L1		143.4	81.3	71.3	0.8	2194	2275	51748	18.9	443	8		+	+	+		+						
	L2	Lateritic zone	388.3	19.9	28.5	1.1	7767	6030	8248	13	217	5.7	(+)		+			+	+				+	
	L3		446.2	5	16.6	1.2	9577	4173	5446	5.4	23	1.5				(+)		+	+		+	+	+	Illmenite
	S1		88.6	168.2	6.7	1.1	1524	1441	23094	30.7	512	5.7	+	+								+		Sepiolite
	S2	Saprolitic zone	125.3	55.9	14.4	1.1	2429	1980	16775	60	858	4.9	+	+	+							+	+	
	S3		55.8	177.2	45.2	0.7	1611	2648	25577	29.1	334	3.9	+	+	+	+								
Bedrock	B1	2300	50.7	153.6	2	2.2	906	580	2812	/		/		+	+		+			+			+	
	B2	2400	50	156.2	4.1	1.5	890	540	2970	/		/		+	+		+			+			+	
	C1	2700	45.1	181.9	3.1	2	849	547	2376	/		/		+	+		+			+				
	C2	2800	44.7	155.6	1.6	0.1	971	258	2241	/		/		+	+		+						+	

In the parental material, Ni is mainly included in olivine, serpentine and chlorite. Because olivine is not stable at the surface temperature and pressure, it tends to dissolve and releases Si, Mg, Fe and Ni to solution (Butt & Cluzel, 2013). Clay minerals then form in the saprolite unit of the weathering profile. The main Ni bearing minerals are serpentine and smectite, and, for only one sample (S1), sepiolite (Fig. III-3). These minerals are also found in other UM deposits such as those in New Caledonia (Trescases, 1975; Becquer et al., 2006; Dublet et al., 2012;), the Philippines (Fan & Gerson, 2011), Colombia (Gleeson et al., 2004) and Australia (Gaudin et al., 2004), and they are also found together with vermiculite under temperate conditions (Caillaud et al., 2006). Nickel can be located in the octahedral sheets of the smectite layers (Gaudin et al., 2005; Raous et al., 2013), but also in exchangeable positions (Raous et al., 2013). These minerals display relatively high CEC, which is demonstrated by the CEC measurements (Tab. III-1), and large amounts of exchangeable Ni were released after hexamine cobalt (III) treatment. A Ni sepiolite-falcondoite solid solution has been found in garnieritic veins from the Falcondo Ni deposit in the Dominican Republic, and Gleeson et al. (2004) also observed Ni-sepiolite as a major bearing phase in the saprolite part of pit 1 of Cerro Matoso (Columbia). Even if talc is a common Ni-bearing minerals in UM environments, it is not considered as a major Ni sink in New Caledonia deposits (Becquer et al., 2006, Dublet et al., 2012). In the lateritic part of the profile, Ni is mainly associated with Fe oxides (mainly goethite), as also observed in other Ni-laterites, and is either included in the lattice or sorbed onto the mineral surface. Dublet et al. (2012) suggested that goethite represents the major Ni scavenger in the ultimate stages of the weathering of the UM rocks in New Caledonia, while Fan & Gerson (2011) found that the main Ni host phases in the limonitic ores from Pujada deposits were phyllomanganate and, to a lesser extent, Fe oxides. In New Caledonia soils, Ni has also been found associated with Mn oxides and Ni-rich goethite depending on the origin of the soil parent materials (Becquer et al., 2006).



**Figure III-3: TEM (a, b and c) and SEM (d, e) images of a) S1, Sepiolite, Ni: 1.38 at %; b) S3, chlorite (Ni: 0.72 at %) with serpentine particles, Ni: 0.28 at %; c) L2, smectite Ni 0.75 at %; d) L2, chlorite Ni: traces; e) L1, chlorite Ni : 2.6 at %.**

## 3.2. Isotopic compositions

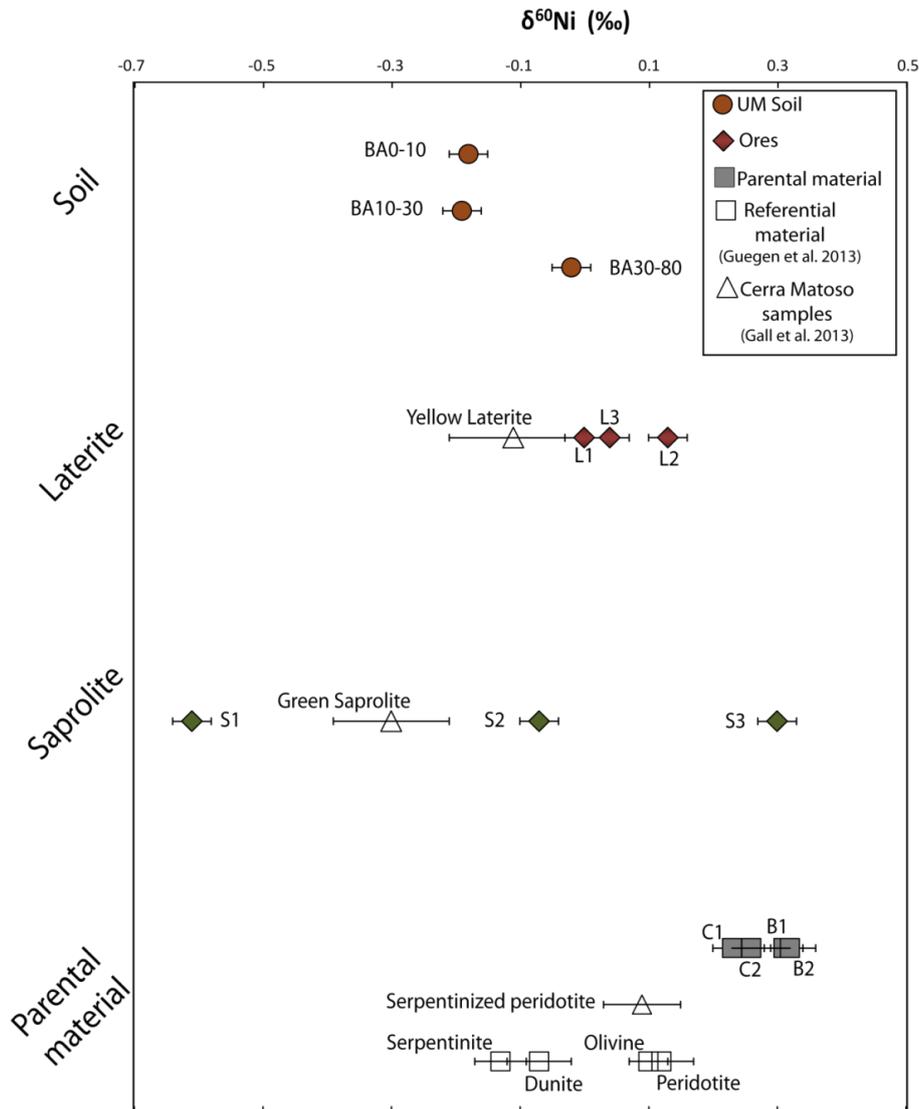
### 3.2.1. Regolith samples

Figure III-4 presents the Ni isotope values measured in the present study and data from studies by Gueguen et al. (2013) and Gall et al. (2013) for UM rocks. The  $\delta^{60}\text{Ni}$  values measured in the present study range from  $-0.61\text{‰}$  (saprolitic sample S1) to  $0.32\text{‰}$  (S3 and bedrock samples) (Supplementary Data 1). The isotopic signatures  $\delta^{60}\text{Ni}$  of the deepest samples are  $0.26 \pm 0.03\text{‰}$  and  $0.23 \pm 0.03\text{‰}$  for B1 and B2, respectively, and  $0.31 \pm 0.03\text{‰}$  and  $0.32 \pm 0.04\text{‰}$  for C1 and C2, respectively. The average value of these bedrock samples is  $0.28 \pm 0.10\text{‰}$  ( $n=4$ ), which will be used as the Ni isotope composition of the Barro Alto protolith. These values are heavier than those reported by Gueguen et al. (2013) and Gall et al. (2013), suggesting that there are larger Ni isotope variations among UM rocks than previously reported. This variability might be explained by differences in the primitive parental magma and the process of serpentinization. Compared to the protolith, all of the regolith samples are depleted in heavy isotopes. The  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of the saprolitic ore samples, such as in the Ni enrichment zone, are more variable at  $-0.61 \pm 0.03\text{‰}$ ,  $-0.07 \pm 0.03\text{‰}$  and  $0.30 \pm 0.03\text{‰}$  for S1, S2 and S3, respectively, whereas those of the lateritic samples range from  $0.00 \pm 0.03\text{‰}$  (L1) to  $0.13 \pm 0.03\text{‰}$  (L2). The soil samples are enriched in light Ni isotopes compared to the lateritic ones with two distinct Ni isotope signatures. The BA 30-80 horizon has an isotopic composition of  $-0.02 \pm 0.03\text{‰}$ , whereas the samples close to the surface are depleted in heavy Ni isotopes and have  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of  $-0.18 \pm 0.03\text{‰}$  and  $-0.19 \pm 0.03\text{‰}$  for BA0-10 and BA10-30, respectively.

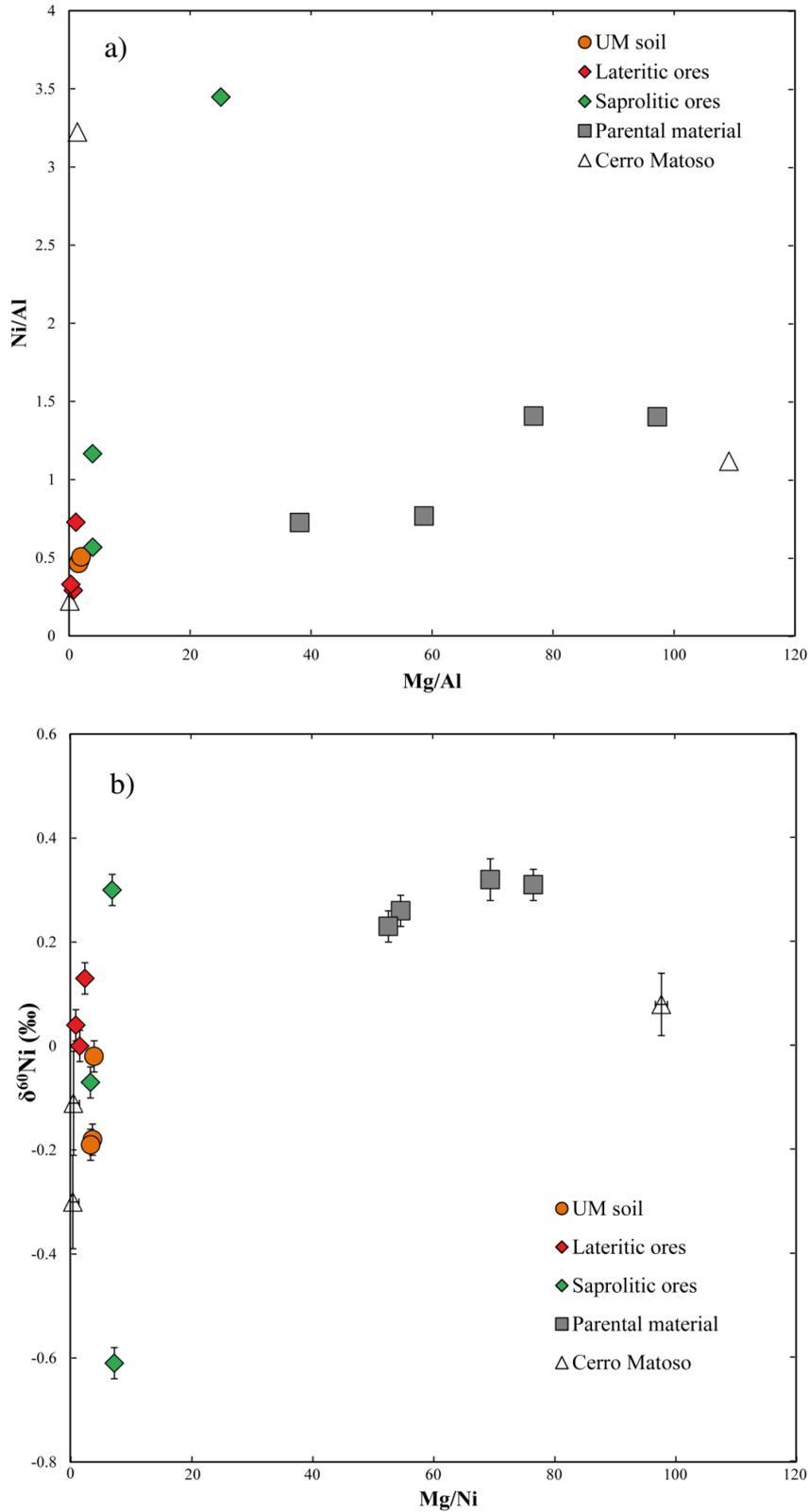
The isotopic composition of the exchangeable Ni, i.e. mainly non-specifically adsorbed Ni, which represents 0.4 to 5% total Ni, has been determined for 6 samples. All of the exchangeable values, except S3, are heavier than the bulk samples (Supplementary Data 1), with an average of  $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{exch-tot}} = 0.29\text{‰}$ ,  $n = 5$  (S3 =  $-0.33\text{‰}$ ).

Figure III-5a shows the trend of Mg loss, going from Mg-rich bedrock to Mg-depleted soil, and the re-distribution of the leached Ni into the Ni enrichment zone, i.e. the Ni-enriched saprolitic clay samples. Three samples from the Cerro Matoso mine (pit 1, Gleeson et al., 2004), also analysed by Gall et al. (2013), were added to the figure. The weathering of UM rock is associated with an isotopic fractionation and depletion in heavy isotopes of the solid

matrix (Fig III-5b). Indeed, soil and lateritic samples, which are enriched in Fe-oxides relative to the UM bedrocks and which have lost Ni and Mg during the intense weathering, show  $\delta^{60}\text{Ni}$  ranging from -0.19 to 0.13‰. This is in agreement with results of Wasylenki et al. (2014), who demonstrated that adsorption and co-precipitation of Ni with Fe and Mn oxides leads to an enrichment in light Ni isotopes and consequently to the release of dissolved Ni enriched in heavier isotopes.



**Figure III-4: Ni isotope composition in ‰ for the samples from this study (closed symbols) and the literature (open symbols: Gueguen et al. (2013) and Gall et al. (2013)). Average values of the literature data are shown (dunite, n= 4; peridotite, n=5; number of replicates for olivine, serpentinite and Cerra Matoso samples is not communicated; our results are for two values). Error bars are 2 s.d. of NIST SRM 986 Ni for all of the measurements except when the uncertainty from the replicated measurements is higher than 0.03‰ (C2).**



**Figure III-5: a) Nickel as a function of Mg content (normalized by Al) and b) nickel isotope data plotted against Mg:Ni ratio. The dotted arrow shows the isotopic trend during weathering.**

### 3.2.2. Link between mineralogy and isotopic composition

The saprolitic samples were taken from the upper Ni-enriched part of the weathering profile, where Ni residually concentrates and where the dissolved Ni leached from the top of the lateritic profile may precipitate or sorb. The  $\delta^{60}\text{Ni}$  variability among the saprolitic samples can be related to the variable nature of Ni-bearing silicates, and probably to a lesser extent to the quantity and isotope signature of the exchangeable Ni. S2 and S3 samples contain serpentine, Ni-chlorite and talc, which are inherited and formed at a higher temperature, while S1 contains only serpentine, smectite and sepiolite, the two latter formed at lower temperature during weathering. Given the present state of knowledge, the isotopic signature cannot be assigned exclusively to Ni-bearing sepiolite or smectite. However, the « Green saprolite » sample from Cerro Matoso, thoroughly characterized by Gleeson et al. (2004), shows a mineralogical composition dominated by sepiolite and a  $\delta^{60}\text{Ni} = -0.30\text{‰}$  which is close to S1.

The isotopic values of our saprolitic samples are particularly variable, which may relate to the mineralogical composition of the samples. Indeed, the extremely light isotopic signature of S1 is most likely related to the presence of sepiolite (Fig. III-3), which is consistent with the results of Gall et al. (2013), even if sepiolite does not appear to be a dominant mineral at Barro Alto unlike Cerro Matoso. Further detailed work is required to clarify the distribution of the various Ni-bearing silicates, particularly at the scale of the veins observed in the different outcrops, but also to measure the Ni fractionation associated to the formation of the brucitic layer of the phyllosilicates.

In the lateritic unit, the isotopic values are more homogeneous (0.00 - 0.13‰) and in the same range as those reported by Gall et al. (2013) for the Fe-oxide rich laterite. Therefore, the formation of Ni-containing Fe-oxides leads to an isotopic fractionation favoring light Ni isotopes. This result appears to be amplified in the upper part of the weathering profile, i.e. in the soil horizons. Goethite is known to strongly sequester Ni during tropical weathering, and constitutes the ultimate scavenger for Ni during ultramafic rock weathering under high / intense drainage conditions (Manceau et al., 2000, Dublet et al., 2012). Recently, Wasylenki et al. (2014) reported that adsorption and co-precipitation of Ni with Fe- and Mn-oxides under controlled conditions lead to lighter Ni isotopes retention and consequently to the release of heavier Ni isotopes. Trace metal adsorption onto goethite occurs, typically, via two steps. Rapid sorption onto external surfaces is followed by slower reactions involving metal solid-

state diffusion from external surface to inner layer of solid particles (Bruemmer et al., 1988). Nickel sorption occurs mainly as the formation of Ni inner-sphere surface complexes, as the point of zero charge value for goethite varies between 7 and 9.5 (Gaboriaud & Ehrhardt, 2003), but Ni clustering may also occur at the goethite surface (Manceau et al., 2000; Liao et al., 2013). Accordingly, one can expect that Ni sorption by inner-sphere complexes onto the goethite surface, followed by Ni diffusion into the lattice, leads to Ni fractionation. Then, sorbed and also incorporated Ni is isotopically lighter than dissolved Ni, which can be further downwardly mobilized and lost from the profile (Wasylenki et al., 2014).

From the bedrock samples to the upper soil samples, the depletion of heavier isotopes from the solid phase, defined as  $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{Soil-Bedrock}}$ , is up to -0.47‰. This heavy isotope depletion requires the existence of a heavy Ni pool, such as the exchangeable Ni pool and/or the dissolved Ni pool of the interstitial waters (not measured in this study) which are both in close interaction. Therefore, we speculate that heavy Ni isotopes may be released in the interstitial waters through both dissolution and exchange processes (Wasylenki et al., 2014), and that they can then contribute to the heavy dissolved riverine Ni load (from 0.29 to 1.34‰) measured by Cameron & Vance (2014). The measurement of the Ni isotope composition of the soil porewater sampled in the field at different depths and locations in the UM massif, including the Serra da Mesa lake, would help future weathering investigations. Moreover, one saprolitic sample has among the lighter Ni isotope composition even reported in the literature, whose origin has to be more deeply investigated.

The Barro Alto deposit formed on ultramafic rocks is dominated by one type of Ni-bearing minerals, *i.e.* the hydrous Mg silicates. Hence, the results of the present study can be extrapolated to similar deposits from New Caledonia, Indonesia, Philippines, Cuba or other tropical areas (Butt & Cluzel, 2013). In addition, the enrichment in light Ni in the lateritic unit of the weathering profiles could provide clues to generalize these findings to other oxide deposits (e.g. limonitic ore) such as in Australia, Africa, India, and Madagascar. One can also assume a similar nickel isotopic fractionation for ultramafic rocks submitted to less intense weathering conditions, as it occurs under actual temperate climate.

Consequently, the hypothesis formulated by Cameron & Vance (2014), according to whom lateritic profiles could represent a permanent storage of a counterpart isotopically light pool of Ni on the continents, is not only confirmed by the present study, but the extension of this result would solve the imbalance problem of the isotopic data of oceanic nickel.

## 4. Conclusions

Mineralogical analyses were used to trace the weathering processes in a deep lateritic profile under tropical conditions. The results show that phyllosilicates are the primary Ni scavenging phases in the saprolitic part of the profile. The mineralogy of the lateritic part and soil is dominated by Fe oxides, which are the ultimate Ni scavengers. The  $\delta^{60}\text{Ni}$  values have been measured in each unit of the weathering profile, namely in the soil, saprolitic and lateritic ores and bedrock. The data show that during weathering, the solid phase is depleted of heavy Ni isotopes, probably due to fractionation during Ni incorporation and sorption on Fe oxides. However, fractionation during Ni incorporation in the octahedral brucite-like layer of clay minerals, sorption on clay minerals and organic matter complexation needs also to be specifically investigated in order to expect similar tendencies for the other Ni-laterites developed under past and/or present humid tropical and sub-tropical conditions. Overall the Ni isotope fractionation between the bedrock and upper soil horizon is up to -0.47‰, leading to the storage of an isotopically light Ni pool.

The heaviest Ni isotope pool is most likely lost through the dissolved phase as illustrated by the heavy isotopic composition of the exchangeable Ni. Moreover, these results are consistent with the heavy isotopic compositions of river and ocean waters measured by Cameron & Vance (2014). Finally, considering the overall Ni cycle, the present results show that Ni lateritic profiles can be considered as a sink of isotopically light Ni.

## Acknowledgements

This work was financially supported by the French Ministry of National Education and Research (G. Ratié PhD grant), National French Program EC2CO from INSU-CNRS and a Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme Fellowship within the 7th European Community Framework Programme (NIDYFICS, n°318123). This work also benefited from the Ciencia sem Fronteiras program (C. Quantin). The authors wish to thank Anglo American for access to their field facilities and B. Gueguen for the fruitful comments on the manuscript. We are also grateful to the five reviewers, which allowed us to significantly improve this manuscript.

## Supplementary Data 1

**Table III-2: Nickel isotope composition (in ‰) of the environmental samples and reference materials. Samples were usually spiked prior to the measurements.**

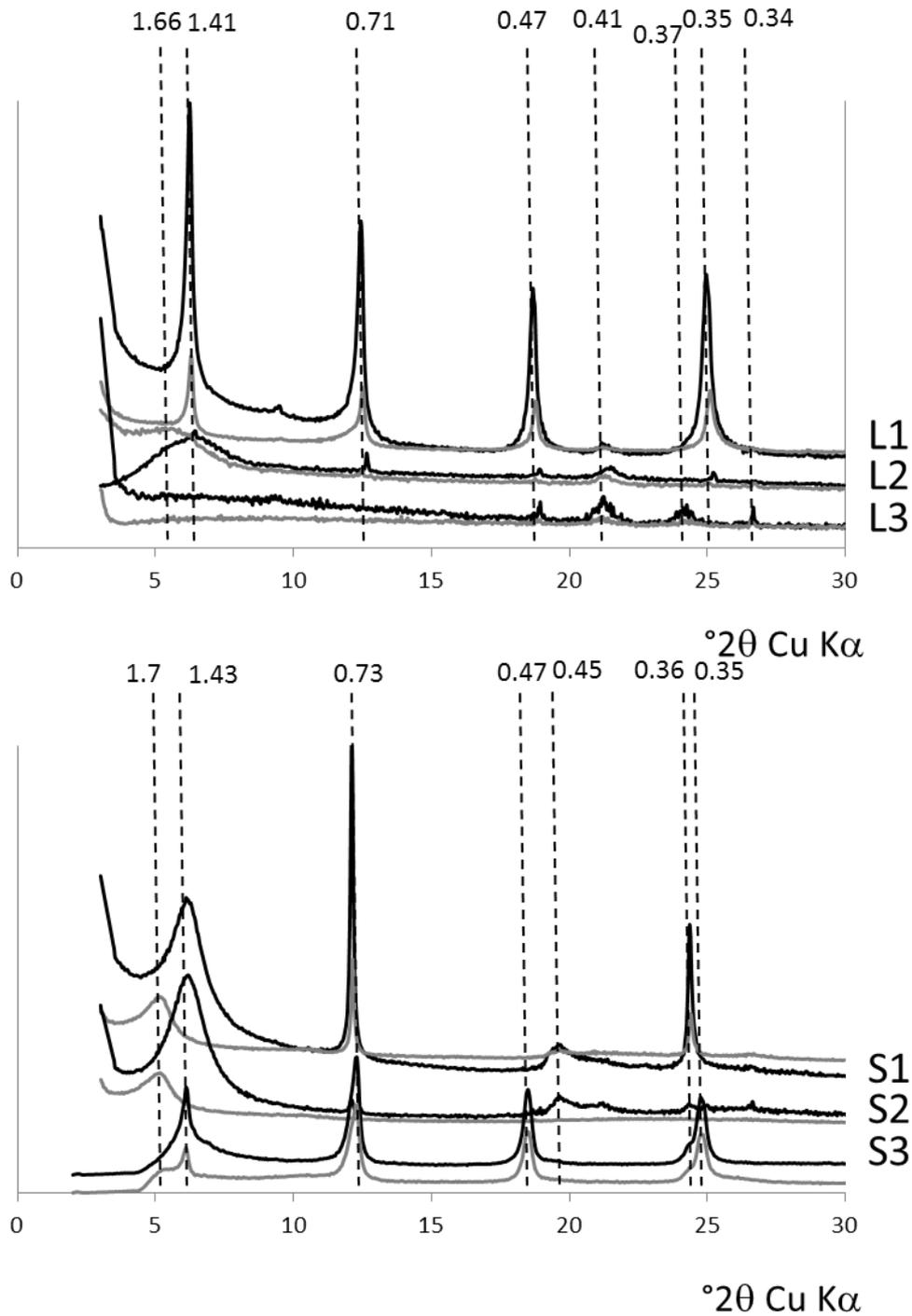
\* Error bars are 2 s.d. of NIST SRM 986 Ni for all of the measurements except when the uncertainty from the replicated measurements is higher than 0.03‰(C2, BA0-10 exch and S3 exch); the number of samples (n) is specified; n.c.: not communicated

\*\*The samples S1 and S3 have been measured 5 times (4 times): 2 times with an addition of a double-spike just before the measurements and 3 times (2 times) with the addition of a double-spike before chromatography.

\*\*\* Represents two different samples with chemical separation.

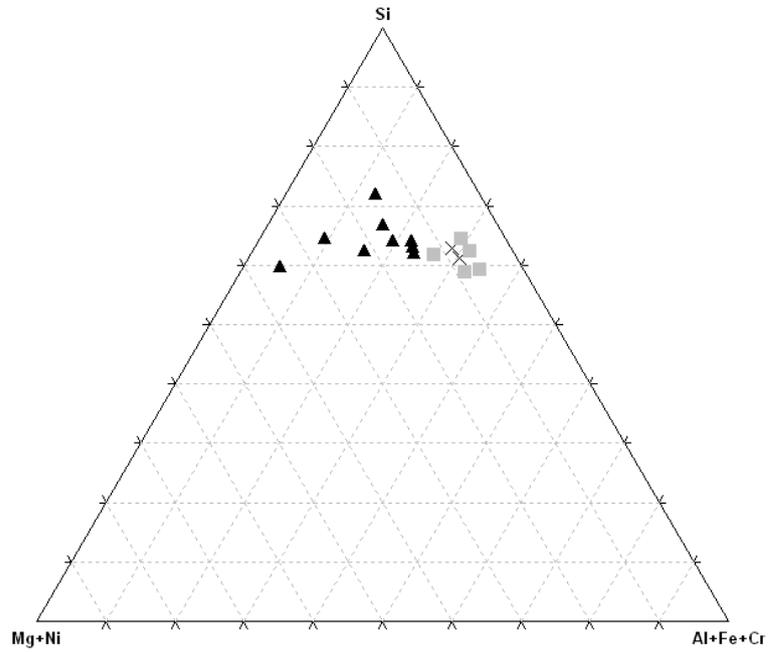
		Ni (mg/kg)	$\delta^{60}\text{Ni}$ (Average)	2s.d.*	n
<b>Present study</b>	BA0-10	14561	-0.18	0.03	2
	BA10-30	12675	-0.19	0.03	2
	BA30-80	19363	-0.02	0.03	2
	L1	51748	0.00	0.03	2
	L2	8248	0.13	0.03	2
	L3	5446	0.04	0.03	2
	S1	23094	-0.61	0.03	5**
	S2	16775	-0.07	0.03	2
	S3	25577	0.30	0.03	4**
	B1	2812	0.26	0.03	2
	B2	2970	0.23	0.03	2
	C1	2376	0.31	0.03	2
	C2	2241	0.32	0.04	2
	BA0-10 exch	210	0.30	0.05	3
	L1 exch	443	0.19	0.03	3
	L2 exch	217	0.27	0.03	3
	S1 exch	512	-0.29	0.08	10***
	S2 exch	858	0.38	0.03	3
	S3 exch	334	0.04	0.08	10***
	NodA1	6360	1.07	0.04	8***
NodP1	13400	0.41	0.07	10***	
BHVO2	119	0.01	0.03	4***	
<b>Cameron et al. (2009)</b>	BHVO2	n.c.	0.13	0.03	n.c.
<b>Gall et al. (2012, 2013)</b> <b>Gleeson et al. (2004)</b>	BHVO2	n.c.	0.06	0.07	10
	NodA1	n.c.	1.08	0.06	10
	NodP1	n.c.	0.41	0.06	10
	Serpentinized peridotite	2560	0.09	0.06	n.c.
	Weathered laterite	11220	-0.11	0.1	n.c.
	Saprolite enrichment	53050	-0.3	0.09	n.c.
<b>Guegen et al. (2013)</b>	BHVO2	112	0.01	0.04	11
	NodA1	5548	1.03	0.06	6
	NodP1	12220	0.36	0.07	8
	USGS DTS-1 Dunite	2287	-0.07	0.05	4
	USGS PCC-1 Peridotite	2249	0.12	0.05	5
	Serpentinite (Logatchev hydrothermal field)	1505	-0.13	0.04	n.c.
	Olivine	2250	0.1	0.03	n.c.

### Supplementary Data 2



**Figure III-6: XRD diffractograms of the clay-sized fraction ( $< 2\mu\text{m}$ ) of the saprolitic (S) and lateritic (L) samples. Black line is for air dried treatment and grey line for ethylene glycol treatment. Spacing of major reflections are in nanometers.**

### Supplementary Data 3



**Figure III-7: EDX analyses (atom %) of smectite of saprolitic (S1: triangle) and lateritic samples (L2: square and L1: cross).**

*Chapitre IV*  
*Couplage isotopie du nickel et spéciation*  
*solide*

## 1. Introduction

L'altération des roches ultrabasiques en contexte (inter)tropical conduit à la formation de profils d'altération profonds, à la lixiviation de Mg et Si, à une accumulation de métaux comme Fe, Cr et Ni, et à la redistribution du Ni au sein du profil (*e.g.* Trescases, 1975 ; Manceau & Calas, 1985 ; Quantin et al., 1997 ; Gleeson et al., 2004 ; Gaudin et al., 2004 ; Fan & Gerson, 2011). Comme mentionné dans le chapitre I, plusieurs types de profils d'altération peuvent se former, conduisant à des typologies différentes de gisement de nickel (Fig. I-9). Cependant, ces profils ont en commun d'être constitués d'une unité inférieure riche en silicates, et une unité supérieure, riche en oxydes de Fe (Gleeson et al., 2003 ; Butt & Cluzel, 2013).

Au cours de l'altération, le Ni est libéré, lixivié, remobilisé et intégré sur ou dans différentes phases porteuses comme les oxydes de Fe et de Mn, ainsi que les phyllosilicates secondaires (Colin et al., 1985 ; Manceau & Calas, 1985 ; Quantin et al., 2008 ; Fan & Gerson, 2011 ; Dublet et al., 2012 ; Butt & Cluzel, 2013). Dans la partie latéritique du profil d'altération, les oxydes de Fe sont les principales phases porteuses de Ni avec des teneurs atteignant 0,6 à 1 % wt Ni (Manceau et al., 2000 ; Quantin et al., 2002 ; Dublet et al., 2012, 2015 ; Butt & Cluzel, 2013). Dans la zone saprolitique, le Ni est plutôt associé aux phyllosilicates (smectite, chlorite, vermiculite, talc, serpentine) allant jusqu'à des concentrations de 6 % wt Ni (Colin et al., 1985 ; Manceau & Calas, 1985 ; Gaudin et al., 2004 ; Gleeson et al., 2004 ; Wells et al., 2009 ; Dublet et al., 2012 ; Butt & Cluzel, 2013 ; Ratié et al., 2015). Ces horizons sont de véritables zones d'enrichissement qui sont exploitées par les activités minières.

Le devenir du nickel au sein du profil dépend de ses propriétés chimiques intrinsèques mais aussi de sa spéciation solide, qui contrôle sa mobilité vers la phase dissoute et en partie sa biodisponibilité (Fig I-11) (Brown et al., 1999 ; Weng et al., 2001 ; Bradl, 2004).

L'étude couplée de la spéciation solide du Ni avec celle de ses signatures isotopiques pourrait permettre une meilleure compréhension et un meilleur suivi des transferts et du devenir du nickel lors de l'altération supergène à travers les phases porteuses de Ni et leur signature isotopique associée. En effet, les études récentes montrent que l'altération des profils latéritiques entraîne une perte des isotopes lourds du nickel vers la phase dissoute et *in fine* vers les rivières et les océans (Cameron & Vance, 2014). Les résultats obtenus dans le

cadre de cette thèse montrent également la même tendance (Ratié et al., 2015) et sont corroborée par une autre étude publiée en 2015 (Estrade et al., 2015).

Récemment, Wasylenki et al. (2015) ont montré l'existence d'un fractionnement isotopique du Ni au cours de la sorption sur la ferrihydrite, en faveur de la rétention des isotopes légers. A contrario, Juillot et al. (2008) ont montré, en couplant isotopie de Zn et EXAFS un enrichissement en isotopes lourds sur les oxydes de Fe.

Dans les unités latéritiques dominées par les oxydes de Fe, on s'attend donc à observer un fractionnement isotopique du nickel, se traduisant très probablement par un enrichissement en isotopes légers du Ni. Les horizons saprolitiques où les teneurs de Ni sont aussi les plus importantes sont quant à eux encore très peu caractérisés isotopiquement. Les seuls résultats publiés montrent une grande variabilité de la signature isotopique ( $\delta^{60}\text{Ni}$ ) allant de -0,61 ‰ à 0,30‰ (Gall et al., 2012 ; Ratié et al., 2015), très probablement due aux nombreuses phases porteuses de Ni présentes dans les unités saprolitiques et aux différents type d'associations (Gleeson et al., 2004 ; Ratié et al., 2015).

Du fait de la grande complexité des processus en jeu dans ces unités latéritiques, ce chapitre a pour but d'identifier le lien existant entre signature isotopique et spéciation solide du Ni en couplant des techniques de minéralogie fine afin d'identifier les phases porteuses de Ni (DRX, MEB/MET-EDS), associées à de la spectroscopie d'absorption X dans le but de quantifier les phases porteuses de nickel, à des mesures isotopiques du Ni. Le profil latéritique de Barro Alto étudié a été fourni par le service géologique de la compagnie Anglo American (Fig. II-9). La surface a été décapée (environ 1 à 3m) avant le forage pour permettre le terrassement de la zone et ne fait donc pas partie du log analysé. Un échantillon a ensuite été prélevé tous les mètres jusqu'à une profondeur de 28m et le forage suit un axe selon un angle d'environ 30° (voir Chapitre II, section 3.1).

## **2. Résultats et Discussion**

### **2.1. Composition élémentaire et minéralogique**

Les données minéralogiques et les compositions élémentaires sont rassemblées dans le tableau IV-1, les diffractogrammes de rayons X sont présentés dans la figure IV-1 pour la fraction totale, pour la fraction argileuse dans la figure IV-2, et l'évolution de la composition géochimique du profil avec la profondeur est présentée dans la figure IV-3a,b.

Chapitre IV – Couplage isotopie du nickel et spéciation solide

**Tableau IV-1 : Composition chimique, isotopique et minéralogique des échantillons du profil latéritique RC de Barro Alto, concentration des éléments en g/kg, CEC exprimée en cmolc/kg et le Ni échangeable en g/kg,  $\delta^{60}\text{Ni}$  exprimé en ‰ avec une erreur de 2 S.D., Sm : smectite, Sp : serpentine, Chl : chlorite, Tc : talc, Hm : hématite, Goe : goethite, Qz : quartz, Am : amphibole, Ol : Olivine, +++ : abondant, ++ : commun, + mineur, (+) trace.**

Sample name	depth (m)	AAS analysis (g/kg)			XRF analysis (g/kg)					CEC (cmolc/kg)	Ni CEC (g/kg)	$\delta^{60}\text{Ni}$ ‰	2 S.D.	Sm	Sp	Chl	Tc	Hm	Goe	Qz	Am	Ol	
		MgO	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO														
RC0-1	1	29.78	10.73	275.51	0.51	511.00	25.61	11.50	3.90	4.50	0.01	0.22	0.03		++	(+)		+	+	+			
RC1-2	2	60.18	14.69	148.42	0.34	639.71	7.82	6.90	1.70	NA	NA	0.12	0.04		++			+	+	+			
RC2-3	3	43.04	7.69	96.12	0.25	702.19	4.42	5.50	1.30	NA	NA	0.22	0.03		++				+	+			
RC3-4	4	19.92	12.64	336.23	0.08	604.89	21.53	10.00	2.80	3.00	0.26	0.06	0.04		++	(+)		+	+	+			
RC4-5	5	5.02	11.95	348.40	0.08	529.99	17.11	15.20	3.80	2.20	0.06	0.52	0.03					+	+	+			
RC5-6	6	13.85	8.46	189.17	0.08	627.55	6.23	9.90	3.10	NA	NA	0.44	0.03		+				+	+			
RC6-7	7	3.61	15.68	500.08	0.08	378.00	53.72	18.40	6.40	3.70	0.15	0.47	0.05						++	++			
RC7-8	8	4.09	6.20	172.89	0.08	714.44	6.35	5.90	1.80	NA	NA	0.47	0.05					+	+	++			
RC8-9	9	14.06	11.89	276.33	0.08	677.08	8.27	8.00	2.80	NA	NA	0.43	0.04					+	+	++			
RC9-10	10	4.25	5.45	94.26	0.08	778.75	2.15	4.10	1.60	NA	NA	0.03	0.05					+		++			
RC10-11	11	2.36	2.11	56.75	0.08	806.23	0.91	3.20	0.90	NA	NA	0.18	0.03					+		+++			
RC11-12	12	6.88	6.64	179.95	0.08	744.71	3.97	4.90	1.40	0.80	0.06	0.23	0.04					+		++			
RC12-13	13	5.36	3.65	89.46	0.08	744.45	3.40	5.30	2.00	NA	NA	0.47	0.03					+		++			
RC13-14	14	4.40	3.77	90.63	0.08	766.33	2.49	4.80	1.50	0.70	0.01	0.70	0.04					+		++			
RC14-15	15	7.72	6.09	152.45	0.08	690.03	14.62	6.50	2.30	NA	NA	0.42	0.03					+		++			
RC15-16	16	62.74	25.15	179.75	0.42	434.18	50.77	10.10	3.50	55.30	1.78	-0.04	0.03		++	+			+	+			
RC16-17	17	64.53	24.29	204.76	0.17	381.33	57.35	13.70	4.50	59.30	1.91	0.03	0.04		+++	+			++	+			
RC17-18	18	47.98	25.53	390.65	0.17	427.70	13.94	16.50	4.10	7.80	1.37	0.03	0.03			+			++	+			
RC18-19	19	148.52	20.77	99.54	0.17	438.99	3.85	7.90	1.80	NA	NA	0.31	0.03		+++		+		+	++			
RC19-20	20	154.81	22.74	129.27	0.25	448.09	5.78	7.70	2.10	11.80	0.50	0.23	0.03		+++		++		+	++			
RC20-21	21	241.46	14.83	101.37	0.76	356.65	11.33	6.30	1.60	NA	NA	0.89	0.03		+++				+	(+)			
RC21-22	22	255.00	15.16	58.69	0.00	407.23	1.47	1.80	0.70	1.90	0.20	0.49	0.03		+++				+	+			
RC22-23	23	259.79	15.53	93.91	0.17	397.95	3.40	3.20	1.00	NA	NA	0.73	0.04		+++				+	+			
RC23-24	24	264.42	18.15	89.48	2.12	349.56	16.77	4.80	1.30	5.60	0.16	1.08	0.04		+++	++						+	
RC24-25	25	271.85	10.28	82.05	1.61	349.04	19.15	4.00	1.00	5.70	0.01	1.43	0.03		+++					+	+		
RC25-26	26	241.17	9.83	66.06	1.27	361.29	18.13	3.80	1.00	2.60	0.04	0.73	0.03		+++	++				+			
RC26-27	27	303.11	3.02	64.43	1.78	351.84	16.89	3.60	1.00	NA	NA	0.30	0.03		+++	+				(+)	+	+	
RC27-28	28	259.20	2.85	63.84	0.08	363.13	5.67	3.90	0.90	NA	NA	0.28	0.03		+++	++				(+)		+	

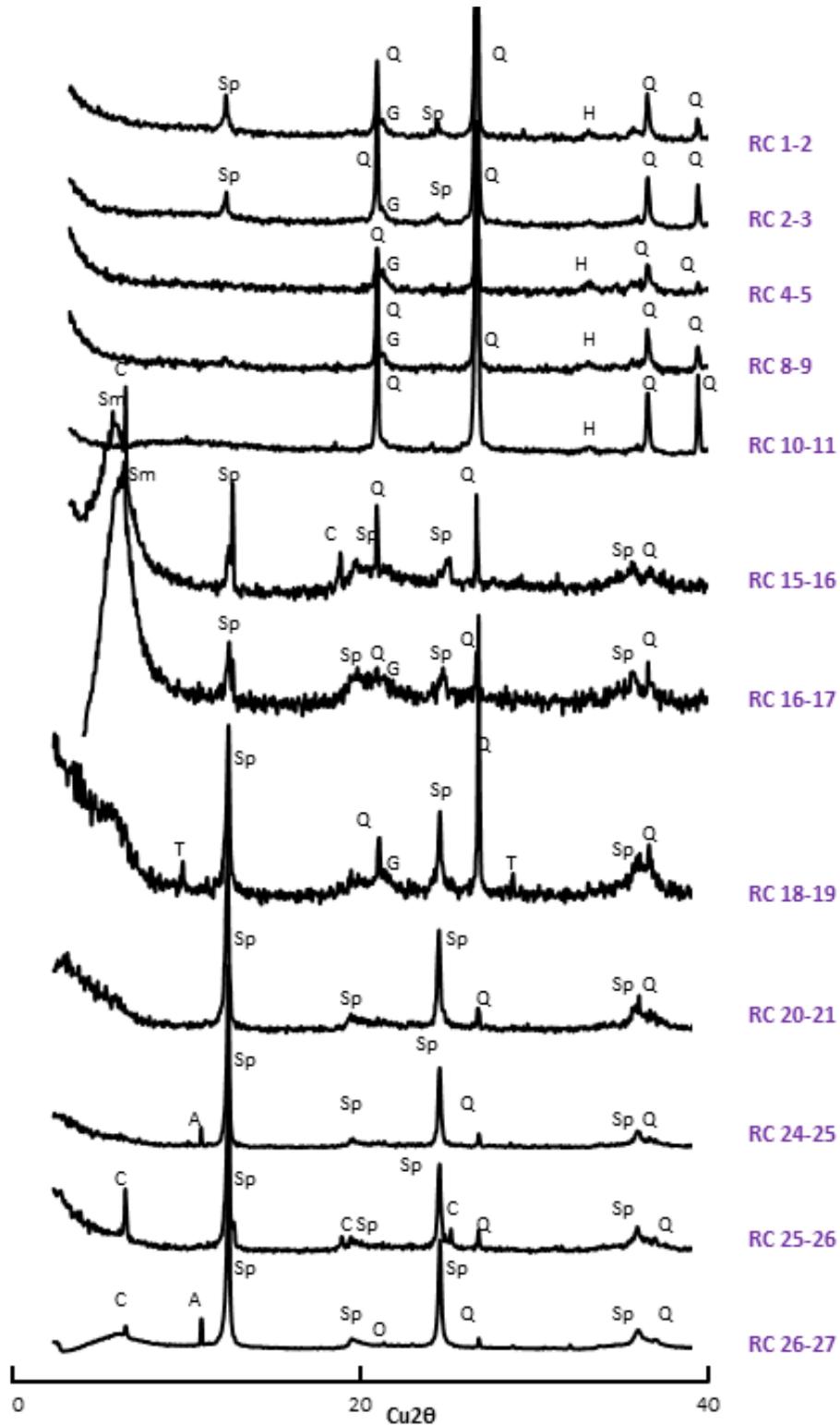
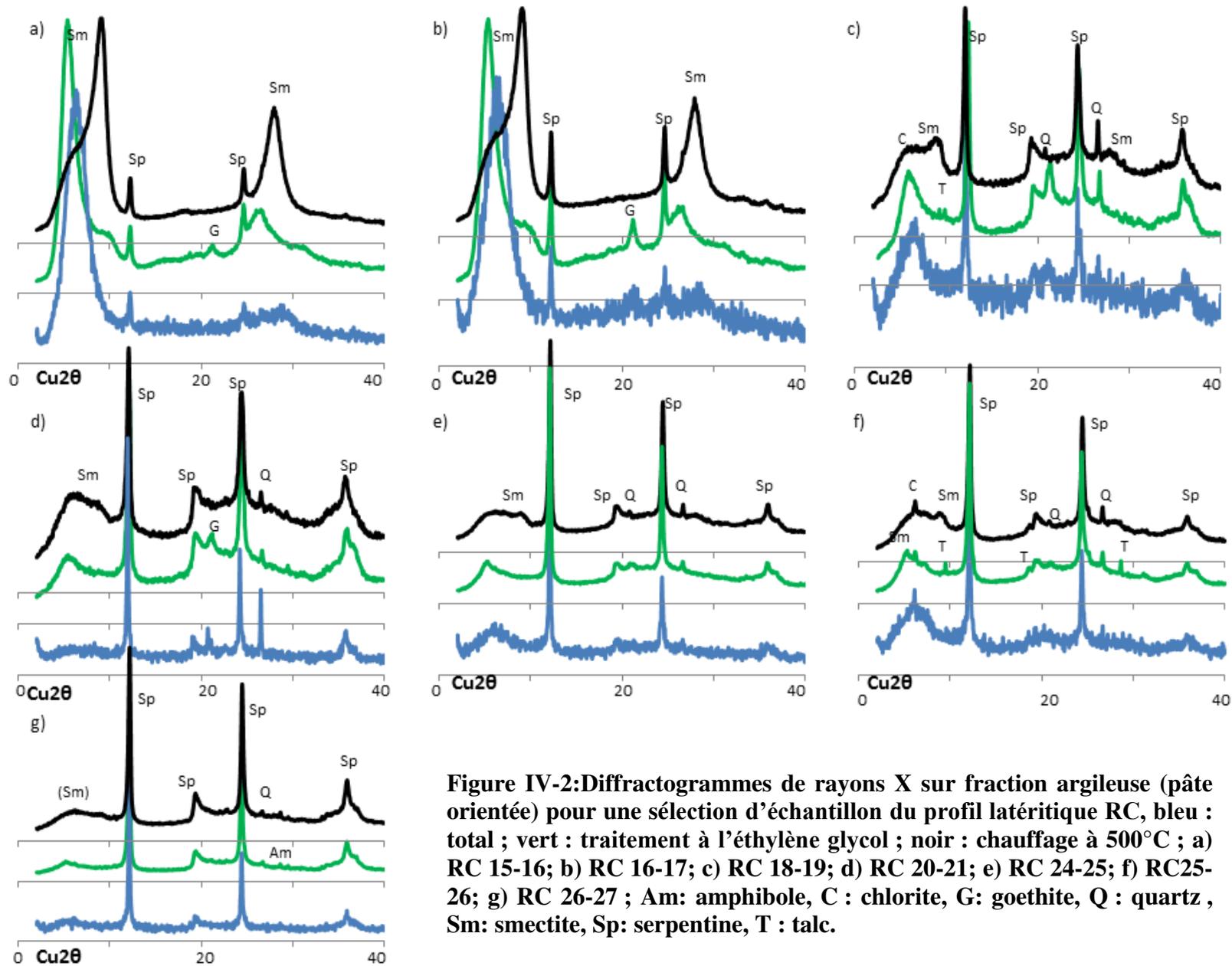


Figure IV-1 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre pour une sélection d'échantillons du profil latéritique RC, A : amphibole, C : chlorite, G : goethite, H : hématite, O : olivine, Q : quartz, Sp : serpentine, Sm : smectite, T : talc.



**Figure IV-2: Diffractogrammes de rayons X sur fraction argileuse (pâte orientée) pour une sélection d'échantillon du profil latéritique RC, bleu : total ; vert : traitement à l'éthylène glycol ; noir : chauffage à 500°C ; a) RC 15-16; b) RC 16-17; c) RC 18-19; d) RC 20-21; e) RC 24-25; f) RC 25-26; g) RC 26-27 ; Am: amphibole, C : chlorite, G: goethite, Q : quartz , Sm: smectite, Sp: serpentine, T : talc.**

A partir des données minéralogiques et élémentaires, cinq unités distinctes ont pu être identifiées le long du profil latéritique (Fig. IV-3).

Le matériel parental correspond à l'échantillon RC 27-28, composé de serpentine, de chlorite, de quartz et d'olivine (Tab. IV-1). Sa teneur en NiO est de 2,85 g/kg et il présente une teneur importante en MgO (259,2 g/kg) et en SiO<sub>2</sub> (363,1 g/kg), ce qui est en accord avec la nature UB du matériau. Ce matériel parental correspond à la première zone dans ce profil d'altération (**zone I**).

La base du profil (**zone II** : RC 18-19 à RC 26-27) est composée essentiellement de serpentine, de chlorite de quartz et quelques traces d'amphibole et de talc dans la fraction totale (Fig. IV-1). Dans la fraction argileuse on retrouve principalement de la serpentine avec des traces de smectite, chlorite, talc quartz et amphibole (Fig. IV-2). La composition chimique est dominée par SiO<sub>2</sub> (349 à 448 g/kg) et MgO (149 à 272 g/kg). Par rapport à la zone I, on observe un enrichissement des teneurs en NiO du bas vers le haut (3,0 à 23 g/kg), et des teneurs variables en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (57 à 129 g/kg) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,5 à 19,1 g/kg) (Fig. IV-3).

Entre 15 et 18 m (**zone III**: RC 15-16 à RC 17-18), on observe un changement marquant de la minéralogie, avec l'apparition de smectite devenant un constituant majeur dans la fraction totale, avec présence également de traces de serpentine, quartz et goethite (Fig. IV-1). La fraction argileuse est composée également de smectite, avec des traces de goethite de quartz et serpentine (Fig. IV-2). La composition chimique de la zone III est très différente de la zone II par ses teneurs très basses en MgO (48 à 65 g/kg), quand NiO (jusqu'à 25, 5 g/kg), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (jusqu'à 391 g/kg), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (jusqu'à 57,3 g/kg), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (jusqu'à 16,5 g/kg) et MnO (jusqu'à 4,5 g/kg) présentent tous des teneurs très élevées comparées à la zone précédente (Tab. IV-1, Fig. IV-3).

La **zone IV** est définie par une minéralogie très différente des autres zones, puisque cette unité est composée principalement de quartz avec une contribution légère de goethite et d'hématite (RC 6-7 à RC 14-15). La composition minéralogique (ainsi que les observations macro et microscopiques) y dévoile une veine de quartz d'environ 9 m d'épaisseur, ayant comme cœur l'échantillon RC 10-11 (Fig. IV-1).

Le pendage de la veine selon l'axe Nord-Ouest est le même que les roches de la région de Barro Alto, et l'orientation des cristaux de quartz dans le même sens au cœur de la veine témoigne d'une cristallisation du quartz durant la circulation de fluide à l'intérieur des

fractures provoquées. Cette unité IV est composée très majoritairement de SiO<sub>2</sub>, avec en son cœur une teneur de 806 g/kg. Cette teneur se voit ensuite diminuer vers les bords de la veine, dû à une circulation d'eau météorique facilitée dans cette zone, accompagné d'une augmentation visible de la teneur en NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vers les extrémités (Tab. IV-1, Fig. IV-3). La faible teneur en NiO au cœur de la veine peut être dû à une grande proportion de Ni mobilisé par la circulation météoritique, ou à une formation initiale de chalcédoine pauvre en NiO.

De 6 m jusqu'à la surface du log (**zone V** : RC 0-1 à RC 5-6), les échantillons sont composés de serpentine, hématite, goethite, quartz et quelques traces de chlorite dans la fraction totale (Fig. IV-1). Au niveau de la composition élémentaire, aucune tendance n'est observée, avec des teneurs en NiO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> variant respectivement de 8,5 à 14,7 g/kg, 5,0 à 43,0 g/kg, 96,1 à 348 g/kg et 511 à 702 g/kg (Fig. IV-3).

La CEC mesurée dans quelques échantillons de profil (Tab. IV-1) est très variable, d'une zone à l'autre. Ainsi, elle est maximale dans l'échantillon RC16-17 riche en smectite (59,3 cmol/kg) et minimale dans la veine siliceuse. Ces données sont cohérentes avec les données de CEC de smectites allant de 20 à 40 cmol/kg (Schiffman & Southard, 1996). Dans la zone V, riche en oxydes de Fe, elle varie de 2 à 4,5 cmol/kg. Le Ni échangeable montre également une forte variabilité, variant de 0,1 à 10 % du Ni total, valeur maximale obtenue pour les échantillons contenant de la smectite (15-18 m) (Ni échangeable atteignant 1,91 g/kg soit 10 % du Ni total).

## Chapitre IV – Couplage isotopique du nickel et spéciation solide

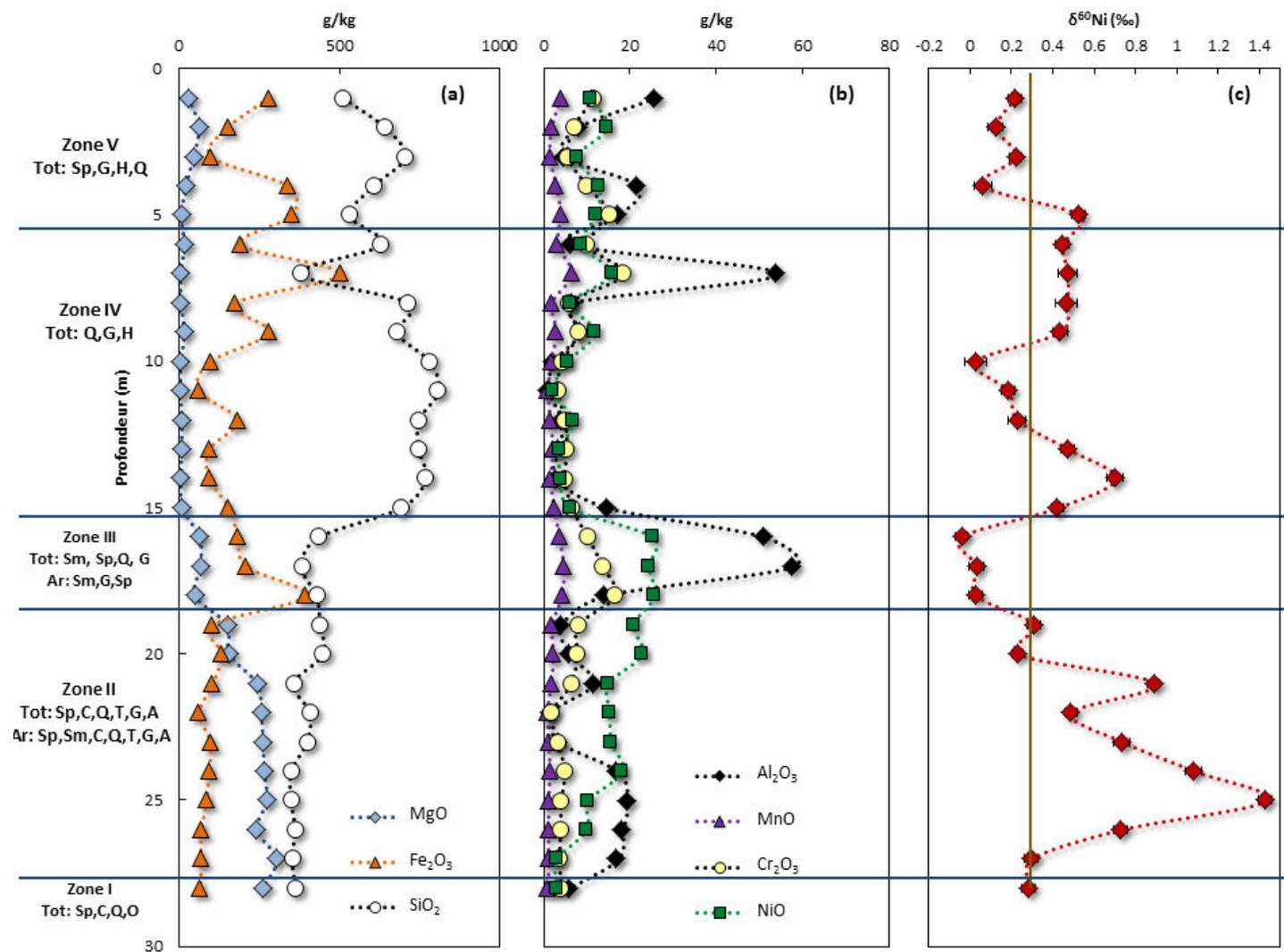


Figure IV-3 : Evolution de la composition élémentaire (a,b) et isotopique (c) du profil avec la profondeur. Représentation des cinq zones découpées avec : Am: amphibole, C : chlorite, G: goethite, O : olivine, Q : quartz, Sm: smectite, Sp: serpentine, T : talc. La ligne marron représente la signature isotopique de la roche mère.

## 2.2. Composition isotopique du nickel

La composition isotopique du Ni au sein du profil latéritique montre une variation importante allant de  $-0,04 \pm 0,03$  à  $1,43 \pm 0,03$  ‰ pour les valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  (Tab. IV-1). Jusqu'à maintenant, les autres études menées sur ce type de profil latéritique ont montré une variabilité de la signature isotopique des minerais latéritiques moins importante avec des valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  comprises entre  $-0,60$  et  $0,30$  ‰ (Gall et al., 2012 ; Ratié et al., 2015).

Dans la **zone I**, l'échantillon RC 27-28 défini comme la roche mère de ce profil, présente une signature isotopique de  $0,28 \pm 0,03$  ‰ en accord avec les résultats de Gueguen et al. (2013) et Estrade et al. (2015).

Au sein de la **zone II**, la composition isotopique du Ni a tendance à être plus lourde que celle de la roche mère. Ces valeurs isotopiques sont également les plus lourdes jamais mesurés dans un profil latéritique, avec une valeur maximale de  $1,43 \pm 0,03$  ‰ pour l'échantillon RC 24-25. Cette valeur de  $\delta^{60}\text{Ni}$  n'a jusqu'à maintenant été mesurée que dans les océans, les sédiments et les croûtes ferromanganiques océaniques (Fig. I-19) (Gall et al., 2013 ; Cameron & Vance, 2014 ; Porter et al., 2014).

La **zone III** se différencie également au niveau de la composition isotopique des trois échantillons, puisque le  $\delta^{60}\text{Ni}$  est compris entre  $-0,04 \pm 0,03$  ‰ et  $0,03 \pm 0,03$  ‰. Ces trois échantillons présentent également les plus fortes teneurs en NiO (24,3-25,5 g/kg), ainsi qu'en Ni échangeable. Ils présentent les compositions isotopiques les plus enrichies en isotopes légers du Ni au sein du profil, peut-être dû aux processus d'adsorption.

La **zone IV**, correspondant à la veine de silice, présente une variation importante de signature isotopique allant de  $-0,04 \pm 0,03$  ‰ à  $0,70 \pm 0,04$  ‰ avec une tendance à s'enrichir en isotopes lourds vers les bords de la veine plus riches en oxyde de Fe. Cependant, les travaux de Wasylenki et al. (2015) ont montré que les isotopes légers du Ni étaient favorisés lors de l'absorption du Ni sur la structure des oxydes de Fe, ce qui peut paraître contradictoire.

Enfin, la **zone V** présente une variabilité importante dans sa signature isotopique ( $0,06 \pm 0,04$  ‰ à  $0,52 \pm 0,03$  ‰), avec une tendance à être enrichie en isotopes légers par rapport à la roche mère.

Au sein du profil, trois zones sont enrichies en isotopes lourds du Ni par rapport à la roche mère : les horizons compris entre 19 et 26 m (zone II), 12 et 15m (zone IV), ainsi que entre 5 et 9 m (zone IV). Ces trois unités correspondent aux unités riches en phyllosilicates (zone II) en fond de profil ainsi qu'aux bordures de la veine (zone IV). Les signatures isotopiques lourdes mesurées dans ces unités sont donc cohérentes avec celles du Ni libéré au cours de l'altération (Estrade et al., 2015 ; Ratié et al., 2015), avec une accumulation progressive du Ni lourd en profondeur et vers les extrémités de la veine où la circulation d'eau météoritique a été facilitée.

Au contraire, les zones enrichies en isotopes légers par rapport à la roche mère dans le profil se situent dans les zones III et V, où la smectite et la goethite sont des constituants majoritaires des échantillons. On retrouve également une signature isotopique légère au cœur de la veine de chalcédoine. La composition minéralogique dominée par le quartz avec des traces d'oxydes de Fe peut expliquer l'enrichissement en isotopes légers du Ni dans ce cœur de veine (Wasylenki et al., 2015). Enfin dans les premiers mètres du profil (zone V), la signature isotopique légèrement enrichie en isotopes légers peut également être expliquée par la cristallisation des oxydes de Fe, libérant le pôle de Ni lourd en se basant sur les travaux de Wasylenki et al. (2015).

### 2.3. Spéciation solide

#### 2.3.1. Microscopie électronique et micro-analyse

Une sélection d'échantillons a été étudiée en MEB/MET-EDS, afin d'identifier les phases porteuses de Ni présentes dans les différentes zones. Le choix des échantillons a été motivé par leur appartenance à une des zones différentes du profil, définie précédemment : RC 4-5 dans la zone V, RC 16-17 dans la zone III, RC 20-21, RC 21-22, RC 24-25 dans la zone II et le matériel parental, RC 27-28 (zone I).

Les analyses MEB-EDS montrent que l'échantillon **RC-27-28** contient de la serpentine et de l'olivine avec respectivement 0,3 at% et 1,6 at% de Ni (Fig. IV-4). Dans la zone II, l'échantillon **RC 24-25** contient des serpentines avec des teneurs en Ni allant de 0,3 à 1,0 at% ainsi que des amphiboles présentant des traces de Ni.

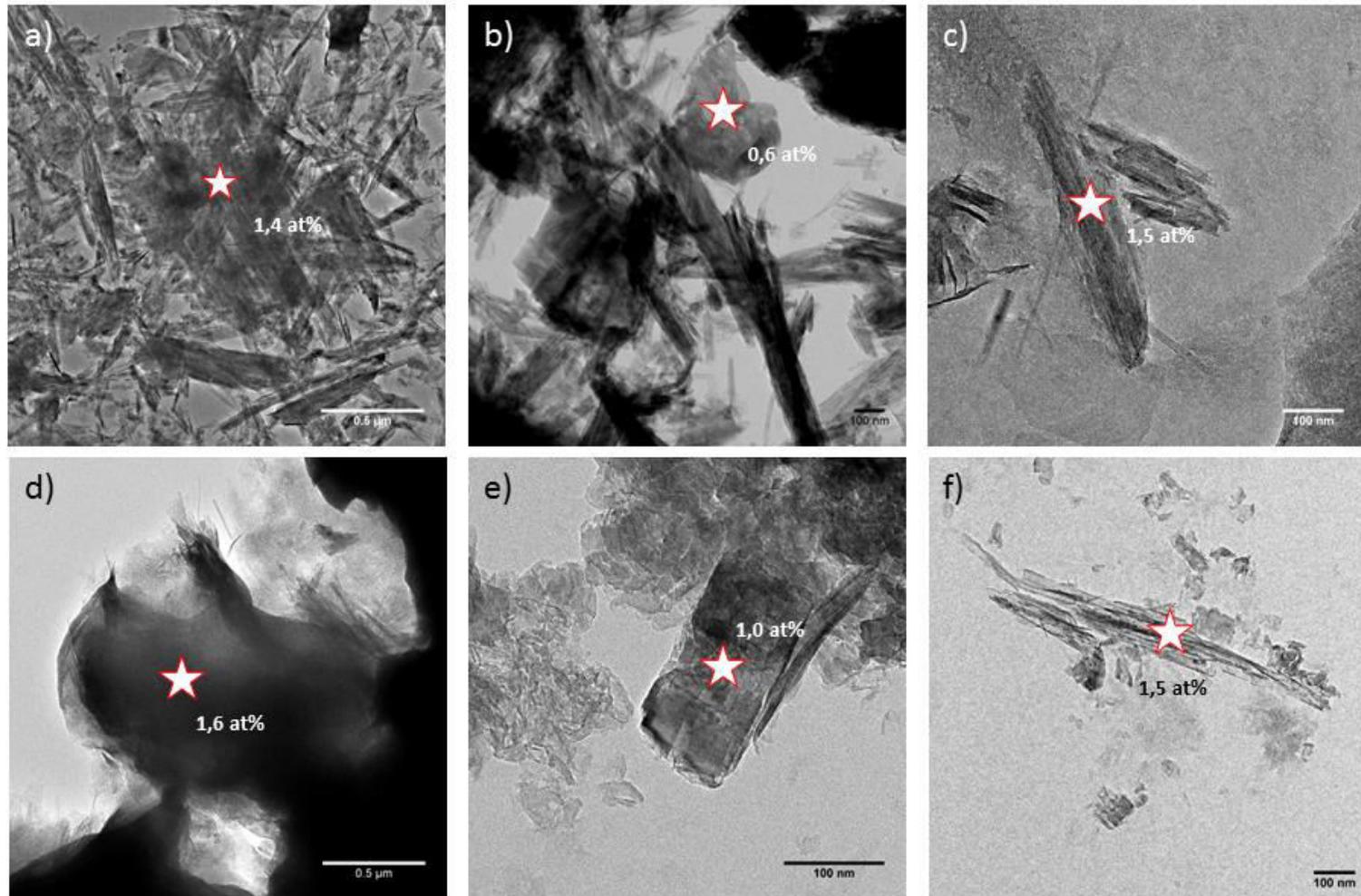
L'échantillon **RC 21-22** contient de la serpentine ainsi que des oxydes de Mn porteurs de Ni (Fig. IV-5). Les teneurs dans les serpentines vont de 0,3 à 0,4 Ni at% lorsque les phases « oxydes de Mn + serpentines » peuvent contenir jusqu'à 3,9 Ni at %.

Dans l'échantillon **RC 20-21**, la lizardite et le chrysotile ont été identifiés comme phases porteuses de Ni sur les images MET, avec des teneurs en Ni respectivement de 1,0 at% et 1,5 at% (Fig. IV-6). La kaolinite a également été identifiée sur l'échantillon RC 20-21. L'altération de l'anorthosite, présente à proximité et dans le massif UB de Barro Alto ((Ferreira Filho et al., 2010 ; Oliveira et al., 2009) conduit à la formation de la kaolinite.

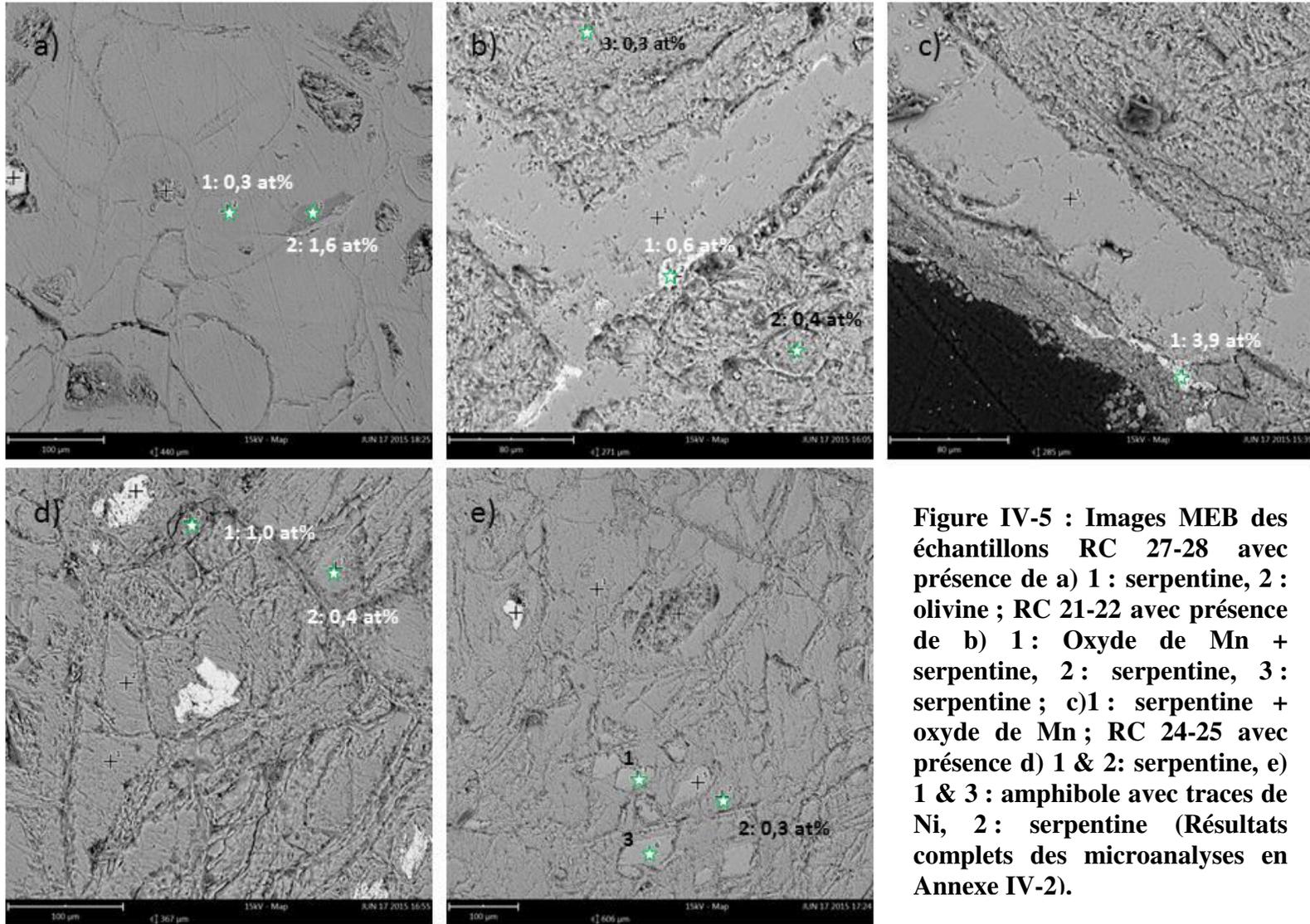
Les analyses minéralogiques de l'échantillon **RC 16-17** dans la zone III ont montré que des smectites étaient présentes dans cet horizon. Les images MET ont confirmé ce résultat, montrant que le Ni était associé à la goethite (1,5 at%) et à la smectite (1,6 at%) (Fig. IV-6).

Dans l'échantillon **RC 4-5**, de la zone V, les images MET ont montré que la goethite et la serpentine contiennent du Ni (Fig. IV-6). Sur les phases analysées, la goethite contient 1,4 at% de Ni, soit environ deux fois plus que dans la serpentine (0,6 at%).

Les phases porteuses et les teneurs en Ni associées sont en accord avec celles rapportées dans les études équivalentes faites sur des échantillons de Nouvelle Calédonie, Australie, Colombie, etc (Gaudin et al., 2004 ; Gleeson et al., 2004 ; Dublet et al., 2012).



**Figure IV-4 : Images MET des échantillons RC 4-5 avec présence de (a) goéthite et (b) serpentine ; RC 16-17 avec présence de (c) goéthite et (d) smectite et RC 20-21 avec présence de (e) lizardite et (f) chrysotile (Résultats complets des microanalyses en Annexe IV-1).**



**Figure IV-5 : Images MEB des échantillons RC 27-28 avec présence de a) 1 : serpentine, 2 : olivine ; RC 21-22 avec présence de b) 1 : Oxyde de Mn + serpentine, 2 : serpentine, 3 : serpentine ; c) 1 : serpentine + oxyde de Mn ; RC 24-25 avec présence d) 1 & 2 : serpentine, e) 1 & 3 : amphibole avec traces de Ni, 2 : serpentine (Résultats complets des microanalyses en Annexe IV-2).**

### 2.3.2. Proportions des différentes phases porteuses de Ni par XANES

Une sélection d'échantillons du profil a été caractérisée par XAS au seuil K du Ni. Dans cette partie, ne sont présentés que les résultats de XANES.

Les spectres XANES des échantillons de référence sont présentés figure IV-6, et les spectres des échantillons du profil dans la figure IV-7. Les échantillons de référence ont été choisis en fonction des phases porteuses de Ni identifiées dans les échantillons provenant de Barro Alto et Niquelândia : une goethite de synthèse contenant du Ni en substitution dans le réseau cristallin, une olivine gemme, une lizardite riche en Ni provenant de Nouvelle Calédonie (serpentine riche en Ni), du chrysotile provenant de République Tchèque (serpentine pauvre en Ni), une vermiculite nickélique échantillonnée à Barro Alto et du NiO (Sigma Aldrich).

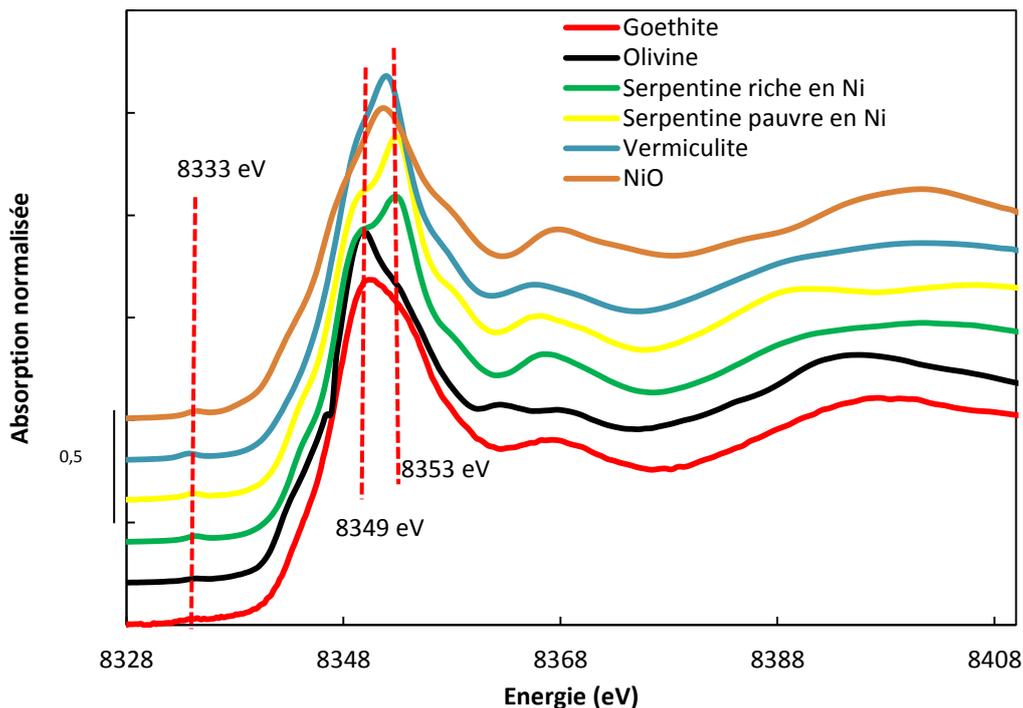
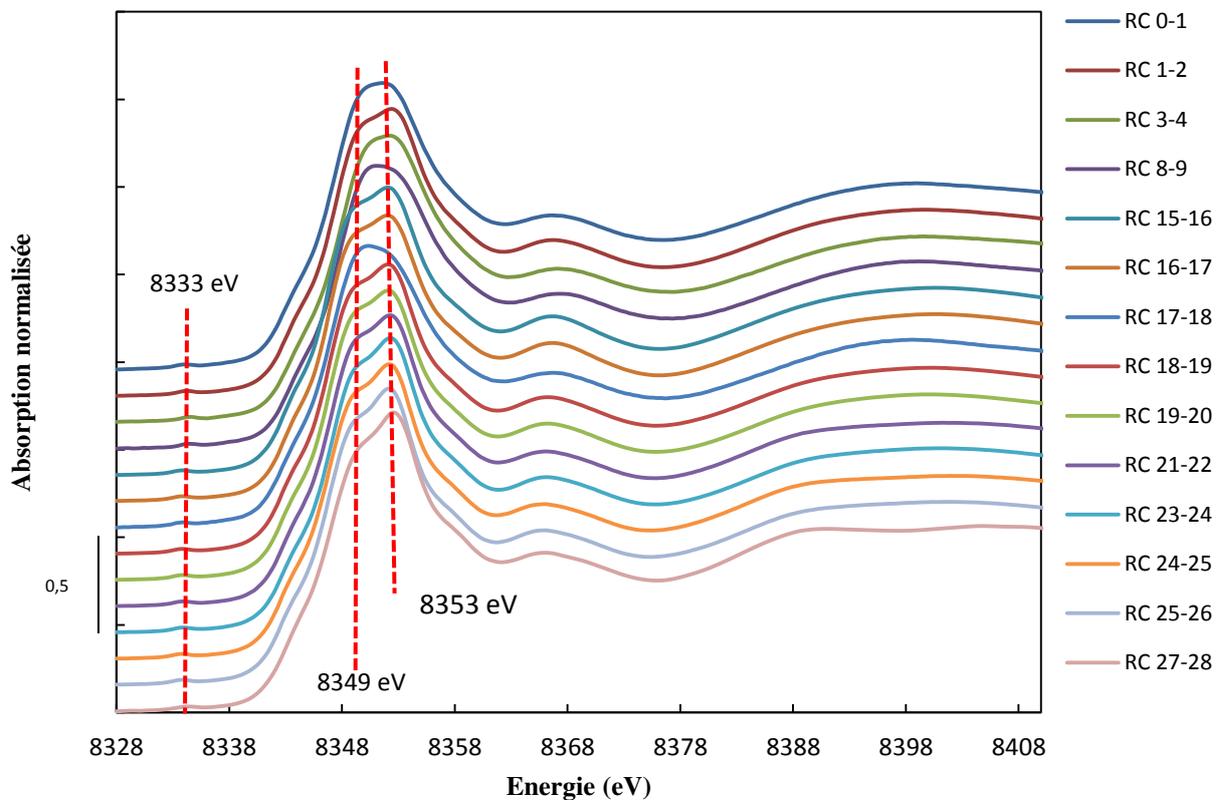


Figure IV-6 : Spectres XANES normalisés des échantillons de référence porteurs de Ni.

Tous les spectres XANES des échantillons montrent un pré-pic à environ 8333 eV, une augmentation de l'absorption centrée environ à 8349 eV et un maximum pour la raie blanche dont la position est variable selon les échantillons de références : à 8349 eV pour

l'olivine et la goethite de synthèse, et 8353 eV pour les serpentines (Fig. IV-6). La faible intensité du pré-pic toujours situé à 8333 eV montre que le Ni est toujours dans une coordination octaédrique au sein des phases porteuses (Fig. IV-6 et IV-7). L'observation qualitative des spectres XANES des échantillons du profil montre que la spéciation solide du Ni varie avec la profondeur (figure IV-7). Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Dublet et al. (2012 et 2015) sur les profils latéritiques de Nouvelle-Calédonie, ainsi qu'avec ceux de Fan et Gerson (2015) en Indonésie.



**Figure IV-7 : Spectres XANES normalisés pour les échantillons du profil latéritique.**

Des combinaisons linéaires de spectres ont été réalisées pour l'ensemble des spectres XANES du profil latéritique à partir des échantillons de références et permettent d'évaluer la proportion des différentes phases porteuses de Ni (Tab. IV-2). Les résultats indiquent que le Ni est le plus souvent associé à la goethite, les serpentines riches ou pauvres en Ni, selon les profondeurs.

Dans les échantillons de « surface » correspondant à la zone V, dominés par les oxydes de Fe, le Ni est fortement associé à la goethite (jusqu'à 60% du Ni total), comme l'ont montré Dublet et al. (2012) avec des pourcentages allant jusqu'à 83 % de Ni associé à la goethite dans les profils latéritiques de Nouvelle Calédonie. Fan & Gerson (2015) ont également montré dans les profils latéritiques d'Indonésie que dans la zone dite latéritique, le Ni est associé principalement à la goethite ( $58 \pm 15 \%$ ).

Dans l'horizon saprolitique, correspondant à la zone II, le Ni est principalement associé à des serpentines riches en Ni de type lizardite (jusqu'à  $86 \pm 2 \%$ ), en accord avec les travaux de Fan & Gerson (2015) montrant que  $85 \pm 21 \%$  du Ni se trouve dans la lizardite au sein de la zone saprolitique. Dublet et al. (2012) ont également montré que dans les horizons en profondeur, le Ni est principalement associé à des serpentines riches en Ni (jusqu'à 76 %).

**Tableau IV-2 : Résultats des combinaisons linéaires des spectres XANES, dans le domaine d'énergie allant de -20 à +30 eV autour du seuil K de Ni. R-factor =  $(\Sigma(\text{data-fit})^2/\Sigma(\text{data}^2))$ .**

Sample (m)	% NiO	% Ni-Goethite	% Ni-rich serpentine	% Ni-poor serpentine	% Ni-rich vermiculite	% Ni-Olivine	R-factor
0-1	9 ± 1	58 ± 1	12 ± 1	8 ± 1	11 ± 1	/	0,48E-04
1-2	7 ± 0	45 ± 0	0 ± 0	41 ± 0	5 ± 0	/	0,41E-04
3-4	7 ± 0	42 ± 0	0 ± 0	49 ± 0	0 ± 0	/	12,17E-04
8-9	7 ± 0	60 ± 0	0 ± 0	30 ± 0	0 ± 0	/	8,65E-04
15-16	0 ± 0	19 ± 2	81 ± 2	0 ± 0	0 ± 0	/	1,27E-04
16-17	0 ± 0	20 ± 0	80 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	/	1,28E-04
17-18	7 ± 0	44 ± 2	47 ± 2	0 ± 0	0 ± 0	/	4,92E-03
18-19	1 ± 0	12 ± 2	86 ± 2	0 ± 0	0 ± 0	/	1,17E-05
19-20	0 ± 0	16 ± 2	83 ± 2	0 ± 0	0 ± 0	/	1,07E-04
21-22	0 ± 0	20 ± 2	66 ± 2	10 ± 2	3 ± 2	/	1,23E-03
23-24	0 ± 0	14 ± 1	58 ± 1	19 ± 1	8 ± 1	/	0,67E-05
24-25	3 ± 2	4 ± 3	85 ± 3	0 ± 0	8 ± 2	/	2,69E-05
25-26	5 ± 0	0 ± 0	83 ± 3	0 ± 0	13 ± 2	/	2,38E-05
27-28	18 ± 2	0 ± 0	14 ± 3	62 ± 2	0 ± 0	8 ± 2	1,45E-04

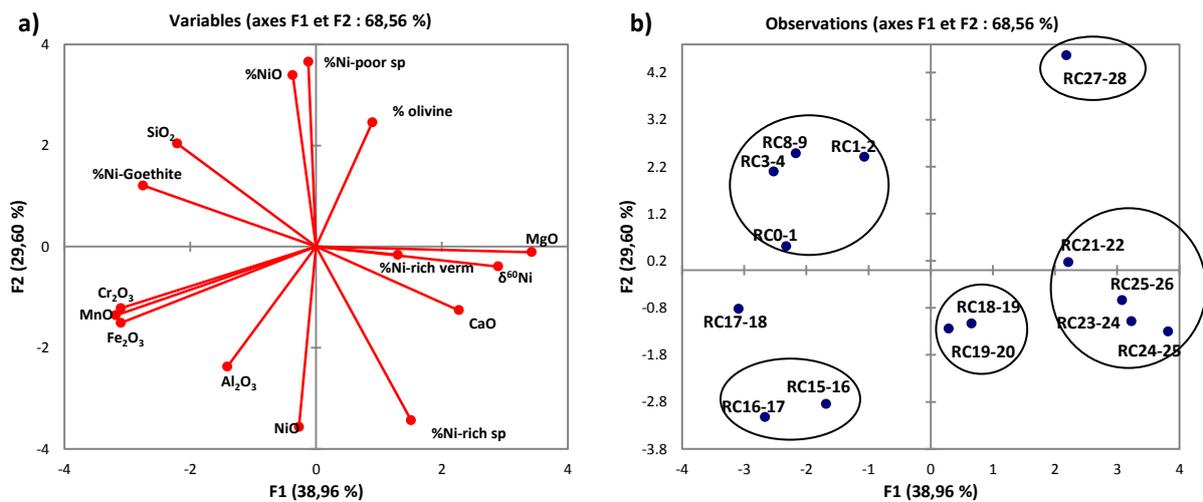
## 2.4. Lien entre spéciation solide, composition élémentaire et isotopie du Ni

Une analyse statistique associant les résultats des combinaisons linéaires des spectres XANES avec l'ensemble des autres données a permis d'identifier des variables corrélées et de regrouper quelques échantillons du profil entre eux plus finement.

La figure IV-8 présente les différentes variables élémentaire, isotopique et de spéciation solide, ainsi que les observations des échantillons du profil RC exprimés selon les composantes principales F1 et F2, expliquant à elles deux 68,56 % de la variance totale. Ces résultats permettent d'exprimer une corrélation entre MgO, CaO,  $\delta^{60}\text{Ni}$  et % Ni-vermiculite, entre NiO et « % Ni-rich serpentine », entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , entre %Ni-goethite et  $\text{SiO}_2$ , ainsi qu'entre %NiO et « %Ni-poor serpentine ».

A partir de ces résultats, il est possible de définir de nouveaux sous-groupes entre les échantillons. Le premier sous-groupe comme identifié dans la zone I, est constitué de l'échantillon le plus profond, i.e. la roche mère (RC 27-28) avec une forte proportion de Ni associé aux serpentines pauvre en Ni (62%) et 8% à de l'olivine (Tab. IV-2). On peut également regrouper les échantillons RC 21-22, RC 23-24, RC 24-25 et RC 25-26, très influencés par leur signature isotopique lourde (de  $0,49 \pm 0,03 \text{ ‰}$  à  $1,43 \pm 0,03 \text{ ‰}$ ) par rapport aux autres échantillons du profil. La spéciation du Ni dans ce sous-groupe varie entre la goethite, la serpentine fortement substituée et la serpentine pauvre en Ni, avec une proportion toujours plus importante de Ni avec la serpentine riche en Ni. Le troisième sous-groupe est constitué des échantillons RC 18-19 et RC 19-20 au sein de la zone III avec une forte proportion de Ni dans la serpentine fortement substituée en Ni (83 et 86 %). Ces deux échantillons présentent également une signature isotopique très proche, respectivement  $0,31 \pm 0,03 \text{ ‰}$  et  $0,23 \pm 0,03 \text{ ‰}$ , ainsi qu'une composition minéralogique particulière puisque ce sont les deux seuls échantillons présentant du talc. Les échantillons RC 15-16 et RC 16-17 peuvent aussi former un sous-groupe avec une composition élémentaire isotopique similaire et une spéciation solide identique dominée par la serpentine riche en Ni et la goethite. Ce résultat peut paraître contradictoire avec les résultats de DRX et de microscopie électronique. Ceci est en partie dû au fait que nous n'avons pas analysé d'échantillon de référence de smectite trioctaédrique, possédant du Ni en couche octaédrique. Cependant, Dublet et al. (2012) ont montré que la serpentine riche en Ni pouvait être considérée dans les LCF comme un proxy du Ni incorporé dans les couches octaédriques des phyllosilicates trioctaédriques, en

raison de la similitude des numéros atomiques des seconds voisins du Ni. De plus, le Ni échangeable dans les smectites, i.e. en position interfoliaire, n'intervient que très faiblement dans le signal XANES (et EXAFS), et ne peut pas être quantifié dans nos conditions d'analyse. Le dernier sous-groupe identifiable est celui composé de RC 0-1, RC 1-2, RC 3-4 et RC 8-9, différents selon leur composition élémentaire et isotopique, mais très proche en terme de spéciation solide du Ni (Tab. IV-2, Fig. IV-9).



**Figure IV-8 :** Analyses en composantes principales pour les échantillons du profil latéritique. La variance totale expliquée par F1 et F2 est de 68,56 %. (a) Biplot représentant les corrélations entre les variables mesurées (élémentaires, isotopie du Ni, spéciation solide du Ni), (b) diagramme représentant la position des observations (échantillons du profil) exprimée en fonction des deux composantes principales F1 et F2. Les sous-groupes définis dans le texte sont représentés par des cercles.

Comme l'ont montré les résultats d'ACP (Fig. IV-8), le rapport isotopique  $\delta^{60}\text{Ni}$  est corrélé avec la teneur en % de Ni en lien avec la vermiculite, mais pour les autres phases porteuses de Ni, il n'existe aucune corrélation. Cette corrélation avec la vermiculite s'exprime par le brusque enrichissement d'isotopes lourds du Ni à partir de l'échantillon RC 23-24 (Fig. IV-9) et le changement de spéciation de Ni dans cette zone II.

Cependant, la faible variabilité des signatures isotopiques de la surface du log (RC 0-1) jusqu'à la zone III (RC 21-22), associée à la grande variabilité de spéciation solide (Ni-goethite, Ni-rich serpentine, Ni-poor serpentine,...) montre qu'il est très difficile d'établir un lien entre la spéciation solide et l'isotopie du Ni dans des échantillons possédant autant de phases porteuses de Ni (Fig. IV-9).

## Chapitre IV – Couplage isotopie du nickel et spéciation solide

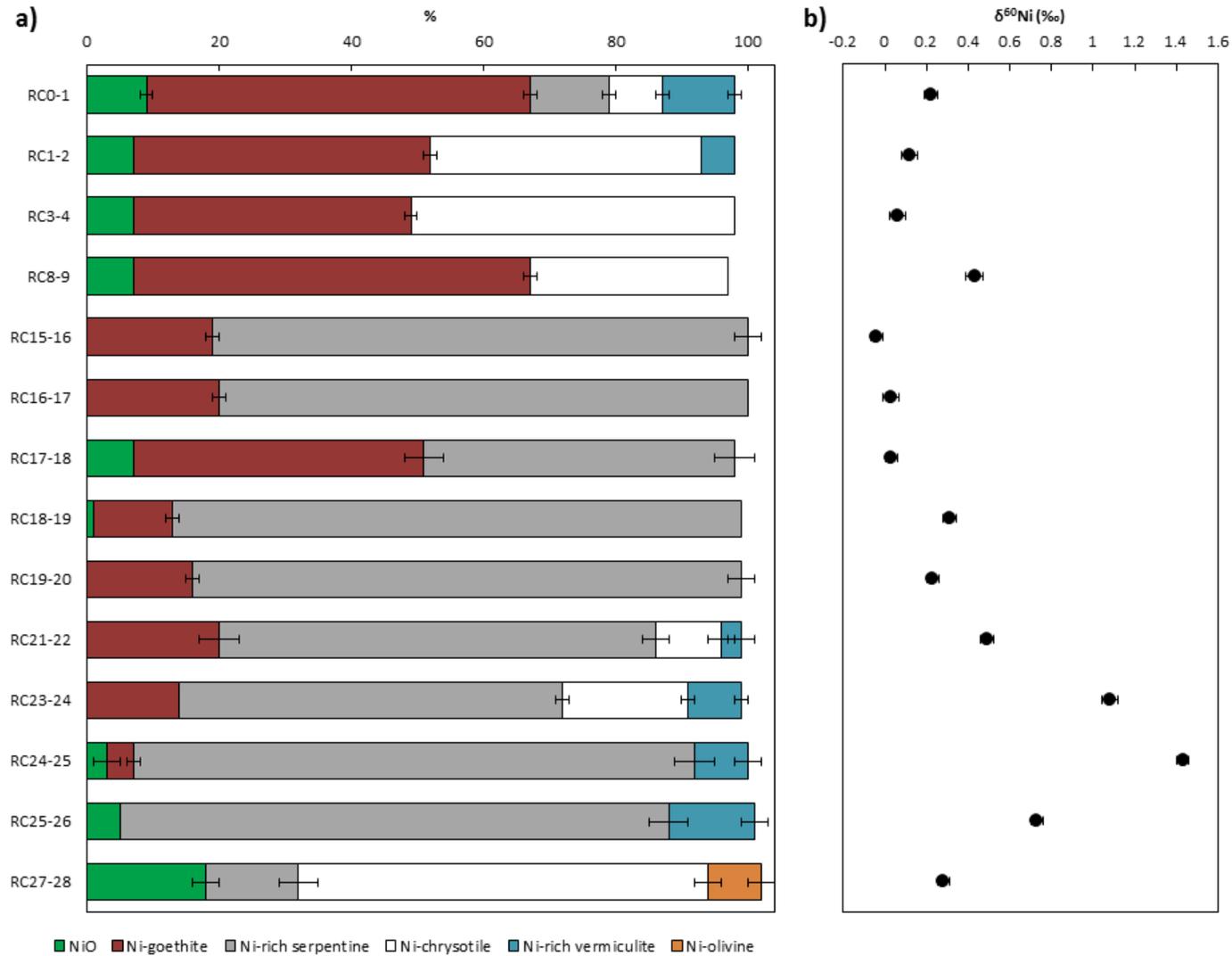
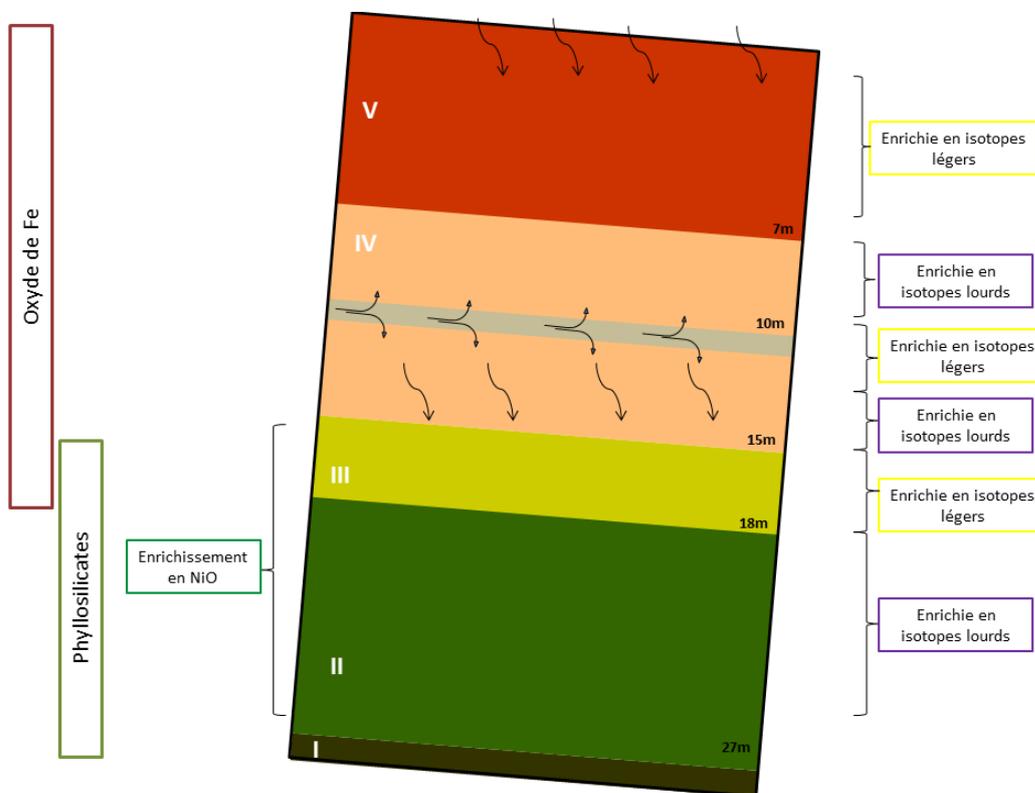


Figure IV-9 : Evolution verticale a) des proportions relatives des phases porteuses de Ni définies par combinaisons linéaires de fit XANES et b) de la signature isotopique du nickel ( $\delta^{60}\text{Ni}$  en ‰).

### 3. Conclusions

Les données géochimiques et minéralogiques du profil étudié ont montré qu'il existait des différences par rapport aux profils types d'altération des roches ultrabasiques d'études antérieures de la région de Barro Alto (Melfi et al., 1974 ; Trescases et al., 1981). Cinq unités ont été définies en couplant études minéralogiques et géochimiques. Les signatures isotopiques du Ni sont venues compléter ces données.

Ces différentes zones ont permis de montrer que la formation de ce profil était très complexe et multiphasique avec par exemple la mise en place d'une veine de chalcédoine de 9 m d'épaisseur au sein du profil pré-existant. Deux logs fournis par la compagnie Anglo American, provenant de la même zone, ont par la suite été analysés, confirmant la présence de cette veine dans cette partie du massif. Comme décrit dans la littérature, deux unités principales ont été dégagées dans ce profil, à savoir une zone latéritique dominée par les oxydes de Fe en surface et une zone saprolitique dominée par les phyllosilicates plus en profondeur (Fig. IV-10).



**Figure IV-10 : Vue schématique du profil latéritique étudié.**

Deux zones d'enrichissement en NiO ont été identifiées. Ces zones d'enrichissement ont montré qu'elles possédaient chacune une spéciation du Ni différente avec une signature isotopique du Ni légère dans la zone III et lourde dans la zone II. Cependant il est très difficile d'identifier un lien univoque entre la spéciation du Ni et sa signature isotopique.

La possibilité d'un lien entre ces deux entités n'est pas exclue, mais il est nécessaire de travailler plus finement sur des phases pures afin d'affiner notre compréhension de la corrélation potentielle entre le  $\delta^{60}\text{Ni}$  et la spéciation solide du Ni.

Deux zones d'enrichissement en isotopes lourds du Ni sont également identifiées. La première se situe à la base du profil, comme on pouvait l'attendre aux regards des résultats sur la perte en isotope lourds du Ni lors des phénomènes d'altération. La seconde se trouve sur les bords de la veine, où le Ni mobile se retrouve dans les minéraux néoformés lors de la circulation de l'eau météoritique.

Dans ce chapitre, nous avons complété les résultats présentés dans le chapitre précédent, concernant le fractionnement isotopique du Ni au cours de l'altération de roches ultramafiques. Après avoir étudié un profil latéritique complet et mis en avant les différentes zones d'enrichissement en isotopes lourds ou léger du Ni en lien avec la minéralogie et la spéciation, le prochain chapitre s'intéresse à la partie supérieure manquante de ce profil, i.e. le sol, notamment à l'impact des plantes sur le cycle de surface du Ni.

## Annexe IV-1

a) Élément	% massique	b) Élément	% massique	c) Élément	% massique	d) Élément	% massique	e) Élément	% massique	f) Élément	% massique
O	31,2	O	45,1	O	36,0	O	32,2	O	41,1	O	43,7
Mg	0,1	Mg	26,9	Mg	1,5	Mg	3,8	Mg	23,0	Mg	20,6
Al	1,5	Al	0,3	Al	1,1	Al	2,5	Al	0,5	Si	23,3
Si	2,9	Si	21,6	Si	11,8	Si	31,7	Si	23,3	S	0,6
Cr	0,4	Cr	0,2	Cr	0,5	K	0,2	Cr	1,6	Cr	2,1
Mn	0,7	Fe	4,5	Fe	45,9	Cr	0,2	Mn	0,2	Mn	0,4
Fe	60,2	Ni	1,3	Ni	3,1	Fe	26,1	Fe	8,1	Fe	6,2
Ni	3,0					Ni	3,3	Ni	2,2	Ni	3,2

Annexe IV-2

a)	Elément	% atomique	b)	Elément	% atomique	c)	Elément	% atomique	d)	Elément	% atomique	e)	Elément	% atomique
<i>point 1</i>	Mg	22.5	<i>point 1</i>	O	71.4	<i>point 1</i>	O	61.5	<i>point 1</i>	Si	19.7	<i>point 1</i>	O	57.4
	Si	15.4		Si	13.4		Mn	13.1		O	57.3		Mg	11.4
	O	60.3		Fe	6.1		Si	5.7		Mg	16.7		Ca	4.5
	Fe	1.6		Mg	5.3		Mg	11.1		Fe	3.7		Al	5.6
	Ni	0.3		Mn	2.6		Fe	3.8		Al	1.4		Na	1.4
<i>point 2</i>	Si	19.5		Co	0.5		Ni	3.9		Ni	1		Fe	1
	Mg	21.1	Ni	0.6	Co	0.9	Co	0.2	Cr	0.3				
	O	45.9	Si	16.6			Mg	19.5	Mn	0.1				
	Fe	11.9	Mg	23.5			O	61	Ni	0.1				
	Ni	1.6	O	58.1			Si	15.3	Si	16.5				
		Fe	1.4	<i>point 2</i>	Ni	0.4		Fe	2.8	<i>point 2</i>	Mg	20.1		
					Mg	23.6		Al	1.1		O	58.9		
					Si	12.5		Ni	0.4		Fe	3.1		
					O	62.7					Al	0.9		
					Fe	0.8					Cr	0.3		
			<i>point 3</i>	Ni	0.3					Ni	0.3	Si	19.1	
											Mg	12	O	56.2
											Ca	4.8	Ca	4.8
											Al	5.1	Al	5.1
												Na	1.4	
												Fe	0.9	
												Cr	0.3	
												Ni	0.1	

*Chapitre V*  
*Rôle des plantes dans le cycle*  
*biogéochimique du Ni*

## 1. Introduction

Les milieux UB sont caractérisés par des sols pauvres en nutriments, un rapport Ca/Mg faible et des teneurs en métaux comme Ni, Co et Cr élevées (Walker, 1954 ; Whittaker et al., 1954 ; Proctor & Woodell, 1975 ; Jaffré, 1980 ; Rabenhorst et al., 1982 ; Brooks, 1987 ; Baker et al., 1992 ; Garnier et al., 2009). Cela se traduit par la présence d'une flore adaptée à ces conditions édaphiques, pouvant être tolérante, accumulatrice voire hyperaccumulatrice en métaux. Depuis le milieu du siècle dernier, un grand nombre d'études se sont focalisées sur les plantes (hyper)accumulatrices de Ni présentes sur les massifs UB, afin dans un premier temps de comprendre la distribution du Ni dans les plantes et les phénomènes d'accumulation, et dans un second temps d'évaluer leurs capacités pour le phytomining et la phytoremédiation (Minguzzi & Vergnano, 1948 ; Reeves et al., 1996, 1999 ; Puschenreiter et al., 2005 ; Boyd et al., 2008 ; Centofanti et al., 2012 ; Van der Ent & Reeves, 2015). Aujourd'hui, environ 400 plantes hyperaccumulatrices de Ni sont répertoriées (Bani et al., 2007) et les teneurs en Ni peuvent être très importantes, allant jusqu'à 25 % dans le latex de *Pycnanndra acuminara*, arbre de Nouvelle-Calédonie (Jaffré et al., 1976).

Le caractère hyperaccumulateur d'une plante est défini par une teneur en Ni  $\geq 1000$  mg/kg de masse sèche dans les parties aériennes de la plante (feuilles, fleurs), soit 100 à 1000 fois plus que la teneur en Ni des plantes développées sur un sol non ultrabasique (Reeves et al., 2003 ; Van der Ent et al., 2013). Cette accumulation se traduit par une absorption importante du Ni par les racines dans le sol et un transfert du Ni vers les feuilles.

Cette hyperaccumulation joue-t-elle un rôle sur le cycle biogéochimique du Ni en surface ? Les isotopes du Ni peuvent-ils permettre de mieux comprendre ce cycle biologique à travers un fractionnement isotopique du Ni lors du prélèvement par les racines ainsi que pendant leur croissance ? Telles sont les questions qui sous-tendent ce chapitre.

Pour Zn, Cu et Fe, plusieurs études ont déjà montré qu'il existait un fractionnement isotopique pendant le prélèvement par les plantes et leur croissance (Weiss et al., 2005 ; Guelke & Von Blanckenburg, 2007 ; Viers et al., 2007 ; Moynier et al., 2009 ; Kiczka et al., 2010 ; Jouvin et al., 2012 ; Tang et al., 2012 ; Ryan et al., 2013 ; Smolders et al., 2013). Pour ces trois éléments, un enrichissement en isotopes légers dans les parties aériennes est observé lors du prélèvement par les plantes. Dans le cas de Fe et Zn, les racines s'enrichissent en

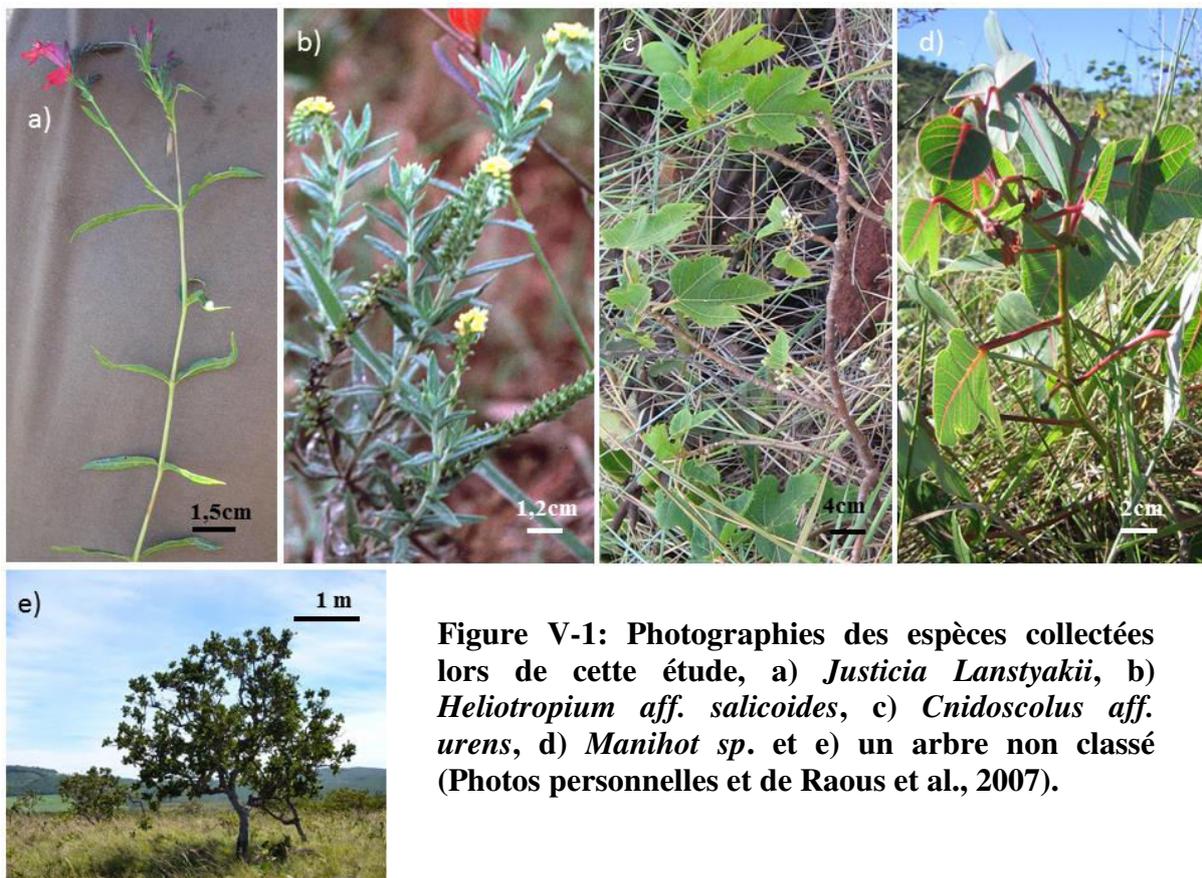
isotopes lourds par rapport à la solution du sol, quand pour le Cu, les racines s'enrichissent en isotopes légers.

A ce jour, les études du cycle biologique utilisant les isotopes du Ni se sont concentrées sur l'activité des bactéries méthanogènes et des plantes tolérantes et hyperaccumulatrices (Cameron et al., 2009 ; Deng et al., 2014 ; Estrade et al., 2015). Cameron et al. (2009) ont montré que la croissance des bactéries méthanogènes s'accompagne d'un enrichissement en isotopes légers du Ni au sein des cellules. Deng et al. (2014) ont montré dans des cultures en hydroponie, que la croissance des plantes hyperaccumulatrices de Ni (*Alyssum murale* et *Noccaea caerulescens*), entraîne un enrichissement en isotopes légers dans les parties aériennes, alors que les plantes tolérantes (*Thlaspi arvense*) présentent un enrichissement en isotopes lourds de la racine jusqu'à la feuille. Récemment, Estrade et al. (2015) ont réalisé des mesures d'isotopes du Ni sur des plantes hyperaccumulatrices et tolérantes en Ni prélevées en contexte ultrabasique sous climat méditerranéen (Albanie). Ils ont montré que le prélèvement du Ni, très efficace chez les plantes hyperaccumulatrices (*Alyssum Markgrafii*, *Alyssum murale* et *Alyssum bertolonii*), ne permettait pas d'observer de fractionnement isotopique et que le prélèvement des racines dans la solution du sol enrichie en isotopes lourds du Ni semblait contrôler la composition isotopique de la plante. Dans le cas des plantes tolérantes (*Euphorbia sp.*), un enrichissement en isotopes légers était observé au cours du transfert des racines jusqu'aux feuilles.

Les objectifs de ce chapitre sont donc

- (1) d'établir un inventaire de la composition isotopique du Ni pour différentes plantes hyperaccumulatrices de Ni et tolérantes des massifs UB de Barro Alto et Niquelândia,
- (2) de déterminer s'il existe un fractionnement isotopique du Ni entre le sol UB et la plante, notamment le Ni biodisponible de la solution,
- (3) d'évaluer le fractionnement isotopique du Ni au sein de la plante, des racines jusqu'aux parties aériennes (feuilles, fleurs),
- (4) de comparer le comportement des plantes hyperaccumulatrices et tolérantes
- (5) d'évaluer l'impact des plantes hyperaccumulatrices sur le cycle du Ni.

Pour cela, des couples de topsols-plantes tolérantes ou hyperaccumulatrices ont été prélevés. Les plantes ont été choisies sur la base des travaux de Reeves et al. (2007) et de l'inventaire réalisé par Raous (2008), répertoriant une trentaine d'espèces de plantes accumulatrices de Ni dans l'état du Goiás au Brésil, principalement à Niquelândia et Barro Alto. Trois espèces de plantes hyperaccumulatrices de Ni ont été prélevées (*Justicia Lanstykii.*, *Heliotropium aff. salicoides*, *Cnidoscolus aff. urens*) ainsi qu'une plante tolérante (*Manihot sp.*) et un arbre non encore identifié (Fig. V-1). Ces spécimens ont été collectés à des endroits différents des massifs UB de Barro Alto et Niquelândia au cours du mois de mai des années 2013 et 2014.



## 2. Résultats et Discussions

### 2.1. Composition élémentaire des sols

Les compositions élémentaires des sols sont rassemblées dans le tableau V-1. Les sols UB développés à Barro Alto et Niquelândia sont statistiquement similaires d'un point de vue élémentaire (test Mann-Whitney,  $p < 0,05$ ) et seront donc considérés comme équivalents. Ils présentent une importante concentration en Mg allant jusqu'à 2,5 wt% et des teneurs plus faibles pour Ca et K, allant respectivement jusqu'à 8 424 mg/kg et 196 mg/kg. Le Fe est l'élément dominant dans ces sols avec une teneur maximale atteignant 52 wt%, et les teneurs en Ni varient de 4 301 à 16 873 mg/kg (Tab. V-1, Fig. V-2). La composition chimique de ces sols UB est en accord avec les autres sols analysés de l'état du Goiás au Brésil, ainsi que des sols UB de Cuba, du Costa Rica et de Nouvelle Calédonie (Reeves et al., 1999, 2007a, 2007b, Becquer et al., 2001).

**Tableau V-1 : Composition élémentaire et isotopique du Ni des sols et des plantes, teneur et isotopie du Ni extrait DTPA. Jus : *Justicia Lanstykii*, Hel : *Heliotropium* aff. *Salicoide*, Cni : *Cnidocolus* aff. *Urens*, Man : *Manihot* sp., \* collectés sur le massif UB de Barro Alto, \*\* collectés sur le massif UB Niquelândia.**

Name	Type	Ca	K	Mg	Na	Fe	Ni	$\delta^{60}\text{Ni}$	$2$ S.D.	Ni DTPA	$\delta^{60}\text{Ni}$	$2$ S.D.
		mg/kg						‰	mg/kg	‰		
Jus1*	Soil	8231	180	20423	392	356000	10700	-0.26	0.09	192	-0.30	0.05
	Roots	1535	1339	2199	162	422	368	-0.47	0.08			
	Stems	3840	11327	2197	224	953	666	-0.44	0.07			
	Leaves	13465	18300	24500	214	2604	1239	-0.25	0.07			
Jus2*	Soil	4599	145	22942	293	509597	14159	-0.17	0.05	124	-0.03	0.07
	Roots	2727	2893	2524	222	524	723	-0.21	0.09			
	Stems	1984	14196	2327	171	533	369	-0.15	0.09			
	Leaves	17999	9766	33434	166	2661	602	0.03	0.07			
Jus3*	Soil	8424	158	24689	411	410590	13719	-0.30	0.06	198	0.59	0.08
	Roots	919	1201	2087	182	663	418	-0.45	0.06			
	Stems	2163	5998	2357	267	1563	691	-0.40	0.05			

## Chapitre V – Rôle des plantes dans le cycle biogéochimique du nickel

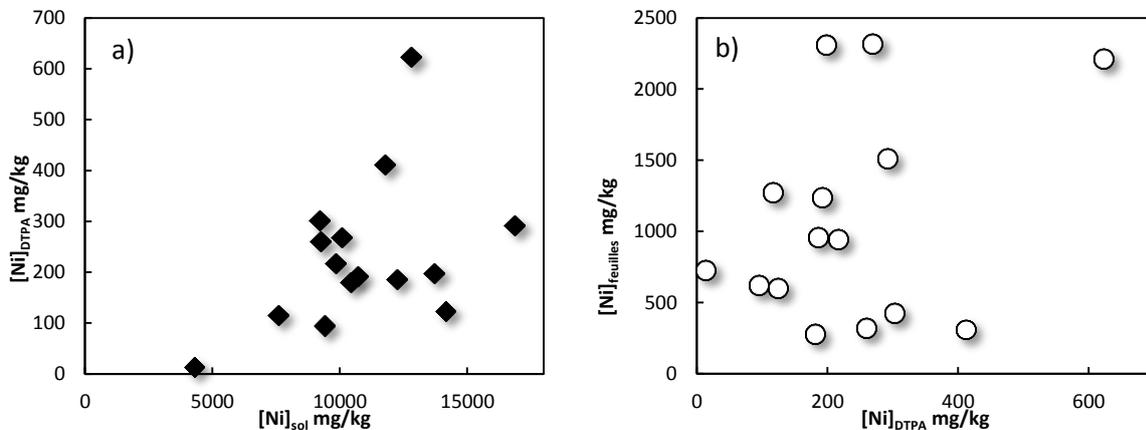
	<b>Leaves</b>	11495	27080	7745	260	1051	2309	-0.16	0.05			
	<b>Soil</b>	4201	125	24923	273	290819	12798	-0.09	0.05	623		
	<b>Roots</b>	1630	4998	4058	430	3760	814	0.03	0.11			
<b>Jus4*</b>	<b>Stems</b>	2149	7988	2675	452	377	505	-0.19	0.05			
	<b>Leaves</b>	13935	10766	27080	441	898	2213	0.16	0.05			
	<b>Flowers</b>	6387	28080	8462	81	3175	276	-0.16	0.08			
	<b>Soil</b>	289	99	4308	40	357324	7589	-0.14	0.05	117	-0.21	0.05
	<b>Roots</b>	3356	1493	4997	182	264	542	0.01	0.07			
<b>Hel1*</b>	<b>Stems</b>	5095	3799	2871	156	214	459	-0.18	0.15			
	<b>Leaves</b>	60561	6872	7425	157	474	1272	-0.02	0.12			
	<b>Flowers</b>	41547	8060	6080	220	210	2668	0.49	0.20			
	<b>Soil</b>	5796	146	16631	321	347163	10430	-0.20	0.13	181	-0.05	0.06
	<b>Roots</b>	2566	4117	4909	244	294	295	-0.01	0.05			
<b>Hel2*</b>	<b>Stems</b>	15494	5600	5031	155	2147	841	-0.26	0.05			
	<b>Leaves</b>	44108	4409	11396	161	1544	2381	0.02	0.05			
	<b>Flowers</b>	35383	1342	9594	126	467	407	-0.25	0.05			
	<b>Soil</b>	4201	125	24923	273	290819	12798	-0.09	0.05	623	-0.20	0.05
	<b>Roots</b>	2744	7343	2612	84	1995	371	-0.12	0.05			
<b>Hel3*</b>	<b>Stems</b>	9798	6595	2953	79	2389	337	-0.13	0.05			
	<b>Leaves</b>	51871	10327	7099	79	1522	800	-0.08	0.05			
	<b>Flowers</b>	57630	10676	6741	80	1034	385	-0.02	0.05			
	<b>Soil</b>	4532	196	20029	193	307363	9848	-0.16	0.05	217	-0.13	0.14
	<b>Stems</b>	12960	7087	3544	75	494	432	-0.36	0.06			
<b>Hel4*</b>	<b>Leaves</b>	55006	11559	11875	90	1446	946	-0.13	0.05			
	<b>Flowers</b>	53990	8629	10518	77	752	455	-0.17	0.05			
	<b>Soil</b>	457	127	14939	36	459661	10074	-0.06	0.05	269	0.05	0.05
	<b>Roots</b>	1728	1771	3113	142	257	1375	0.43	0.06			
<b>Hel5**</b>	<b>Stems</b>	4897	2865	6639	160	399	1626	0.14	0.08			
	<b>Leaves</b>	31968	3296	15445	162	1791	2316	0.02	0.10			
	<b>Flowers</b>	30213	12974	14053	204	464	594	-0.11	0.11			
	<b>Soil</b>	324	116	16470	28	517380	12242	-0.05	0.14	186	-0.03	0.07
	<b>Roots</b>	1518	2170		120	664	118	0.06	0.07			
<b>Hel6**</b>	<b>Stems</b>	6277	2865	4295	152	1153	164	-0.06	0.10			
	<b>Leaves</b>	37795	3229	17980	160	4038	959	0.01	0.07			
	<b>Soil</b>	719	87	24309	43	513204	16873	0.15	0.05	292	0.22	0.12
<b>Cni1*</b>	<b>Roots</b>	2896	6890	4816	154	221	325	0.55	0.07			

## Chapitre V – Rôle des plantes dans le cycle biogéochimique du nickel

	<b>Stems</b>	11725	4419	15069	135	133	429	0.63	0.10			
	<b>Flowers</b>	11842	11106	4892	137	2195	1511	0.47	0.05			
<b>Cni2*</b>	<b>Soil</b>	719	87	24309	43	513204	16873	0.15	0.05	292	0.22	0.12
	<b>Roots</b>	1593	7503	2125	145	136	135	0.52	0.05			
	<b>Stems</b>	2716	5266	6114	136	302	41	0.14	0.05			
	<b>Flowers</b>	11464	9899	8633	152	964	445	0.32	0.09			
<b>Cni3*</b>	<b>Soil</b>	1382	89	24831	/	343511	11775	0.16	0.06	412	0.34	0.06
	<b>Stems</b>	6019	17405	6736	188	77	239	0.32	0.05			
	<b>Leaves</b>	10472	1372	5564	443	467	311	1.21	0.05			
	<b>Soil</b>	4201	125	24923	273	290819	12798	-0.09	0.05	623	-0.20	0.05
<b>Man1*</b>	<b>Roots</b>	3322	3798	4272	125	147	295	0.16	0.06			
	<b>Stems</b>	9791	6816	3337	77	180	338	0.17	0.08			
	<b>Leaves</b>	5560	11625	4085	72	1415	178	0.37	0.11			
	<b>Soil</b>	416	84	16123	30	457404	9392	-0.09	0.05	95	0.13	0.05
<b>Man2**</b>	<b>Roots</b>	396	146	378	155	123	45	0.23	0.05			
	<b>Stems</b>	2327	4716	1828	141	3	119	0.01	0.10			
	<b>Leaves</b>	9421	7386	5029	168	356	625	0.41	0.06			
	<b>Flowers</b>	7406	12072	3469	116	18	51	0.00	0.09			
<b>Man3**</b>	<b>Soil</b>	719	87	24309	43	513204	16873	0.15	0.05	292	0.22	0.12
	<b>Stems</b>	13689	2622	0	154	45	148	0.45	0.08			
	<b>Leaves</b>	8158	4023	7902	129	406	96	0.92	0.06			
	<b>Flowers</b>	18136	6689	8195	146	23	33	0.23	0.05			
<b>Man4**</b>	<b>Soil</b>	709	109	22749	/	364841	9207	-0.07	0.05	302		
	<b>Roots</b>	2663	7465	2402	386	304	199	0.04	0.05			
	<b>Stems</b>	6304	11954	2286	457	75	187	0.12	0.05			
	<b>Leaves</b>	7748	10471	5056	199	933	425	0.53	0.05			
<b>Arbre1*</b>	<b>Soil</b>	63	132	1471	19	390295	4301	0.10	0.05	14	-0.08	0.08
	<b>Trunks</b>	1936	642	413	144	59	45	-0.19	0.06			
	<b>Branch</b>	882	1153	1268	157	89	41	-0.10	0.13			
	<b>Leaves</b>	3980	3203	3255	159	164	727	0.13	0.09			
<b>Arbre2*</b>	<b>Soil</b>	2757	196	14548	231	314509	9235	-0.09	0.08	260	-0.13	0.13
	<b>Trunks</b>	1833	1862	194	228	14	33	-0.18	0.14			
	<b>Branch</b>	488	3973	493	146	30	71	-0.25	0.07			
	<b>Leaves</b>	5318	4556	3101	207	445	320	-0.01	0.12			

Le Ni extrait au DTPA dans les sols, assimilé au Ni biodisponible, possède une teneur moyenne de  $232 \pm 145$  mg/kg, et présente donc une variabilité importante avec des proportions en Ni comprises entre 0,3 et 4,9 % du Ni total dans les sols (n=15, Tab. V-1). La relation entre le Ni extrait au DTPA et le Ni total du sol est faible comme l'indique le coefficient de régression linéaire inférieur à 20% de la représentation graphique (Fig. V-2a). On peut cependant noter que pour le sol ayant la concentration en Ni la plus faible (4 301 mg/kg) correspond à celui ayant la teneur en Ni dans la solution de DTPA la plus basse avec 14 mg/kg.

Le DTPA a déjà montré son efficacité pour déterminer la fraction de Ni biodisponible pour les plantes (L'Huillier & Edighoffer, 1996 ; Echevarria et al., 1998, 2006), mais ne semble pas toujours représenter le pôle entier du Ni biodisponible pour les plantes après 2h d'extraction (Echevarria et al., 2006). La non corrélation entre la teneur en Ni des sols et celle présente dans la solution DTPA peut donc dépendre de cet aspect analytique, ainsi qu'aux conditions édaphiques du sol contrôlant la biodisponibilité du Ni (Brown et al., 1999 ; Cances et al., 2002).



**Figure V-2 : a) Teneurs en Ni extrait par le DTPA en fonction de la teneur en Ni dans les sols, b) teneurs en Ni dans les feuilles des plantes en fonction de la fraction extraite de Ni au DTPA. Les cinq types de plantes sont représentés ainsi que tous les spécimens.**

## 2.2. Composition élémentaire des plantes

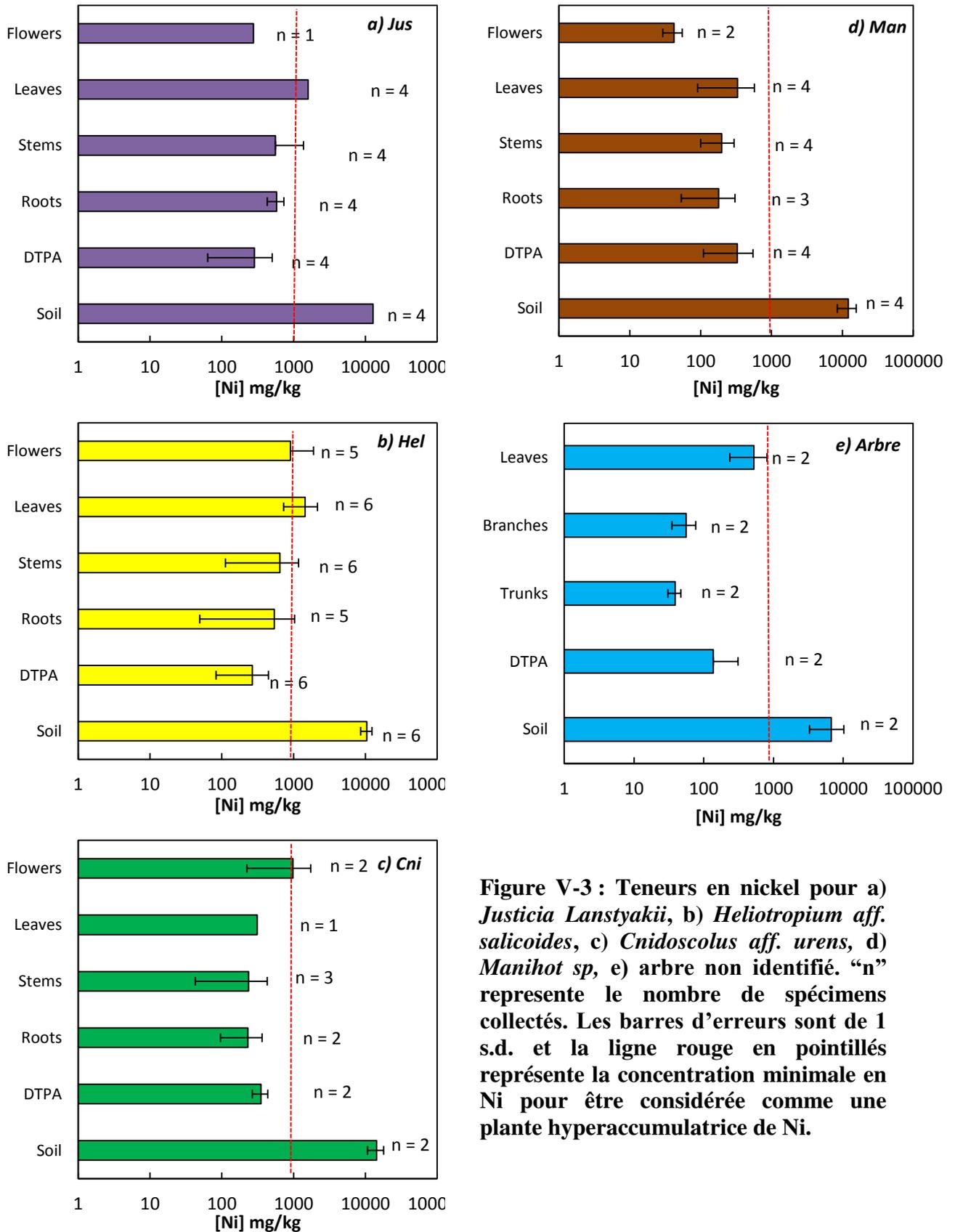
La composition élémentaire des différentes plantes et des différents compartiments (racines, tiges, feuilles, fleurs et/ou fruits) est présentée dans le tableau V-1. Pour toutes les

plantes, les parties aériennes sont enrichies en Ca, K, Mg, Fe et Ni, en raison du transfert des éléments nutritifs et oligo-éléments vers les parties aériennes. La variabilité des teneurs en Ni retrouvée dans les feuilles des plantes n'est pas en lien avec la fraction de Ni extraite au DTPA (Fig. V-2b).

La figure V-3 montre l'évolution des teneurs en Ni du sol vers les parties aériennes de la plante, avec des teneurs dépassant 1000 mg/kg dans les feuilles pour les trois plantes hyperaccumulatrices : (1) *Justicia Lanstykii* ( $1\ 595 \pm 817$  mg/kg ( $n = 4$ )), (2) *Heliotropium aff. salicoides* ( $1\ 446 \pm 716$  mg/kg ( $n = 6$ )) et (3) dans les fleurs pour *Cnidocolus aff. urens* ( $978 \pm 754$  mg/kg ( $n = 2$ )). Le transfert de Ni se fait de la racine jusqu'à la feuille où celui-ci est accumulé pour *Justicia Lanstykii* et *Heliotropium aff. salicoides*. Dans le cas de *Cnidocolus aff. urens*, l'accumulation du Ni semble exister au niveau de la fleur. Pour ces trois espèces de plantes hyperaccumulatrices, la concentration en Ni dans les parties aériennes est systématiquement plus forte que celle dans la solution de DTPA, montrant un effet d'accumulation dans les feuilles et les fleurs pendant la croissance de la plante (Fig. V-3).

Dans les plantes tolérantes, les feuilles ont des teneurs en Ni de  $331 \pm 241$  mg/kg pour *Manihot sp* et de  $524 \pm 287$  mg/kg pour l'arbre non identifié. A partir des mêmes conditions édaphiques, la même teneur en Ni dans les sols et dans la solution DTPA que les plantes hyperaccumulatrices (excepté pour un couple sol plante de l'arbre non identifié), ces plantes tolérantes présentent 4 à 5 fois moins de Ni dans leurs feuilles que les plantes hyperaccumulatrices de Ni. Dans le cas du *Manihot sp.*, la teneur en Ni mesurée dans les feuilles est inférieure à celle de la fraction de Ni biodisponible dans le sol extraite au DTPA (Fig. V-3).

Dans la littérature, les plantes se développant sur un sol non contaminé et non UB présentent des teneurs en Ni allant de 0,05 à 5 mg/kg (Welch, 1981). Les plantes hyperaccumulatrices et tolérantes possèdent respectivement jusqu'à plus de 300 fois et 100 fois la concentration maximale des plantes non hyperaccumulatrices et développées sur sols non UB.



**Figure V-3 :** Teneurs en nickel pour a) *Justicia Lanstyakii*, b) *Heliotropium aff. salicoides*, c) *Cnidoscolus aff. urens*, d) *Manihot sp*, e) arbre non identifié. “n” représente le nombre de spécimens collectés. Les barres d’erreurs sont de 1 s.d. et la ligne rouge en pointillés représente la concentration minimale en Ni pour être considérée comme une plante hyperaccumulatrice de Ni.

Les barres d'erreurs reportées sur la figure V-3 montrent une grande diversité dans la composition chimique des différents spécimens d'une même espèce. Reeves et al. (2007) ont également montré cette forte variabilité de la teneur en Ni dans les plantes poussant sur les sites UB de Barro Alto et Niquelândia, avec des teneurs en Ni dans les parties aériennes variant de 274 à 2 690 mg/kg pour *Justicia Lanstykii*, de 96 à 2 015 mg/kg pour *Heliotropium aff. salicoides* et de 156 à 1 019 mg/kg pour *Cnidocolus aff. urens*.

Les raisons de cette importante variabilité ne sont pas connues, mais cela pourrait être lié aux différentes conditions de sols, à la spéciation et la quantité de Ni biodisponible dans le sol, ainsi qu'à des différences physiologiques internes de la plante d'un point de vue génétique sur l'individu ou sur la population (Reeves et al., 2007). Comme décrit précédemment, les sols collectés à Niquelândia et Barro Alto sont statistiquement similaires d'un point de vue élémentaire et présentent des pH variant de 6,0 à 6,8. Les échantillons de topsols collectés à différents endroits peuvent présenter des différences au niveau de la texture, la structure, la porosité et la teneur en eau. De plus, Centofanti et al. (2012) ont montré dans des conditions contrôlées que le prélèvement du Ni par *Alyssum corsicum* (hyperaccumulatrice de Ni) est relié à la solubilité des espèces minérales présentes dans le sol. Ces facteurs doivent être pris en compte pour expliquer cette variabilité spatiale de la teneur élémentaire dans les plantes, ainsi que des différences génétiques et des stades de croissance différents entre les spécimens. Il n'est également pas certain que les plantes prélèvent les éléments dans le topsol, mais bien plus en profondeur. Ce n'est donc pas étonnant de ne pas observer de relation forte entre le topsol et la plante.

### **2.3. Composition isotopique des sols et de la fraction DTPA associée**

Les valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  des topsols UB de Barro Alto et Niquelândia correspondant aux plantes étudiées varient entre  $-0,30 \pm 0,06 \text{ ‰}$  et  $0,15 \pm 0,05 \text{ ‰}$ . Cette signature isotopique est cohérente avec celle des autres sols UB étudiés par Estrade et al. (2015) en Albanie sous climat méditerranéen (de  $-0,33 \text{ ‰}$  à  $0,38 \text{ ‰}$ ) et Ratié et al. (2015) sur le même site UB de Barro Alto (de  $-0,19 \text{ ‰}$  à  $-0,02 \text{ ‰}$ ). Cependant, les teneurs en Ni des sols UB étudiés (4,3 - 16,9 g/kg) sont comme attendus nettement supérieures à celles des sols UB étudiés par Estrade et al. (2015) (1,41 - 3,75 g/kg) développés sous climat méditerranéen. Ces résultats

indiquent que la signature isotopique des sols UB sous climat tropical et méditerranéen ne semble pas dépendre de la teneur en Ni, mais plus des processus pédologiques.

Le  $\delta^{60}\text{Ni}$  des fractions extraites au DTPA présente une large variabilité (de  $-0,30 \pm 0,05 \text{ ‰}$  à  $0,59 \pm 0,08 \text{ ‰}$ ). Une légère tendance à un enrichissement en isotope lourds du Ni dans la solution DTPA par rapport au sol est observée (Fig. V-4). Ces résultats sont dans la tendance des travaux d'Estrade et al. (2015), qui ont montré que la composition isotopique de la fraction DTPA était systématiquement plus lourde que celle du sol.

L'extraction non complète du Ni biodisponible dans la solution DTPA comme discuté précédemment, peut induire un biais sur la mesure isotopique de ce pôle, dépendant du rendement de l'extraction et de la gamme de fractionnement isotopique durant la réaction (Estrade et al., 2015). Cette variabilité importante sur le  $\delta^{60}\text{Ni}$  rend donc compliqué d'affirmer que la composition isotopique de l'extraction au DTPA représente la signature isotopique du pôle de Ni biodisponible pour les plantes, sachant que le Ni prélevé provient probablement d'un horizon plus en profondeur. Cependant, il n'est pas exclu que cette variabilité soit naturelle et liée aux propriétés du sol comme discuté ci-dessus. Afin de s'affranchir de ce biais expérimental, le prélèvement des eaux du sol à l'aide de bougies poreuses serait une bonne alternative et permettrait de réellement définir la fraction de Ni biodisponible dans ces sols UB.

## 2.4. Les isotopes du Ni dans les plantes hyperaccumulatrices et tolérantes

Les valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  de chaque plante et de ses différents compartiments sont rassemblées dans le tableau V-1. Dans la figure V-4, l'évolution de la signature isotopique du Ni du sol jusqu'aux parties aériennes est représentée pour chaque type de plante.

Dans le cas de *Justicia lanstyakii*, les valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  dans les racines varient de  $-0,47 \pm 0,08$  à  $0,03 \pm 0,11 \text{ ‰}$  (n=4), soit une gamme isotopique plus légère que le Ni-DTPA des sols correspondant ( $-0,30 \pm 0,05$  à  $0,59 \pm 0,08 \text{ ‰}$ ). Les tiges présentent des valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  allant de  $-0,44 \pm 0,07$  à  $-0,15 \pm 0,09 \text{ ‰}$  (n=4), quand les feuilles présentent une gamme de valeur plus enrichie en isotopes lourds allant de  $-0,25 \pm 0,07$  à  $0,16 \pm 0,05 \text{ ‰}$  (n=4). Les

fleurs prélevées pour un seul spécimen possèdent une valeur de  $\delta^{60}\text{Ni}$  de  $-0,16 \pm 0,08 \text{ ‰}$ , soit dans la gamme des signatures isotopiques des tiges et des feuilles.

Les spécimens de *Justicia lanstyakii* ont tendance à présenter des feuilles plus riches en isotopes lourds que les tiges ( $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{stems-leaves}} = -0,24 \pm 0,16 \text{ ‰}$ ), et les fleurs semblent également plus lourdes ( $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{stems-flowers}} = -0,14 \pm 0,11 \text{ ‰}$ ), mais ce dernier résultat est à prendre avec précaution puisqu'un seul échantillon de fleurs a pu être récolté. On ne constate pas de fractionnement isotopique entre les racines et les tiges ( $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{roots-stems}} = 0,02 \pm 0,19 \text{ ‰}$ ) (Tab. V-2).

Pour *Heliotropium aff. salicoides*, les valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  dans les racines varient de  $-0,12 \pm 0,05$  à  $0,43 \pm 0,06 \text{ ‰}$  (n=5), soit une composition isotopique plus lourde que le Ni-DTPA des sols correspondant ( $-0,21 \pm 0,05$  à  $0,05 \pm 0,05 \text{ ‰}$ ). Les tiges présentent des valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  allant de  $-0,36 \pm 0,06 \text{ ‰}$  à  $0,14 \pm 0,08 \text{ ‰}$  (n=6), quand les feuilles présentent une gamme de valeur de  $\delta^{60}\text{Ni}$  plus petite allant de  $-0,13 \pm 0,05 \text{ ‰}$  à  $0,02 \pm 0,10 \text{ ‰}$  (n=6). Les fleurs prélevées présentent une variabilité très importante dans leur composition isotopique avec des valeurs allant de  $-0,25 \pm 0,05 \text{ ‰}$  à  $0,49 \pm 0,20$  (n=5).

Les tiges semblent plus riches en isotopes légers par rapport aux racines ( $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{roots-stems}} = 0,17 \pm 0,19 \text{ ‰}$ ), alors qu'un enrichissement en isotopes lourds vers les feuilles à partir de la tige semble exister ( $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{stems-leaves}} = -0,07 \pm 0,12 \text{ ‰}$ ) pour *Heliotropium aff. salicoide* (Tab. V-2).

Les spécimens collectés de *Cnidoscolus aff. urens* ont montré que leurs racines présentaient des valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  de  $0,55 \pm 0,07 \text{ ‰}$  (n=2), enrichies en isotopes lourds par rapport au Ni-DTPA des sols correspondant ( $0,22 \pm 0,12 \text{ ‰}$  à  $0,34 \pm 0,06 \text{ ‰}$ ). Les tiges possèdent une gamme de valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  variant de  $0,14 \pm 0,05 \text{ ‰}$  à  $0,63 \pm 0,10 \text{ ‰}$  (n=3), quand le seul échantillon de feuilles de *Cnidoscolus aff. urens* présente une signature isotopique plus lourde que les tiges avec une valeur de  $1,21 \pm 0,05 \text{ ‰}$ . Les valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  des fleurs varient entre  $0,32 \pm 0,09 \text{ ‰}$  et  $0,47 \pm 0,05 \text{ ‰}$ .

Pour les spécimens de *Cnidoscolus aff. urens*, on observe un enrichissement des tiges en isotopes légers par rapport aux racines ( $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{roots-stems}} = 0,17 \pm 0,14 \text{ ‰}$ ), ainsi qu'un enrichissement en isotopes lourds vers les feuilles à partir de la tige ( $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{stems-leaves}} = -0,85 \pm 0,25$ ). Ici aussi, ce résultat est à prendre avec précaution puisqu'un seul échantillon de feuilles a pu être collecté.

Chapitre V – Rôle des plantes dans le cycle biogéochimique du nickel

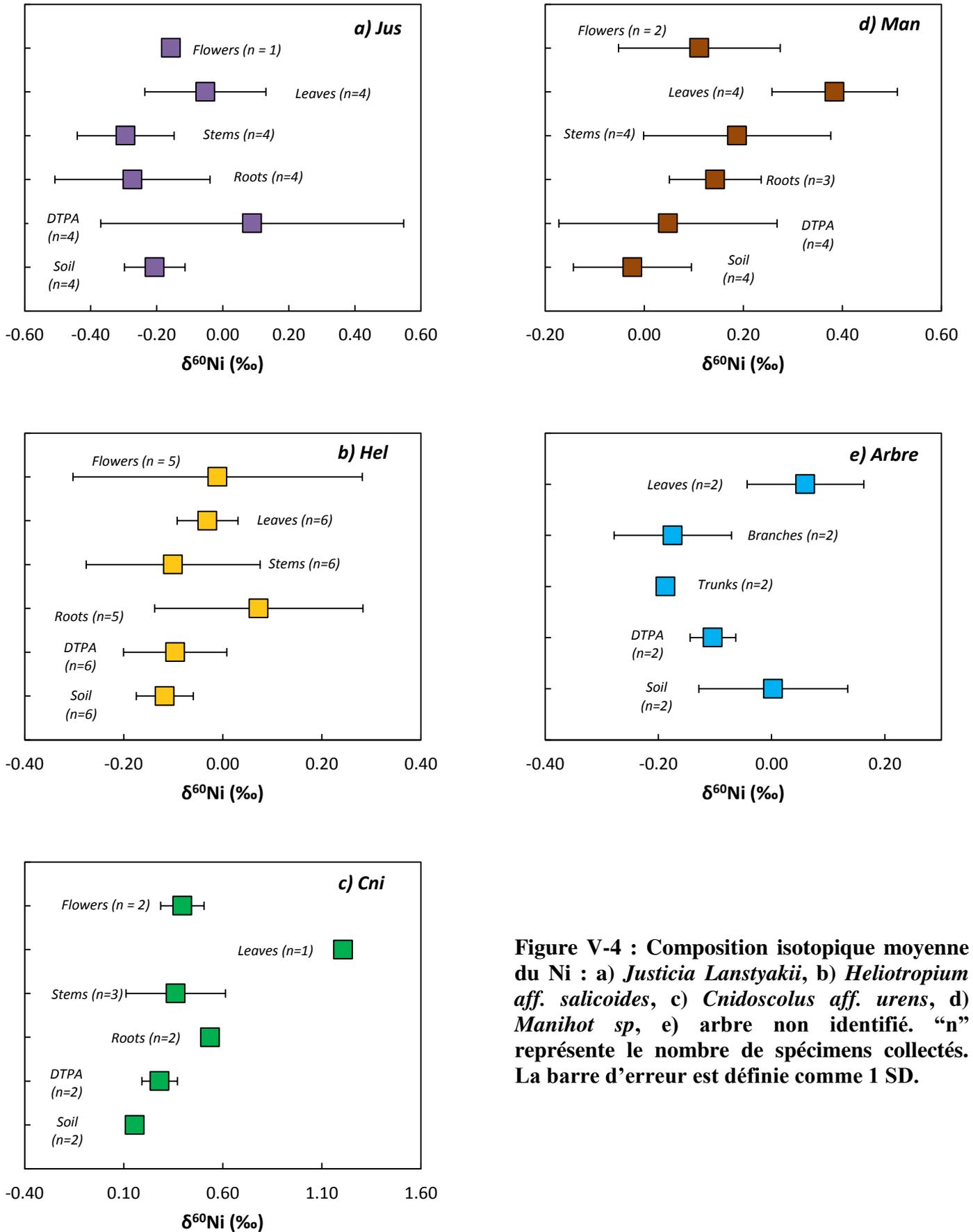


Figure V-4 : Composition isotopique moyenne du Ni : a) *Justicia Lanstykii*, b) *Heliotropium aff. salicoides*, c) *Cnidocolus aff. urens*, d) *Manihot sp.*, e) arbre non identifié. “n” représente le nombre de spécimens collectés. La barre d’erreur est définie comme 1 SD.

## Chapitre V – Rôle des plantes dans le cycle biogéochimique du nickel

Dans le cas de *Manihot sp.*, les valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  pour les racines varient de  $0,04 \pm 0,05$  ‰ à  $0,23 \pm 0,05$  ‰ (n=3). Les tiges possèdent une gamme de valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  variant de  $0,01 \pm 0,10$  ‰ à  $0,45 \pm 0,08$  ‰ (n=4), quand les feuilles possèdent une gamme de valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  plus lourde, de  $0,37 \pm 0,11$  ‰ à  $0,92 \pm 0,06$  ‰ (n=4). Les fleurs présentent des valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  de  $0,00 \pm 0,09$  ‰ et  $0,23 \pm 0,05$  ‰. Les spécimens collectés de *Manihot sp.*, montrent une tendance générale à l'enrichissement en isotopes lourds de la racine à la feuille ( $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{roots-leaves}} = -0,24 \pm 0,11$ ).

Pour l'arbre non identifié, les signatures isotopiques du Ni ont été mesurées pour le tronc, les branches et les feuilles de deux spécimens. Les valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  des troncs sont de  $-0,19 \pm 0,06$  ‰ et  $-0,18 \pm 0,14$  ‰, pour les branches,  $-0,10 \pm 0,13$  ‰ et  $-0,25 \pm 0,07$  ‰ et pour les feuilles,  $0,13 \pm 0,09$  ‰ et  $-0,01 \pm 0,12$  ‰. L'arbre non identifié montre donc un enrichissement en isotopes lourds du tronc/branche vers les feuilles ( $\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{stems-leaves}} = -0,23 \pm 0,05$ ).

**Tableau V-2 :  $\Delta^{60}\text{Ni}$  (‰) calculé à partir de la moyenne des  $\delta^{60}\text{Ni}$  pour chaque compartiment de chaque espèce. Jus : *Justicia Lanstykii*, Hel: *Heliotropium aff. salicoide*, Cni: *Cnidoscopus aff. urens*, Man: *Manihot sp.*, Arbre : Arbre non identifié pour lequel la tige a été remplacée par la branche pour les calculs de  $\Delta^{60}\text{Ni}$ . Les moyennes d'écart type sont calculées selon la formule :  $\frac{1}{n} \sum 2\sigma$ .**

Plant	$\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{roots-flowers}}$		$\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{roots-leaves}}$		$\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{roots-stems}}$		$\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{stems-leaves}}$		$\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{stems-flowers}}$		$\Delta^{60}\text{Ni}_{\text{soil-leaves}}$	
Jus	-0.12	± 0.16	-0.22	± 0.21	0.02	± 0.19	-0.24	± 0.16	-0.14	± 0.11	-0.15	± 0.14
Hel	0.08	± 0.25	0.10	± 0.14	0.17	± 0.19	-0.07	± 0.12	-0.09	± 0.23	-0.09	± 0.06
Cni	0.14	± 0.07	-0.67	± 0.02	0.17	± 0.14	-0.85	± 0.25	-0.03	± 0.18	-1.05	± 0.03
Man	0.04	± 0.13	-0.24	± 0.11	-0.04	± 0.14	-0.20	± 0.16	0.08	± 0.18	-0.41	± 0.12
Arbre	/	/	/	/	/	/	-0.23	± 0.05	/	/	-0.06	± 0.12

Pour les plantes hyperaccumulatrices, il est très difficile d'identifier formellement un fractionnement isotopique durant la croissance de la plante, par la faible amplitude de valeurs isotopiques et la forte variabilité entre les spécimens (Fig. V-4). Cependant d'un point de vue global, les tendances observées pour les plantes hyperaccumulatrices de Ni de cette étude montrent que (1) les tiges sont plus enrichies en isotopes légers que les racines ( $0,02 \pm 0,19$  ‰

$\langle \Delta^{60}\text{Ni}_{\text{roots-stems}} \rangle < 0,17 \pm 0,14 \text{ ‰}$  (Tab. V-2), ainsi que (2) les feuilles sont plus enrichies en isotopes lourds que les tiges ( $-0,85 \pm 0,25 \text{ ‰}$   $\langle \Delta^{60}\text{Ni}_{\text{stems-leaves}} \rangle < -0,07 \pm 0,12 \text{ ‰}$ ).

Estrade et al. (2015) ont montré que des plantes hyperaccumulatrices de Ni collectées en contexte UB (*Alyssum murale* et *A. bertolonii*) ne présentaient pas de tendance isotopique dans les différents compartiments de la plante. Les grandes quantités de Ni transférées dans la plante annulent ou masquent un éventuel fractionnement isotopique (Estrade et al., 2015). Ces résultats, concernant des plantes hyperaccumulatrices prélevées *in situ* dans un contexte UB en Albanie, sont opposés à ceux obtenus pour des plantes hyperaccumulatrices cultivées en hydroponie, i.e. dans des conditions contrôlées, montrant un enrichissement en isotopes légers dans les parties aériennes (Deng et al., 2014).

Pour les plantes tolérantes de cette étude, la tendance à l'enrichissement en isotopes lourds dans les parties aériennes est en contradiction avec les résultats sur une autre plante tolérante (*Euphorbia spinosa*) montrant un enrichissement en isotopes légers des racines vers les feuilles (Estrade et al., 2015). Toutefois, Deng et al. (2014) ont montré que les parties aériennes *Thlaspi arvense*, une autre plante tolérante étaient enrichies en isotopes lourds, ce qui est en accord avec nos résultats.

## 2.5. Implications sur le cycle biogéochimique du Ni

Plusieurs études ont montré que le mécanisme de solubilisation et d'accumulation de métaux dans les plantes n'engendrait pas d'acidification des sols (Bernal et al., 1994 ; McGrath et al., 1997 ; Zhao et al., 2001). Cependant, il est évident que les plantes sécrètent des acides organiques ou acides aminés destinés à la chélation d'éléments métalliques (Briat & Lebrun, 1999 ; Puschenreiter et al., 2003 ; Wenzel et al., 2003). Cet apport peut engendrer une modification des conditions édaphiques du sol et peut augmenter la fraction de Ni biodisponible modifiant potentiellement sa signature isotopique et ainsi son cycle biogéochimique en surface.

Les feuilles sont les compartiments des plantes où les teneurs en Ni sont les plus importantes. Dans la savane brésilienne, les feuilles sont les principaux constituants de la litière. L'enrichissement en isotopes lourds du Ni des feuilles par rapport aux sols ( $-1,05 \pm 0,03 \text{ ‰}$   $\langle \Delta^{60}\text{Ni}_{\text{soil-leaves}} \rangle < -0,06 \pm 0,12 \text{ ‰}$ , Tab. V-2) semble indiquer que la restitution et la

décomposition de cette matière organique au niveau du sol s'accompagnera d'un apport en isotopes lourds du Ni dans le sol.

Le Ni libéré au cours de la décomposition de la litière peut ensuite être sorbé et/ou incorporé sur/dans des phases minérales ou organiques, mais aussi prélevé par les plantes ou les micro-organismes du sol. Dans l'hypothèse où le Ni fixé à la matière organique dans le sol UB est plus facilement soluble que le Ni fixé aux oxydes de Fe, la signature isotopique lourde mesurée dans les parties aériennes des plantes peut donc être en lien avec la signature isotopique lourde de la solution de DTPA. Le Ni contenu dans la solution de DTPA serait en provenance du Ni initialement complexé avec la matière organique, induisant un cycle rapide des isotopes lourds du Ni en surface.

Ce Ni libéré par la décomposition de la litière peut également être lixivié au sein la colonne de sol ou du profil d'altération pour être sorbé plus en profondeur, ou encore être évacué vers les eaux de surface ou souterraines. Cette perte progressive du Ni lourd depuis les horizons de surface peut expliquer la composition isotopique du Ni des sols relativement légère (Estrade et al., 2015 ; Ratié et al., 2015), la signature isotopique plus lourde dans les zones d'enrichissement en Ni (Ratié et al., 2015 et chapitre IV), et est en accord avec la composition isotopique du Ni relativement lourde dans les rivières et les océans (Cameron & Vance, 2014).

### 3. Conclusions

Des plantes hyperaccumulatrices (*Justicia lanstykii*, *Heliotropium af. Salicoide*, *Cnidocolus af. urens*) et des plantes tolérantes (*Manihot sp.*, et un arbre non identifié) ont été collectées sur deux sites UB dans l'état du Goiás au Brésil, avec le topsol associé.

Les topsols UB collectés sur le site de Barro Alto et de Niquelândia, ont montré qu'ils étaient similaires d'un point de vue élémentaire et isotopique. Afin d'estimer la biodisponibilité du Ni pour les plantes dans les topsols, la fraction de Ni biodisponible a été extraite au DTPA. Les résultats ont montré qu'il existait une grande variabilité dans les teneurs en Ni ainsi que dans leur signature isotopique. Cependant, une légère tendance à

l'enrichissement en isotopes lourds du Ni dans cette fraction DTPA a été observée pour l'ensemble des topsols.

Pour les plantes accumulatrices de Ni, il est difficile de discerner un fractionnement isotopique évident du Ni, cependant on observe deux tendances. Les tiges sont plus enrichies en isotopes légers que les racines, quand les feuilles sont plus enrichies en isotopes lourds par rapport aux tiges. Pour les plantes tolérantes, on observe une tendance générale à un enrichissement en isotopes lourds du Ni dans les parties aériennes. Il existe donc un fractionnement isotopique lié à la croissance de la plante et aux transferts de Ni dans l'organisme, que la plante soit hyperaccumulatrice de Ni ou tolérante.

La composition isotopique plus lourde dans les feuilles de toutes les plantes par rapport au topsol peut-elle jouer un rôle dans le cycle du Ni à l'échelle d'un profil latérique, par l'apport de Ni lié à la matière organique ? Pour cela, il serait intéressant de pouvoir estimer le réservoir de Ni dans la biosphère des zones ultrabasiques pour mesurer réellement l'impact de l'activité biologique en surface sur le cycle global du Ni. De plus, la tolérance des plantes hyperaccumulatrices semble principalement liée à la complexation du Ni avec des acides organiques, malique et citrique (Homer et al., 1991 ; Montargès-Pelletier et al., 2008), voire à l'histidine (Clemens, 2001). Il est donc nécessaire d'évaluer le fractionnement isotopique du Ni par les complexes organiques, ainsi que la stabilité de ces complexes pour comprendre le cycle du Ni dans les plantes.

Pour aller plus loin dans la compréhension des processus de fractionnement au sein de la plante, il serait pertinent de travailler avec les masses et les plantes totales, un plus grand nombre de spécimens, ainsi qu'à des stades de croissances différents. Il est vrai que le travail en conditions contrôlées permet de mieux caractériser l'environnement de la plante, tant les paramètres sont nombreux.

Les sites UB sont soumis à des activités anthropiques (extraction minière et métallurgie) importantes entraînant des impacts sur l'environnement. Le cycle naturel du Ni est-il impacté par ces activités anthropiques ? Les isotopes du Ni sont-ils un outil intéressant pour tracer d'éventuelle contamination ? Le chapitre suivant tente de répondre à ces

## Chapitre V – Rôle des plantes dans le cycle biogéochimique du nickel

questionnements pour le cas des usines pyrométallurgiques de Barro Alto et Niquelândia. Les résultats ont été publiés dans *Applied Geochemistry*.

## *Chapitre VI*

# *Rôle et apport des activités anthropiques sur le cycle global du nickel*

## **Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and refining: implications for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils**

**G. Ratié<sup>a,b,\*</sup>, C. Quantin<sup>a</sup>, D. Jouvin<sup>a</sup>, D. Calmels<sup>a</sup>, V. Ettler<sup>c</sup>, Y. Sivry<sup>d</sup>, L. Cruz  
Vieira<sup>b</sup>, E. Ponzevera<sup>e</sup>, J. Garnier<sup>b</sup>.**

<sup>a</sup> UMR 8148 GEOPS, Université Paris Sud - CNRS, 91405 Cedex, France

<sup>b</sup> UnB, IG/GMP-ICC Centro, Campus Universitario Darcy Ribeiro, 70910-970, Brasilia-DF, Brazil / Laboratoire Mixte International, LMI OCE « Observatoire des changements Environnementaux », Institut de Recherche pour le Développement / University of Brasilia, Campus Darcy Ribeiro, Brasilia, Brazil

<sup>c</sup> Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Charles University in Prague, Albertov 6, 12843 Prague 2, Czech Republic

<sup>d</sup> Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne Paris Cité, Univ. Paris Diderot, UMR 7154 CNRS, F-75005 Paris, France

<sup>e</sup> IFREMER, Centre de Brest, Unité Géosciences Marines, 29280, Plouzané, France

\*Corresponding author. E-mail: [gildas.ratie@gmail.com](mailto:gildas.ratie@gmail.com)

Keywords: Nickel, isotope, smelting, refining, source, soil.

## Abstract

Nickel isotope ratios were measured in ores, fly ash, slags and FeNi samples from two metallurgical plants located in the Goiás State, Brazil (Barro Alto, Niquelândia). This allowed investigating the mass-dependent fractionation of Ni isotopes during the Ni-laterite ore smelting and refining. Feeding material exhibits a large range of  $\delta^{60}\text{Ni}$  values (from  $0.02 \pm 0.10 \text{ ‰}$  to  $0.20 \pm 0.05 \text{ ‰}$ ,  $n=7$ ), explained by the diversity of Ni-bearing phases, and the average of  $\delta^{60}\text{Ni}_{\text{feeding materials}}$  was found equal to  $0.08 \pm 0.08\text{‰}$  (2SD,  $n=7$ ). Both  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of fly ash ( $\delta^{60}\text{Ni} = 0.07 \pm 0.07\text{‰}$ ,  $n=10$ ) and final FeNi produced ( $0.05 \pm 0.02 \text{ ‰}$ ,  $n=2$ ) were not significantly different from the feeding materials ones. These values were found to be consistent with the very high production yield of the factories. However, smelting slags present the heaviest  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of all the smelter samples, with  $\delta^{60}\text{Ni}$  ranging from  $0.11 \pm 0.05 \text{ ‰}$  to  $0.27 \pm 0.05 \text{ ‰}$  ( $n=8$ ). Soils were also collected near and far from the Niquelândia metallurgical plant, to evaluate the potential of Ni isotopes for tracing the natural vs anthropogenic Ni in soils. The Ni isotopic composition of the non-impacted topsoils developed on ultramafic rocks ranges from  $-0.26 \pm 0.09 \text{ ‰}$  to  $-0.04 \pm 0.05 \text{ ‰}$  ( $n=20$ ). On the contrary, the Ni isotopic composition of the non-ultramafic topsoils, collected close to the plant, exhibit a large variation of  $\delta^{60}\text{Ni}$ , ranging from  $-0.19 \pm 0.13 \text{ ‰}$  up to  $0.10 \pm 0.05 \text{ ‰}$  ( $n=4$ ). This slight but significant enrichment in heavy isotopes highlight the potential impact of smelting activity in the surrounding area, as well as the potential of Ni isotopes for discerning anthropogenic samples (heavier  $\delta^{60}\text{Ni}$  values) from natural ones (lighter  $\delta^{60}\text{Ni}$  values). However, given the global range of published  $\delta^{60}\text{Ni}$  values (from  $-1.03$  to  $2.5 \text{ ‰}$ ) and more particularly those associated to natural weathering of ultramafic rocks (from  $-0.61$  to  $0.32\text{‰}$ ), the use of Ni isotopes for tracing environmental contamination from smelters will remain challenging.

## 1. Introduction

Nickel is an important metal in modern infrastructure and technology, with major uses in the production of stainless steel (60% of the global primary Ni consumption, Nickel Institute, 2013) and alloys and other application such as electroplating or production of rechargeable batteries (Mudd, 2010). It is therefore of major economic importance. The

worldwide increasing demand of metals for economic purpose induces intense mining that may lead to anthropogenic forcing on the environment. The world nickel production increased from 1,400,000 t to 2,400,000 t over the last ten years (USGS, 2015). For instance, the Chinese stainless steel industry was the main consumer of primary Ni in 2011 (521,000 t of primary Ni), increasing its Ni demand by 22% in one year (USGS, 2011). Economic Ni resources are found either in magmatic sulfide deposits, where the principal ore mineral is pentlandite ((FeNi)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) (Naldrett et al., 1979; Hoatson et al., 2006), or in laterite-type ores deposits where the main ore minerals are nickeliferous limonite and garnierite (hydrated Mg-Ni phyllosilicates, e.g. (Mg,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) (Dalvi et al., 2004; Butt & Cluzel, 2013). Currently, about 1/3 of the primary Ni is produced by smelting of lateritic ores, which represent 60-70% of the terrestrial reserves, and is used at 90% for ferronickel (FeNi) and 10% for sulfide matte (Crundwell et al., 2011). To meet future demand for Ni, laterite ores are increasingly mined.

The feeding material of laterite smelting corresponds to a mixture of moist saprolitic and lateritic ores derived from the weathering of ultramafic (UM) rock under tropical conditions. Ores developed in such UM rocks contain 0.4 to 3 wt% Ni (Dalvi et al., 2004; Butt and Cluzel, 2013). In saprolitic ores, Ni is commonly found associated with primary and secondary clay minerals such as serpentine, talc, chlorite and smectite (Colin et al., 1985; Manceau & Calas, 1985; Gaudin et al., 2004; Gleeson et al., 2004). In some saprolite veins, talc-like and serpentine-like minerals, also known as “garnierite”, may contain up to 30 wt.% Ni (Wells et al., 2009; Villanova-de-Benavent et al., 2014). Sepiolite may also contain significant Ni amounts (Gleeson et al., 2004; Villanova-de-Benavent et al., 2014; Ratié et al., 2015). In the lateritic ores, Fe-oxides are the main Ni-bearing minerals (Manceau et al., 2000; Quantin et al., 2002; Dublet et al., 2012 and 2015) and can residually concentrate Ni up to 1 wt. %. Moreover, in the transition laterite, Mn-oxides can also be significant Ni-scavengers (Fan and Gerson, 2011). Due to the high Fe content of the saprolitic and limonitic ores mixture (up to 40 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), the smelting product is FeNi, for which typical composition is 20-40% Ni and 80-60% Fe, after refining (Crundwell et al., 2011).

The FeNi production from laterite smelting follows four main steps: drying of the feeding material in rotating kiln, calcination with coal, oil or other organic products, reduction in electric furnace and finally, refining of the molten FeNi in an electric furnace (Crundwell et al., 2011). These smelting steps also produce a huge amount of by-products (fly ash, smelting slags and refining slags), which may contain significant amounts of Ni and other trace metals

(see tab. 1). Waste materials are either stored in settling ponds (fly ash) or dumped (slags) or partially reprocessed (fly ash). Such disposal sites might have environmental consequences in the vicinity of the smelters, due to the release of Ni and other metals by leaching and erosion during long-term storage (Ettler et al., 2005). Moreover, the widespread use of Ni in industry is responsible for significant anthropogenic discharge in the environment (Romic & Romic 2003; Buzier et al. 2011).

The isotopic composition of metals has been shown to constitute an efficient tool to trace anthropogenic contamination in the environment (*e.g.* Cloquet et al., 2006; Weiss et al., 2008; Chen et al., 2008; Mattielli et al., 2009; Stetson et al., 2009). Isotope fractionation of Zn, Cu, Cd and Hg has been observed during roasting, smelting and refining processes (Mattielli et al., 2006; Sivry et al., 2008; Sonke et al., 2008; Shiel et al., 2010; Gray et al., 2013). For instance, the Zn remaining in metallurgical tailings is significantly fractionated relative to Zn ore, allowing to trace anthropogenic Zn contamination in the Lot watershed, France (Sivry et al., 2008). Zinc isotopes have also been used to evidence the imprint of smelting activities on the surrounding environment through atmospheric deposition of smelting residues (Sonke et al., 2008).

This article aims at determining nickel isotopic fractionation associated with smelting processes of Ni laterite ore in two operating plants located in the Goiás State, Brazil. Our study reports the first Ni isotope data on feeding materials, products and waste materials involved in the different steps of a metallurgical process. The second objective of the paper is to evaluate the potential use of Ni isotopes to discriminate the "anthropogenic" Ni from the "natural" one in soils sampled in the vicinity of the plants.

## **2. Materials and methods**

### **2.1. Settings**

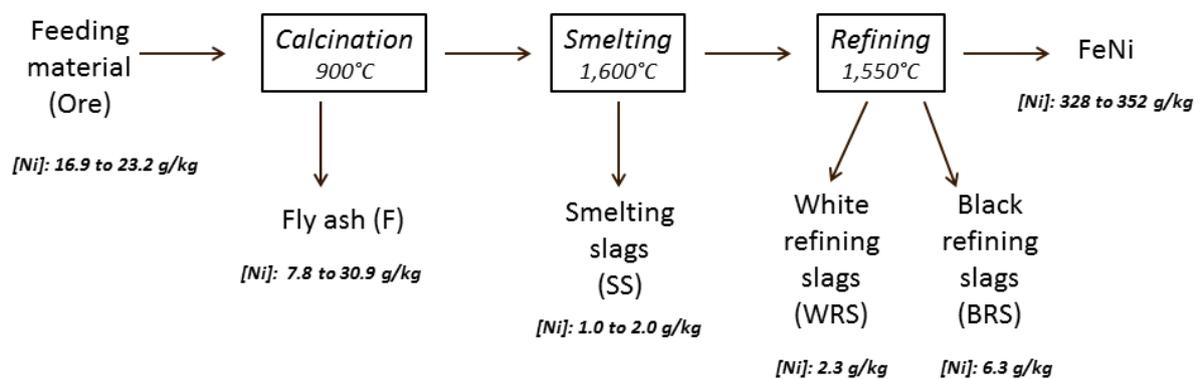
According to the USGS, Brazil hosts 11.2% of the world Ni resources, with  $9.1 \cdot 10^6$  tons. The Brazilian production of primary Ni was estimated to 126,000 tons in 2014 (USGS, 2015). The Ni deposits of Barro Alto and Niquelândia, located in the Midwestern region of Goiás, constitute a large Ni reserve. The Ni mineralizations are found in the surficial

weathered portions of the serpentinites and are mined from open pits by two main companies, Anglo American (Codemin mine at Niquelândia, and Barro Alto) and Votorantim Metais Níquel S.A. (Niquelândia). In 2011, the Codemin and Barro Alto plants produced 9,500 t and 6,200 t of Ni as FeNi (USGS, 2011), respectively, while the Ni production in Barro Alto reached 41,000 t in 2012 (Moore, 2012). The Barro Alto plant is set to produce, on average, 36,000 t/yr of Ni as FeNi for the next 25 years (Moore, 2012).

## 2.2. Metallurgical process

The FeNi production by smelting requires a mixture of saprolitic and lateritic materials as feeding material, which must have a composition close to 1.9 wt.% Ni, Fe < 18 wt.%, SiO<sub>2</sub>/MgO = 1.75, Ni/Co > 31 and Ni/Cu > 26 (Anglo American, pers. comm.).

The smelting process of laterite ores can be divided into three main steps as schematized in Figure VI-1.



**Figure VI-1: Schematic view of the FeNi smelting and refining lines with the Ni content (adapted from Crundwell et al., 2011).**

After drying, crushing and homogenization, the feeding material is calcined in rotating kiln at 900°C, in order to convert minerals into oxides and H<sub>2</sub>O and then to reduce the resulting oxides by addition of hydrocarbons (coal/heavy fuels/eucalyptus) and reducing gases (Crundwell et al., 2011; Anglo American, pers. com.). The fly ash (F) produced at this step contains large amount of Ni (up to 3.09%, Tab. 1) and is recovered on electrostatic filters. Collected fly ash is then either stored in immersed ponds or recycled into the calcination kiln.

The remaining Fe and Ni oxides of the calcine are then reduced in an electric arc furnace at 1,600°C leading to the production of molten FeNi and reduction or smelting slags (SS) containing SiO<sub>2</sub>, MgO, FeO as well as metals. The smelting slags are dumped in the vicinity of the plant. The molten FeNi is then refined through a two-step process that produces two types of refining slags: black refining slags (BRS) and white refining slags (WRS) after removal of phosphorus and sulfur, respectively. Given the relatively small amount of BRS and WRS produced at this step we will not consider these two component in further discussion.

In Barro Alto, a water recovery system has been installed under the disposal sites for smelting and refining slags, while in Niquelândia the slag dumps are directly in contact with compacted soil. In Niquelândia, the fly ash produced over the last decades is stored in several immersed settling ponds.

### **2.3. Sampling and sample preparation**

All the feeds and by-products of Ni smelting operation have been sampled: feeding material (Ore, n=7), collected either at Niquelândia or Barro Alto plants in the 2008-2014 time-period, fly ash (F, n=10), sampled either in settling ponds (wet and dry, F1-9), or directly from the electrostatic filter (F10), smelting slags (SS, n=8) produced during the reduction process in the electric arc furnace, white and black refining slags (WRS and BRS, n=2) and FeNi (n=2). Fly ash and slags corresponding to different smelting periods and storage conditions (n=29; 20-year-old, re-vegetated and recent) have been collected between 2008 and 2014.

In addition, two water samples in contact with fly ash have been collected in the settling ponds at Niquelândia, as well as three water samples collected in surface at Barro Alto. The water samples have been filtered through 0.20 µm membrane filters in the field.

A set of 24 topsoils developed on UM rocks and non-UM rocks have been sampled in the vicinity of the plants of Barro Alto and Niquelândia in 2013 and 2014.

The samples were homogenized and finely ground before acid digestion. All of the reagents used in the digestion procedure were of analytical grade and bi-distilled.

Approximately 100 mg of the samples were transferred to Teflon vessels, digested with 5 mL of concentrated HF and 1.5 mL of HClO<sub>4</sub> at 180°C and then evaporated to dryness. They were subsequently digested in a mixture of concentrated HNO<sub>3</sub>-HCl (3.75 mL of HCl and 1.25 mL of HNO<sub>3</sub>) at 150°C and evaporated to dryness. The samples were then taken up with 6 M HCl for chromatography separation of Ni. For concentration measurements, aliquots of the samples were evaporated to dryness and taken up with 0.5 M HNO<sub>3</sub>.

## 2.4. Nickel chemical purification

The Ni chemical purification of samples is based on a two-step chromatography separation. A first set of ion-exchange chromatography columns is filled with 2 mL (wet volume) of anionic resin AG1-X8 in 6 M HCl (BioRad 100-200 mesh). This resin retains Fe, Zn and a high amount of Co and Cu (Moynier et al., 2007) while Ni remains in solution. Before the second chromatography column, a Ni double spike is added to the samples with a spike/natural ratio of 1 (Gueguen et al., 2013). The second set of ion-exchange chromatography columns use a specific Ni-resin (0.5 mL, wet volume) composed of polymethacrylate containing a dimethylglyoxime (DMG) molecule that retains Ni onto the resin as an insoluble Ni-DMG complex at pH 8-9. The eluted Ni solution is evaporated and taken up in HNO<sub>3</sub> 2%. The full procedure of Ni chemical separation is described in Ratié et al. (2015).

## 2.5. Analytical methods

Measurements of cations concentrations were performed by AAS (Varian, AA240FS, Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer, GEOPS-Université Paris Sud). The accuracy of the AAS measurements was controlled using standard solutions (EPL3, EPH3 and ESH2) and was always better than 8% relative standard deviation (RSD) with respect to certified values.

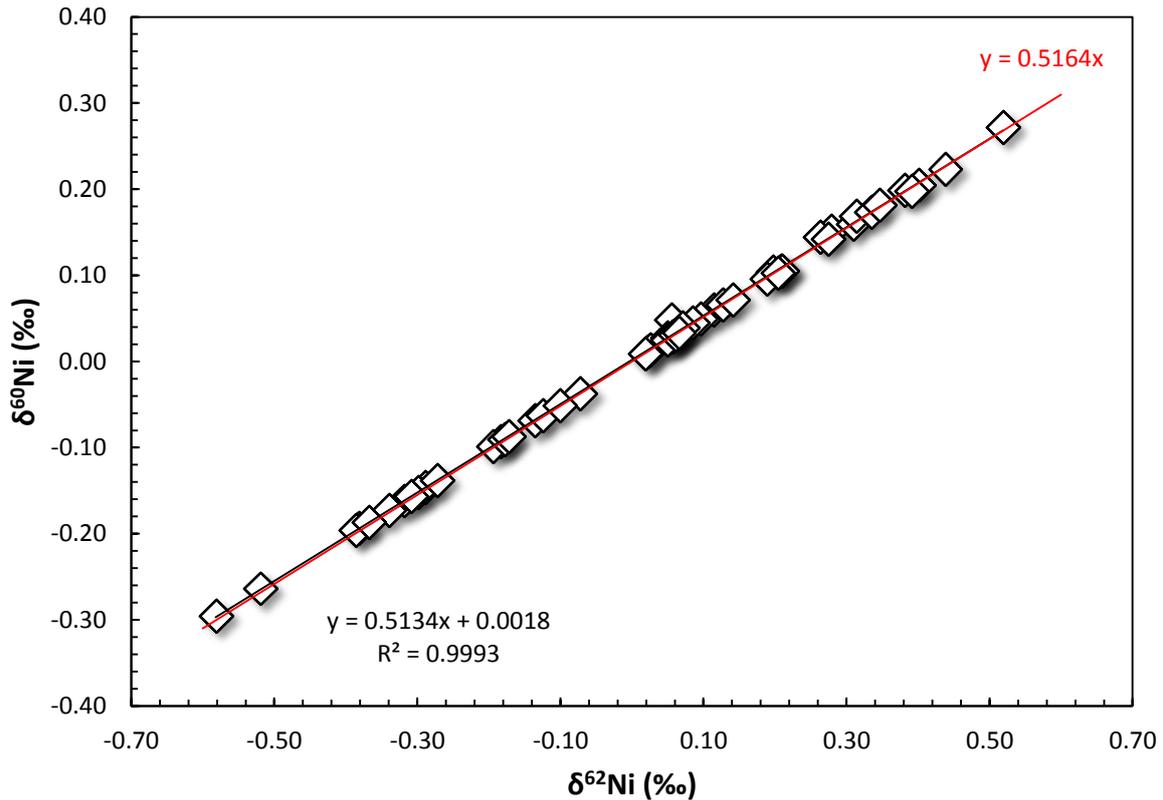
Nickel isotope ratios were measured with a Neptune (Thermo-Electron) MC-ICP-MS at the Pôle Spectrométrie Océan (PSO), of IFREMER (Centre de Brest, France). The samples and standards were introduced *via* an ApexQ (50-75 V per µg/mL) in 0.28 M HNO<sub>3</sub>. A single

“run” consisted of one block of 40 measurements. During the measurement, the Ni concentration (spike + natural) in the sample is 200 µg/L ( $^{61}\text{Ni}/^{62}\text{Ni} = 1.1004$  with a total Ni concentration of 100 mg/L; Gueguen et al., 2013). The double-spike calculation procedure was based upon the method described by Siebert et al. (2001) for Mo isotope determination. This method consists of determining the corrected isotopic ratio and instrumental mass bias through iterative calculations (Albarède & Beard, 2004; Quitté & Oberli, 2006; Cameron et al., 2009). In addition, each sample analysis was bracketed with the measurements of the spiked Ni standard NIST SRM 986 solutions at the same concentration and same spike/standard ratio as the sample. The ratios of  $\delta^{60}\text{Ni}$  and  $\delta^{62}\text{Ni}$  were expressed in per mil and normalized to the average value of the bracketing standard SRM-986 (Eq. 1) (Gramlich et al., 1989).

$$\delta^{60}\text{Ni} = \left( \frac{\left( \frac{\delta^{60}\text{Ni}}{\delta^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{sple}}}{\left( \frac{\delta^{60}\text{Ni}}{\delta^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{SRM-986}}} - 1 \right) \times 1000 ; \delta^{62}\text{Ni} = \left( \frac{\left( \frac{\delta^{62}\text{Ni}}{\delta^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{sple}}}{\left( \frac{\delta^{62}\text{Ni}}{\delta^{58}\text{Ni}} \right)_{\text{SRM-986}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{Eq. 1})$$

The long-term analytical reproducibility of the Ni standard NIST SRM 986 was  $\pm 0.05 \text{ ‰}$  (2SD, n=320). Full procedural duplicates (n=4) show a  $\delta^{60}\text{Ni}$  reproducibility better than 0.03 ‰ on average. Every sample was measured three to four times, but we only report, in tables and figures, the average value with the 2 SD calculated from replicate measurements. Note that a 2 SD of 0.05‰ (external reproducibility) was reported when the calculated 2 SD was below 0.05‰.

To check for mass dependent fractionation and absence of interferences,  $\delta^{62}\text{Ni}$  was plotted against  $\delta^{60}\text{Ni}$ . The slope of the regression line between  $\delta^{60}\text{Ni}$  and  $\delta^{62}\text{Ni}$  (0.5134) is, within uncertainty, identical to the theoretical slope (0.5164) expected for mass-dependent fractionation (Young et al., 2002; see Fig. VI-2).



**Figure VI-2 :  $\delta^{60}\text{Ni}$  versus  $\delta^{62}\text{Ni}$  plot showing all the solid samples analyzed in this study (n=54) and the regression line (black line) relative to the equilibrium mass-dependent fractionation line (red line). The slope of the regression line (0.5134) is identical to that of the theoretical equilibrium fractionation law (0.5164) within uncertainty.**

## 3. Results

### 3.1. Bulk compositions

#### 3.1.1. Metallurgical samples

The chemical composition of metallurgical samples from the two smelting plants located at Niquelândia and Barro Alto are summarized in Table VI-1. Each sample type has similar major and trace element contents at both locations. The feeding materials exhibit high Fe and Mg contents, 118 - 178 g/kg and 81.4 - 110 g/kg, respectively, and Ni concentration ranging from 16.9 to 23.2 g/kg. The fly ash composition is dominated by Fe (156 - 365 g/kg), while Mg and Ni contents range from 17.3 to 110.0 g/kg and from 7.8 to 27.6 g/kg, respectively. Smelting slags are relatively rich in Mg (153 - 188 g/kg), except for sample SS1 (55.1 g/kg).

Smelting slags have Fe content ranging from 68.8 to 142.7 g/kg and relatively low Ni concentration ( $\leq 2$  g/kg). The refined slags (WRS and BRS) are enriched in Ca (69.5 - 149 g/kg) compared to other samples (0.3 to 5.1 g/kg). Ferronickel, the final product of the smelting process, is mainly composed of Fe (66-69 wt. %) and Ni (31-34 wt. %).

According to Moore (2012), the Anglo American plant processes 2.4 Mt/yr of Ni ores to produce 41,000 t/yr of Ni as FeNi. The Ni amount introduced in the process, calculated using a Ni content of  $1.96 \pm 0.23\%$  (Tab. 1), is to  $47,000 \pm 5,400$  t/yr. This gives a Ni production yield close to  $88 \pm 10\%$ . The difference between incoming Ni and FeNi production would correspond to the Ni remaining in the different waste materials.

The two water samples collected in settling ponds, i.e., in contact with fly ash material, are rich in Ca and Mg and have a Ni concentration of 60 - 80  $\mu\text{g/L}$  (Tab. VI-2), which is within the range of the natural waters sampled in the Barro Alto massif (Ni=40-150  $\mu\text{g/L}$ ).

### **3.1.2. Soil samples**

Soils developed on UM rocks (Niquelândia and Barro Alto) are characterized by high Ni content (9.2 - 14.2 g/kg), and high Mg/Al ratio ranging from 0.44 to 1.12 (Tab. VI-3). Four soils collected in Barro Alto present lower Ni content (3.3 - 7.6 g/kg) and low Mg/Al (0.04 - 0.20), whereas aluminum content is relatively low in all UM soil samples (24.6-48.7 g/kg).

In the opposite, the four topsoils sampled in non-UM zone in Niquelândia are rich in Al (88.1-109 g/kg) but poor in Mg, Ni, Fe (0.7-7.2 g/kg, 0.3-1.9 g/kg, 123-200 g/kg, respectively), with a very low Mg/Al ratio (0.01 to 0.09).

Chapitre VI – Rôle et apports des activités anthropiques sur le cycle global du nickel

**Table VI-1: Total contents of elements and Ni isotopic composition ( $\delta^{60}\text{Ni}$ ,  $\delta^{62}\text{Ni}$ ) of mixed Ores (Ore), Fly ash (F), Smelting Slags (SS, <sup>a</sup> old, <sup>b</sup> recent), White Refining Slags (WRS), Black Refining Slags (BRS), FeNi.**

Sample Name	Ca	Mg	Fe	Mn	Ni	$\delta^{60}\text{Ni}$	2SD	$\delta^{62}\text{Ni}$	2SD
	g/kg					‰			
Ore1	2.54	92.3	165	2.69	16.9	0.03	0.05	0.06	0.10
Ore2	1.79	97.3	148	2.42	23.2	0.03	0.05	0.06	0.09
Ore3	3.89	81.4	135	2.56	20.1	0.20	0.05	0.40	0.10
Ore4	2.70	103	151	2.89	17.6	0.05	0.05	0.06	0.12
F1	3.33	88.7	157	3.23	22.7	0.01	0.05	0.02	0.10
F2	2.85	90.6	193	3.24	27.0	0.03	0.06	0.06	0.12
F3	3.48	110	200	3.53	27.6	0.01	0.05	0.03	0.10
F4	3.30	73.5	209	2.9	24.6	0.06	0.08	0.11	0.15
F5	3.41	70.5	245	3.99	23.6	0.03	0.05	0.05	0.10
F6	1.90	92.4	178	5.13	22.9	0.15	0.06	0.28	0.14
F7	2.60	17.3	365	4.63	8.30	0.01	0.05	0.02	0.10
F8	5.10	20.9	311	3.48	7.80	0.05	0.05	0.10	0.10
F9	2.77	93.0	285	3.84	18.9	0.20	0.05	0.38	0.10
SS1 <sup>a</sup>	12.83	55.1	131	2.39	1.81	0.11	0.05	0.21	0.10
SS2 <sup>a</sup>	5.71	188	117	3.17	1.90	0.16	0.05	0.31	0.10
SS3 <sup>b</sup>	2.68	161	111	2.86	1.17	0.20	0.05	0.39	0.10
SS4 <sup>b</sup>	3.97	179	143	3.44	1.59	0.27	0.05	0.52	0.14
SS5 <sup>a</sup>	2.20	155	122	2.89	0.98	0.17	0.11	0.31	0.25
FeNi1	1.86	<LD	661	<LD	338	0.04	0.05	0.08	0.10
Ore5	1.93	95.9	118	2.62	18.5	0.02	0.10	0.05	0.20
Ore6	3.45	110	164	3.15	18.1	0.17	0.13	0.33	0.26
Ore7	1.60	71.4	178	3.02	22.2	0.04	0.06	0.07	0.13
F10	4.88	123	265	3.86	30.9	0.10	0.12	0.20	0.23
SS6 <sup>b</sup>	4.19	187	68.8	2.95	1.64	0.18	0.05	0.35	0.10
SS7 <sup>b</sup>	2.90	162	106	2.60	1.14	0.22	0.05	0.44	0.10
SS8 <sup>b</sup>	3.42	153	124	2.89	2.03	0.14	0.05	0.26	0.10
WRS	69.5	143	71.2	1.97	2.28	0.14	0.06	0.27	0.13
BRS	149	102	179	1.59	6.28	0.03	0.06	0.06	0.12
FeNi2	0.30	<LD	689	<LD	311	0.07	0.06	0.13	0.13

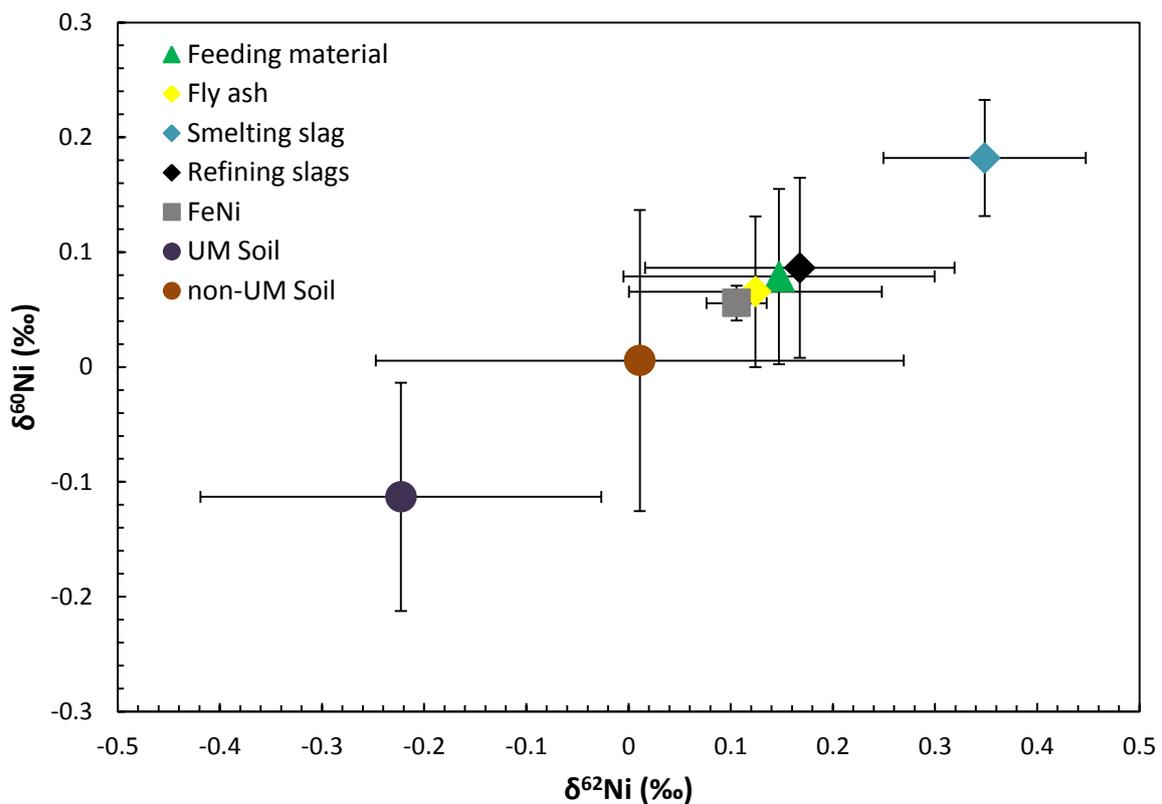
Niquelândia

Barro Alto

### 3.2. Nickel isotopes

#### 3.2.1. Metallurgical samples

The solid samples collected at each step of the metallurgical process (ore, F, SS, WRS, BRS, FeNi) have  $\delta^{60}\text{Ni}$  and  $\delta^{62}\text{Ni}$  values ranging from  $0.01 \pm 0.05 \text{ ‰}$  to  $0.27 \pm 0.05 \text{ ‰}$  and from  $0.02 \pm 0.10 \text{ ‰}$  to  $0.52 \pm 0.14 \text{ ‰}$ , respectively (Tab. VI-1, Fig. VI-3). The range in  $\delta^{60}\text{Ni}$  values exceeds five times the method external reproducibility ( $0.05 \text{ ‰}$ ).



**Figure VI-3: Average values of  $\delta^{60}\text{Ni}$  and  $\delta^{62}\text{Ni}$  for all samples (Ore: Feeding material (n=7), F:Fly ash (n=10), SS: Smelting Slag (n=10), RS: Refined slag (n=2) and FeNi (n=2), UM soil (n= 20), non UM soil (n=4).The error bar corresponds to SD.**

Feeding materials, which consist in a mixture of saprolitic and lateritic ores, exhibit a large range of  $\delta^{60}\text{Ni}$  values ( $0.02 \pm 0.10 \text{ ‰}$  to  $0.20 \pm 0.05 \text{ ‰}$ , median value =  $0.04\text{‰}$ , n=7) that is identical to that of fly ash samples ( $0.01 \pm 0.05 \text{ ‰}$  to  $0.20 \pm 0.05 \text{ ‰}$ , median value =  $0.04\text{‰}$ , n=10). The FeNi produced has a  $\delta^{60}\text{Ni}$  composition ( $0.04\text{-}0.07 \text{ ‰}$ , n=2) that is similar to the median value calculated for the feeding materials. However, smelting slags have the heaviest

$\delta^{60}\text{Ni}$  composition of all the smelter samples, with  $\delta^{60}\text{Ni}$  ranging from  $0.11 \pm 0.05 \text{ ‰}$  to  $0.27 \pm 0.05 \text{ ‰}$  (n=8) and a median value significantly higher ( $0.18\text{‰}$ ) than the other sample types. The refining slags, BRS and WRS have respectively a  $\delta^{60}\text{Ni}$  of  $0.03 \pm 0.06 \text{ ‰}$  and  $0.14 \pm 0.06 \text{ ‰}$ .

Finally, the two water samples collected on the Barro Alto ultramafic area display  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of  $0.50 \pm 0.02 \text{ ‰}$  and  $0.70 \pm 0.02 \text{ ‰}$ , lighter than the two water samples collected on the fly ash dumps ( $\delta^{60}\text{Ni} = 1.63 \pm 0.13 \text{ ‰}$  to  $1.81 \pm 0.10 \text{ ‰}$ , Tab. VI-2).

**Table VI-2: Elemental concentration (mg/L) after filtration (<0.45 $\mu\text{m}$ ) and Ni isotopic composition ( $\delta^{60}\text{Ni}$ ,  $\delta^{62}\text{Ni}$ ) of the water samples collected in surface of the Barro Alto massif (BA\_W) and in settling ponds at Niquelândia (F\_W).**

	Ca	Mg	Na	K	Ni	$\delta^{60}\text{Ni}$	2SD	$\delta^{62}\text{Ni}$	2SD
	mg/L					‰			
BA_W_1	1.03	21.64	<LD	0.35	0.15	0.50	0.02	0.98	0.03
BA_W_2	1.83	17.04	<LD	0.25	0.07	0.60	0.11	1.18	0.21
BA_W_3	1.90	11.25	<LD	0.21	0.04	0.70	0.02	1.37	0.04
F_W_1	18.52	87.24	0.12	3.93	0.06	1.63	0.13	3.21	0.25
F_W_2	17.59	78.52	0.13	2.28	0.08	1.81	0.10	3.56	0.20

### 3.2.2. Soil samples

The  $\delta^{60}\text{Ni}$  of soils ranges from  $-0.26 \pm 0.09 \text{ ‰}$  to  $0.11 \pm 0.10 \text{ ‰}$  (n=24; Tab. VI-3). Soils developed on UM rocks in Barro Alto and Niquelândia show  $\delta^{60}\text{Ni}$  values ranging from  $-0.26 \pm 0.09 \text{ ‰}$  to  $0.11 \pm 0.10 \text{ ‰}$  (n=15) and from  $-0.09 \pm 0.05 \text{ ‰}$  to  $-0.04 \pm 0.05 \text{ ‰}$  (n=5), respectively (Fig. 3). The non-UM topsoils (NQ\_S5 to 8), collected at various distance from the Niquelândia metallurgical plant (from 0.1 to 20 km away), exhibits  $\delta^{60}\text{Ni}$  values ranging from  $-0.19 \pm 0.13 \text{ ‰}$  to  $0.10 \pm 0.05\text{‰}$  (n=4). The  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of non-UM topsoils show a general increase as the collection site gets closer to the metallurgical plant.

Chapitre VI – Rôle et apports des activités anthropiques sur le cycle global du nickel

**Table VI-3: Chemical and isotopic composition ( $\delta^{60}\text{Ni}$  and  $\delta^{62}\text{Ni}$  in ‰) of soils collected in Barro Alto and Niquelândia; sample color according to the Munsell chart and localization (UM BA: in the UM Barro Alto complex, UM Niq: in the UM Niquelândia complex, non UM Niq: outside the UM Niquelândia complex)**

Sample name	Sample color	Localisation	g/kg							‰			
			K	Ca	Mg	Al	Fe	Mn	Ni	$\delta^{60}\text{Ni}$	2SD	$\delta^{62}\text{Ni}$	2SD
BA_S1	2.5YR 2.5/3	UM BA	0.12	4.20	24.92	24.64	290.82	5.16	12.80	-0.09	0.05	-0.18	0.03
BA_S2	2.5YR 2.5/3	UM BA	0.13	3.65	16.88	26.22	298.48	5.07	10.80	-0.19	0.05	-0.38	0.02
BA_S3	2.5YR 2.5/2	UM BA	0.15	6.37	19.03	42.36	318.28	5.16	9.77	-0.15	0.05	-0.29	0.10
BA_S4 0-4cm	2.5YR 2.5/3	UM BA	0.20	4.53	20.03	43.97	307.36	5.00	9.85	-0.16	0.05	-0.32	0.01
BA_S4 10-15cm	2.5YR 2.5/3	UM BA	0.16	5.04	19.53	48.70	343.75	5.42	10.87	-0.15	0.05	-0.30	0.07
BA_S4 50-55cm	5YR 2.5/2	UM BA	0.12	8.85	35.51	44.33	304.54	4.67	11.71	-0.16	0.05	-0.31	0.04
BA_S5	2.5YR 3/2	UM BA	0.17	0.50	6.37	35.31	336.24	5.19	7.48	-0.10	0.08	-0.19	0.17
BA_S6	2.5YR 3/3	UM BA	0.10	0.29	4.31	34.62	357.32	6.26	7.59	-0.14	0.05	-0.27	0.03
BA_S7	2.5YR 2.5/3	UM BA	0.13	0.06	1.47	35.21	390.30	5.23	4.30	0.10	0.05	0.19	0.06
BA_S8	10R 3/2	UM BA	0.17	0.12	1.19	32.94	278.32	3.75	3.25	0.11	0.10	0.21	0.11
BA_S9	2.5YR 2.5/3	UM BA	0.15	5.80	16.63	37.51	347.16	5.05	10.43	-0.20	0.13	-0.39	0.25
BA_S10	2.5YR 3/4	UM BA	0.20	2.76	14.55	36.78	314.51	4.30	9.24	-0.09	0.08	-0.18	0.16
BA_S11	5YR 2.5/3	UM BA	0.18	8.23	20.42	33.46	356.00	5.75	10.70	-0.26	0.09	-0.52	0.17
BA_S12	2.5YR 2.5/3	UM BA	0.14	4.60	22.94	36.27	509.60	7.01	14.16	-0.17	0.05	-0.34	0.10
BA_S13	2.5YR 3/4	UM BA	0.16	8.42	24.69	30.17	410.59	7.12	13.72	-0.30	0.06	-0.58	0.12
NQ_S1 3-10cm	10R 3/3	UM Niq	0.11	0.71	22.75	23.87	364.84	6.82	9.21	-0.07	0.05	-0.14	0.09
NQ_S1 35-45cm	10R 2.5/2	UM Niq	0.07	0.90	20.45	21.54	339.82	6.37	8.40	-0.04	0.05	-0.07	0.02
NQ_S2	10R 3/4	UM Niq	0.10	0.36	14.94	22.27	459.66	7.91	10.07	-0.06	0.05	-0.12	0.06
NQ_S3	10R 3/3	UM Niq	0.08	0.42	16.12	19.20	457.40	7.74	9.39	-0.09	0.05	-0.17	0.09
NQ_S4	10R 2.5/2	UM Niq	0.12	0.32	16.47	21.90	517.38	9.53	12.24	-0.05	0.14	-0.10	0.28
NQ_S8	5YR 3/3	non UM Niq (0.1km of plant)	1.17	0.56	7.22	84.91	122.70	1.38	1.92	0.10	0.05	0.20	0.09
NQ_S5	2.5YR 4/6	non UM Niq (1.8 km of plant)	0.19	0.70	4.59	88.12	153.43	2.01	0.30	0.03	0.05	0.07	0.10
NQ_S6	2.5YR 3/5	non UM Niq (5 km of plant)	0.27	0.05	0.89	96.93	147.07	1.37	0.50	0.07	0.05	0.14	0.04
NQ_S7	2.5YR 3/2	non UM Niq (20 km of plant)	1.89	0.72	0.71	108.89	200.17	1.70	0.57	-0.19	0.13	-0.37	0.25

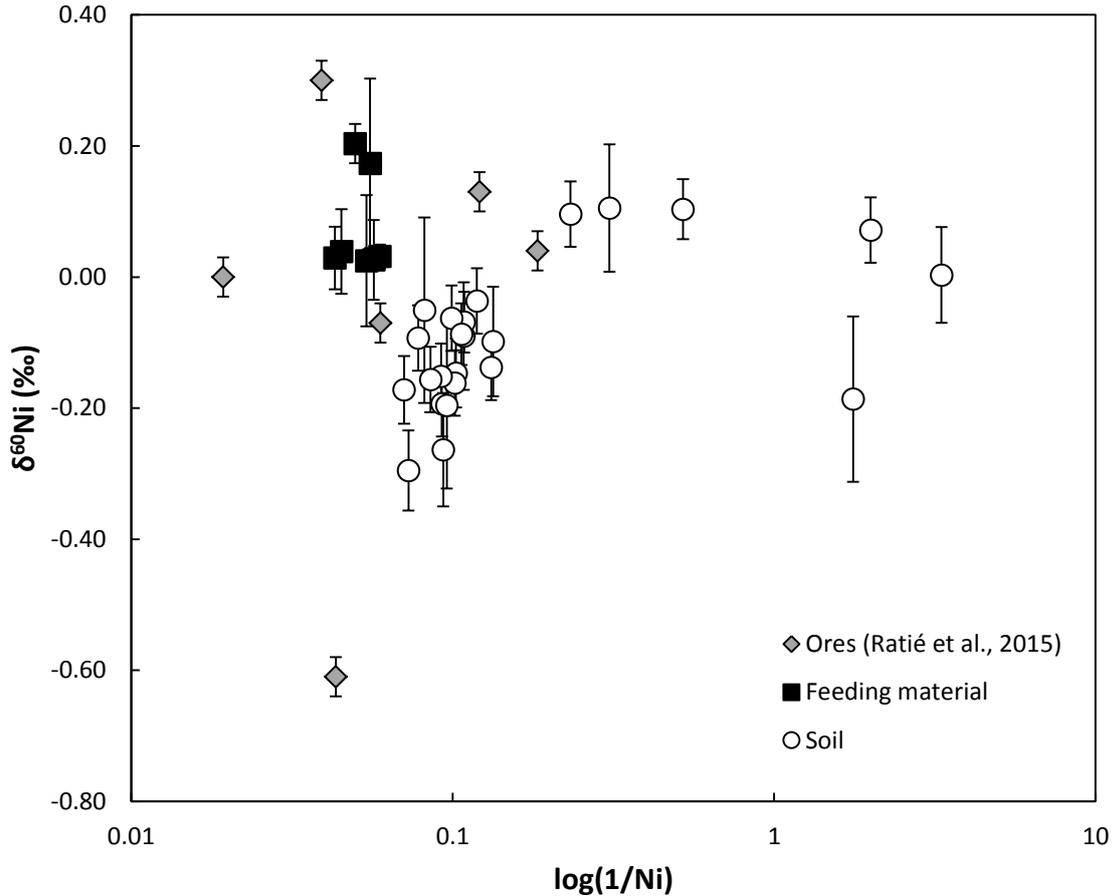
## 4. Discussion

### 4.1. Fractionation of Ni isotopes during smelting and refining

According to Moore (2012), the Barro Alto plant is designed to produce FeNi by processing 2.4 Mt/y of dry ore, at a Ni concentration close to 1.6 wt %. Nickel-containing material feeding the process after drying, crushing and homogenizing, exhibits a large range of  $\delta^{60}\text{Ni}$  values (0.02 to 0.20 ‰, with an average of  $0.08 \pm 0.08$  ‰,  $n=7$ ). This feeding material results of the mixture of saprolitic and lateritic materials but also of the fly ash. Its bulk composition is therefore variable in term of Ni-bearing constituents, like clay minerals and Fe-oxides (Ratié et al., 2015). Such Ni-bearing minerals are present in both saprolitic and lateritic units of the exploited weathering profiles, whose Ni isotopic compositions vary from -0.61 to + 0.32 ‰ and 0.00 to + 0.13 ‰, respectively (Ratié et al., 2015). The mixing in different proportions of those types of materials to match the optimal conditions of ore processing can explain the variable  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of the feeding material used in the process (Fig. VI-4).

In the electric arc furnace, nickel oxide is reduced to produce Ni metal in FeNi alloy, the final Ni product. Ferronickel has an intermediate Ni isotopic signature ( $\delta^{60}\text{Ni}=0.04 - 0.07$  ‰) that falls within the range of the Ni-containing feeding material. This absence of fractionation is consistent with the process efficiency, estimated at  $88 \pm 10\%$ .

The unrecovered Ni is lost in the fly ash, that can contain up to 3 wt % Ni, and in the smelting and refining slags ( $[\text{Ni}] = 1-6$  g/kg). However, fly ash is reprocessed since the construction of the new Barro Alto plant and one can consider that only Ni contained in the slags is definitively lost from the process. Fly ash  $\delta^{60}\text{Ni}$  values ( $\delta^{60}\text{Ni}=0.01 - 0.20$  ‰, with an average of  $0.07 \pm 0.07$  ‰,  $n=10$ ) are similar to that of the feeding material. Assuming that fly ash are the main contributors to Ni atmospheric emissions from the smelter, the disseminated Ni cannot be isotopically distinguished from the feeding material. These results show that the calcination step is not inducing Ni isotope fractionation.



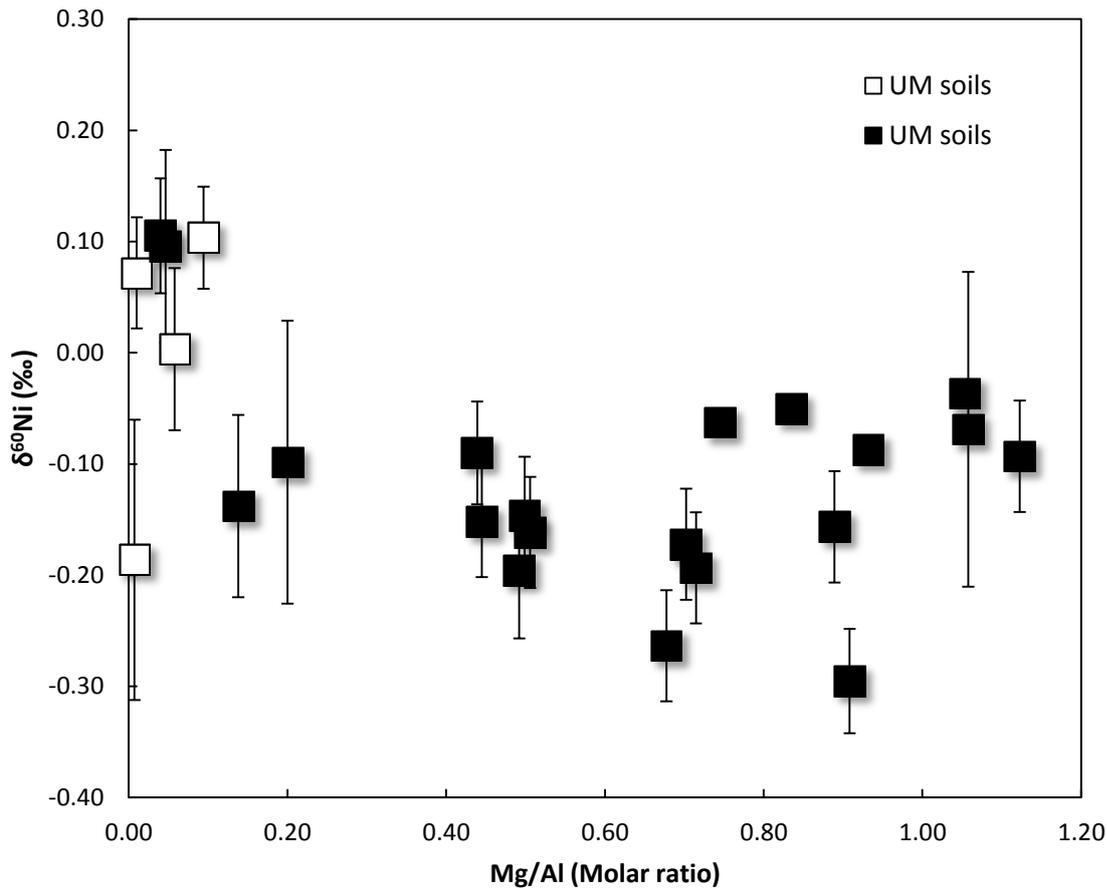
**Figure VI-4: Comparison of saprolitic and lateritic ore samples (modified from Ratié et al., 2015) with feeding material introduced in the metallurgical process and soil samples (this study).**

This trend also observed for the Cu isotopes in emission of a metal aerosol plume in the atmosphere around one of the major Pb-Zn refinery (Mattielli et al., 2006). In contrast, studies about Zn and Cd fractionation during smelting and refining, have shown an enrichment in light isotopes in the fly ash (Mattielli et al., 2009, Cloquet et al., 2006; Sonke et al., 2008; Bigalke et al., 2010), significantly different from isotopic value of the feeding material. While Zn and Cd present low boiling points (907 °C and 767 °C, respectively), the Cu and Ni ones are very high (2,562 °C and 2,913°C, respectively). Whereas evaporation process has been shown by Wombacher et al. (2004) to induce isotopic fractionation, in the case of Cd, the temperature of the Ni ore calcination step (1,600 °C) is probably not high enough to induce Ni evaporation and isotopic fractionation at this step.

The fraction of Ni not recovered as ferronickel ends up in the smelting and refining slags, either in the glassy or mineral matrix, or as metallic droplets (Solar et al., 2009). The smelting slags are isotopically heavier ( $\delta^{60}\text{Ni}=0.11$  to  $0.27$  ‰, with an average of  $0.18 \pm 0.05$  ‰,  $n=8$ ) than FeNi ( $0.04$ - $0.07$  ‰), highlighting that Ni fractionation occurs during the reduction of  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}$ . Similar heavy isotopic enrichment has been observed in smelting and refining Zn smelting slags (Sonke et al., 2008; Shiel et al., 2010; Bigalke et al., 2010), and Pb-Zn smelting slags, for Cd isotopes (Cloquet et al., 2006; Gao et al., 2008). Assuming that the reduction slags represent the last fraction of molted Ni during the reduction process, the corresponding fractionation factor ( $\alpha_{\text{slag-feeding material}}$ ) can be calculated close to 1.0001. In spite of being very low comparatively to the fractionation factors proposed by Sonke et al. 2008 (1.0002-1.0004) or Sivry et al. 2008 (1.00013-1.00062) in the case of Zn, this value highlights the significant Ni isotopic fractionation induced by the metallurgical process in the reduction slags.

### **4.2. Ultramafic soil vs non-UM soils**

The chemical composition of the soil samples collected on the UM complexes of Barro Alto and Niquelândia is consistent with previous published data (Reeves et al., 2007; Garnier et al., 2009; Van der Ent et al., 2015). The four topsoils sampled on the non-UM complex “Anápolis-Itauçu” can be clearly distinguished from the topsoils developed on UM rocks, due to their low Ni content (from 0.3 to 1.9 g/kg) and their low Mg/Al ratio (Fig. VI-5).



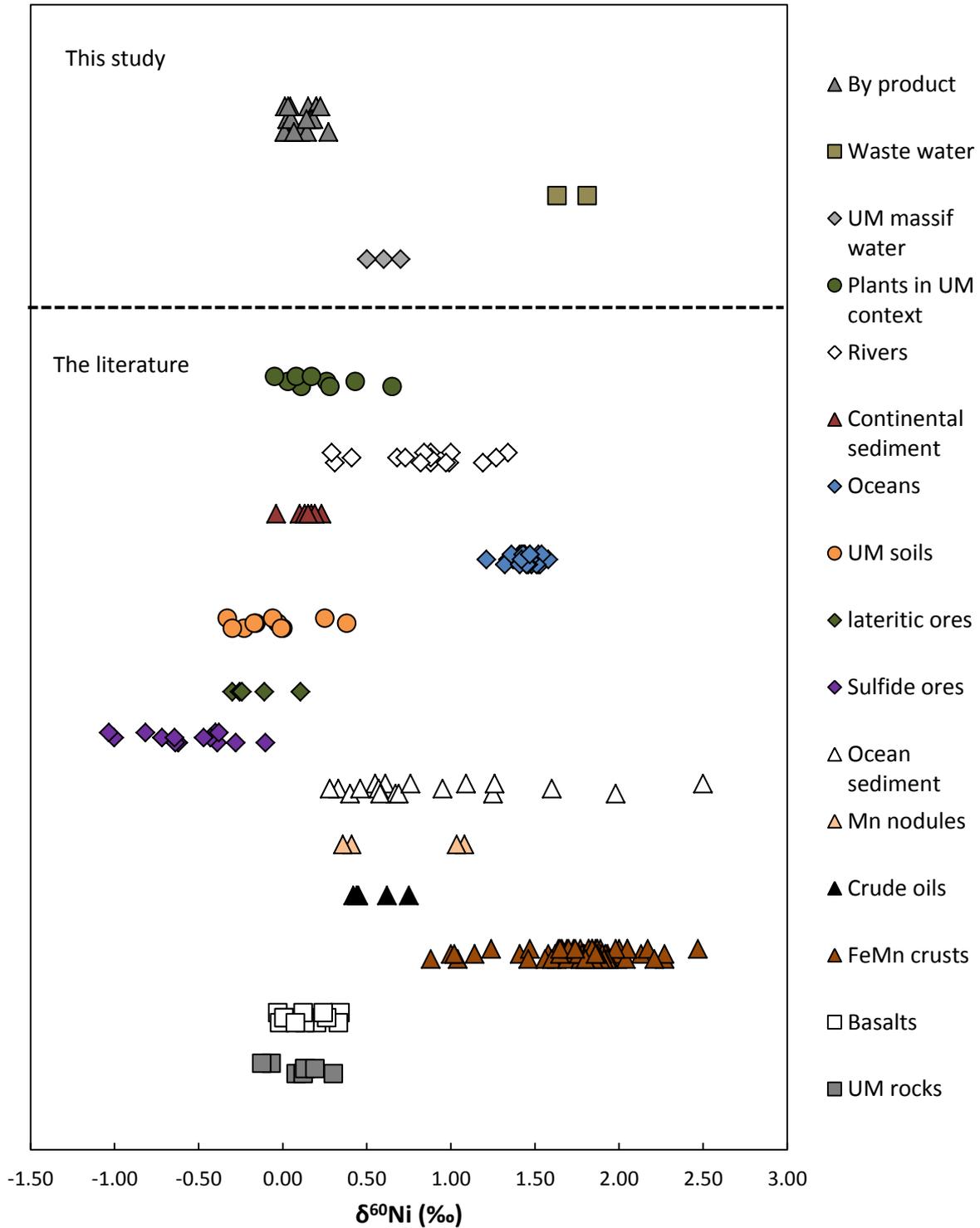
**Figure VI-5: Plot  $\delta^{60}\text{Ni}$  values vs molar ratio Mg/Al for the UM soils and non-UM soils.**

The  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of the soils developed on UM rocks collected in Barro Alto and Niquelândia range from  $-0.26 \pm 0.09 \text{ ‰}$  to  $0.11 \pm 0.10 \text{ ‰}$ , and are consistent with the few  $\delta^{60}\text{Ni}$  values reported so far for soils developed on UM rocks (Estrade et al., 2015; Ratié et al., 2015).  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of the non-UM topsoils exhibit also a large variation in Ni isotopic composition ( $\delta^{60}\text{Ni} = -0.17$  to  $0.10 \text{ ‰}$ ,  $n=4$ ) but are not significantly different from topsoils developed on UM rocks. However, in the samples NQ\_S8, the high value of Ni and Mg content combined to the heavy  $\delta^{60}\text{Ni}$  value can be reasonably assumed to be linked to anthropogenic contamination

### 4.3. Implications for tracing Ni contamination

Values of  $\delta^{60}\text{Ni}$  published so far for terrestrial samples are compiled together with our data in the figure VI-6. The published  $\delta^{60}\text{Ni}$  values for “natural” terrestrial samples range from  $-1.03 \text{ ‰}$  to  $2.50 \text{ ‰}$  (see citations in figure caption). The  $\delta^{60}\text{Ni}$  values reported in this

study for anthropogenic samples (0.01 to 0.27 ‰), fall within the range of terrestrial sample signatures. The potential anthropogenic impact of the smelter can be induced by both particulate and dissolved metals released from smelting sub-product. Isotopes have already proved that they can be used as tracer of such contaminations (*e.g.* Bigalke et al., 2010; Sivry et al., 2008; Sonke et al., 2008; Cloquet et al., 2006; Wen et al., 2015; Chrastny et al., 2015). In the case of the Niquelândia and Barro Alto smelters, and considering the errors bars (2SD), FeNi and fly ash  $\delta^{60}\text{Ni}$  values cannot be considered significantly different. The isotopic compositions of contamination source issued from pyrometallurgical process are not significantly different from isotopic composition of terrestrial samples observed in the soils and in the UM complex. This feature emphasizes that the use of Ni isotopes for tracing environmental contamination from smelters still remains challenging. However, the isotopic composition of dissolved Ni of the settling pond water, *i.e.* in contact with fly ash for a long period, is heavier than the Ni isotopic composition of fly ash. Moreover, it is also heavier than the dissolved Ni of the water collected in the UM massif. This would imply that the release of Ni from anthropogenic material, such as fly ash, can be distinguished from naturally dissolved Ni. Therefore, the Ni isotopic signature in the dissolved phase could be promising to track an eventual contamination of surface and groundwater. Further experiments are needed to evaluate the impact of the waste storage on their isotopic signature. In that way, preliminary leaching experiments have been performed on fly ash and slag at acid pH (supplementary data 1) in order to evaluate the impact of  $\text{H}^+$ -promoted weathering on the  $\delta^{60}\text{Ni}$  signature. The first results seem to show that the preferential dissolution of some of the Ni-bearing phases such as Ni-bearing serpentine-like phases, Ni-glass and olivine leads to the release of heavy Ni.



**Figure VI-6: Variations in Ni isotopic composition (‰) of published terrestrial samples (Cameron et al., 2009; Gall et al., 2012, 2013; Gueguen et al., 2013; Cameron & Vance, 2014 ; Porter et al., 2014 ; Estrade et al., 2015; Ratié et al., 2015, Ventura et al., 2015) and by-product metallurgical samples from our study (Fly ash, slag, FeNi and waste water).**

## 5. Conclusion

The present study on two metallurgical plants has shown that part of smelting and refining activities induce a fractionation of Ni isotopes with a range of  $\delta^{60}\text{Ni}$  values from  $0.01 \pm 0.05$  ‰ (fly ash) to  $0.27 \pm 0.05$  ‰ (smelting slags), consistent with the mass dependent law. Fly ash  $\delta^{60}\text{Ni}$  values are similar to that of feeding material, showing that the calcination step is not inducing a Ni fractionation. Ferronickel, i.e. the final Ni product, has an intermediate Ni isotopic signature that falls within the range of the feeding material, which is consistent with the very high Ni recovery yield of the entire process.

The enrichment in heavier isotopes in smelting slags, probably due to redox process in the electric furnace, highlights the potential impact of smelting activity in the surrounding area. Moreover, dissolved Ni from the settling ponds, where fly ash is stored, appears to be enriched in heavy isotopes compared to pristine water. These results highlight the potential value of Ni isotopes to distinguish anthropogenic Ni (heavier  $\delta^{60}\text{Ni}$  signatures) from natural one (lighter  $\delta^{60}\text{Ni}$  values). However, the whole range of  $\delta^{60}\text{Ni}$  values published so far for terrestrial samples is larger than the range of  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of metallurgical by-product. This feature emphasizes that the use of Ni isotopes for tracing environmental contamination from smelters still remains challenging.

## Acknowledgements

This work was financially supported by the French Ministry of National Education and Research (G. Ratié PhD grant), National French Program EC2CO from INSU, CNRS, and a Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme Fellowship within the 7th European Community Framework Programme (NIDYFICS, n°318123). This work also benefited from the Ciencia sem Fronteiras program (C. Quantin). The authors wish to thank Anglo American for access to their field facilities, and the staff for help during sampling, as well O. Rouxel for the Ni double spike preparation.

## Supplementary data

### Leaching experiment

To understand Ni isotope systematics during proton-promoted dissolution of Ni-bearing metallurgical materials, pH-stat leaching tests have been performed on slag and fly ash samples to simulate the release of Ni under acidic conditions. Slag and fly ash samples (SS3 and F2, respectively) were subjected to batch leaching at pH 3 using the approach based on pH-static leaching experiment to European standard CEN/TS 14997 (CEN, 2006). The leaching was carried out in duplicate at 20°C. A mass of 1g of solid was placed in 10 mL of MilliQ+ deionized water and HNO<sub>3</sub> was added to adjust the pH to the value of 3. The slag sample was coarse-grained with 73% of particles between 0.5 and 2 mm, while fly ash was fine-grained (75% particles smaller than 1 mm). Suspensions were continuously stirred for 48 hours, and leachates were filtered through 0.45 µm membrane and analyzed for Ni concentration using either ICP-OES (Thermo Scientific iCAP 6500) or ICP-MS (Thermo Scientific X-series II). Nickel isotopes were measured in extracts and residual materials using the procedure described in the main text of the article.

### Evolution of Ni isotopic composition during leaching experiment

Leaching experiments on fly ash sample (sample F2) released around 23% of total Ni initially present in the sample, whereas only 6% of the total Ni was released from smelting slag (sample SS3). The  $\delta^{60}\text{Ni}$  values of the corresponding leachates ( $\delta^{60}\text{Ni} = 0.12\text{ ‰}$  and  $0.26\text{ ‰}$  for F2 and SS3 leachates, respectively, Fig. 2) are heavier than the solid residues, whose isotopic signatures are  $\delta^{60}\text{Ni} = -0.07\text{ ‰}$  and  $0.07\text{ ‰}$  for F2 and SS3 residues, respectively.

### Nickel isotopic fractionation during proton-promoted weathering

Leaching tests were performed to understand the consequences of acid weathering on Ni release (Ettler et al., 2015, Applied Geochemistry, submitted) and we report the associated potential fractionation. The Ni leached from both slag and fly ash samples is isotopically heavier than the residual Ni. The  $\Delta_{\text{leachate-residue}}$  for the both (F2 and SS3) is to  $0.19\text{ ‰}$  ( $\delta^{60}\text{Ni}_{\text{leachate}} - \delta^{60}\text{Ni}_{\text{residue}}$ ). This feature can be explained by the preferential dissolution of

isotopically distinct phases during the incongruent dissolution of the samples, observed by Ettlér et al. (submitted). These results can be compared to those obtained for the stagnant water collected in settling ponds in Niquelândia, where fly ash is stored for more than 20 years ( $\delta^{60}\text{Ni}$  from 1.63 to 1.81 ‰).

The Ni-bearing phases weathered are mainly responsible of the  $\delta^{60}\text{Ni}$  heavier value in the leachates. In the slags, the small amount of Ni released (6%) can be explained by the mineralogical composition dominated by amorphous phases, olivine, pyroxene and FeNi particles (Ettlér et al., 2015, submitted). Amorphous phases are expected to be weathered more easily than the crystalline minerals; therefore the heavier pool observed in leachate would originate from Ni scavenged in the amorphous phases.

Fly ash presents a mineralogical composition more heterogeneous than slags, with the presence of magnesioferrite, talc, serpentine, amphibole, hematite, smectite, chlorite (Ettlér et al., 2015, submitted). These minerals are typical of saprolitic and lateritic ores (Gleeson et al., 2004; Butt and Cluzel, 2013), which present a large variability in  $\delta^{60}\text{Ni}$  values (from -0.61‰ to 0.30‰; Gall et al., 2013; Ratié et al., 2015). The preferential dissolution of some of the Ni-bearing phases such as Ni-bearing serpentine-like phases, Ni-glass and olivine (Ettlér et al., 2015, submitted) may explain the large proportion of Ni released (23%). The isotopic composition of the leachate could indicate that these Ni-bearing phases are isotopically heavier than the residual phases. This could be confirmed by the measurements of Ni isotopes at a high spatial resolution, i.e. at the Ni-bearing phase scale.

*Synthèse globale et conclusions*

## Synthèse globale et conclusions

La région Centre Ouest du Brésil possède des massifs ultrabasiques avec des ressources économiques importantes de Ni au sein de profils latéritiques. Ces gisements nickélifères ont permis l'étude du cycle du Ni dans les différents compartiments d'un système sous contraintes anthropiques par une approche pluridisciplinaire, associant mesures chimiques, mesures physiques de la spéciation solide, minéralogie, ainsi que traçage isotopique des sources et des processus affectant le nickel.

Cette thèse focalisée sur le fractionnement des isotopes du Ni dans un contexte ultrabasique a eu pour but d'identifier le comportement isotopique du Ni au sein de plusieurs compartiments en interactions les uns avec les autres. Le choix a été fait de s'intéresser en premier aux différentes unités d'un profil latéritique type (roche mère, saprolite, latérite et sol), conduisant à plusieurs questionnements sur (1) le lien entre la spéciation du Ni et sa signature isotopique, (2) le rôle joué par le cycle biologique dans les horizons de surface et (3) la composition isotopique de la phase dissoute au cours de l'altération.

Du fait de leurs ressources économiques, les massifs de Barro Alto et Niquelândia subissent une pression anthropique importante, minière et métallurgique. Ainsi, ils offrent une opportunité unique pour 1) étudier le fractionnement isotopique du nickel associé à son cycle anthropique, et 2) voir s'il est possible d'identifier la contribution anthropique dans le cycle naturel du Ni par sa signature isotopique.

### **Fractionnement isotopique lors de l'altération supergène de roches ultrabasiques**

Les résultats ont montré que l'altération de roches UB de la région Centre Ouest du Brésil (Barro Alto et Niquelândia) conduit à un fractionnement isotopique du Ni, se traduisant par une perte en isotopes lourds de la phase solide, soit un  $\Delta^{60}\text{Ni}$  de -0,47 ‰ entre la roche mère et le sol. Ce fractionnement semble associé au moins en partie à l'incorporation et à la sorption des isotopes légers du Ni sur les oxydes de Fe. En effet, les échantillons présentant majoritairement des oxydes de Fe présentent des valeurs relativement similaires et légères isotopiquement. Cette perte d'isotopes lourds est également visible par la mesure de la composition isotopique des eaux du massif, montrant qu'elle est enrichie en isotopes lourds par rapport à la roche mère et aux différentes unités du profil. En effet, les valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$

## Synthèse globale et conclusions

vont de 0,70 à 0,50 ‰ pour les eaux du massif de Barro Alto, quand la roche mère présente une valeur moyenne de +0,28 ‰.

Dans cette étude, nous n'avons pas quantifié les flux de Ni à l'échelle du profil et du bassin versant. Il serait intéressant de pouvoir les quantifier, afin d'estimer la contribution du Ni de la phase dissoute issue de l'altération des milieux UB par rapport à la composition isotopique très lourde du Ni dans les océans, sachant que des processus de complexation et d'adsorption peuvent modifier la signature isotopique mesurée à l'exutoire.

Ces travaux ont également souligné la forte hétérogénéité des valeurs de  $\delta^{60}\text{Ni}$  dans l'unité saprolitique allant de  $-0,61 \pm 0,03$  ‰ à  $1,43 \pm 0,03$  ‰. Le but a été d'établir s'il existait une relation entre la spéciation solide du Ni et sa composition isotopique, par une étude associant étude minéralogique, microscopie électronique, spectroscopie d'absorption X et analyses isotopiques, à l'échelle d'un profil latéritique complet. Dans les échantillons où la goethite est la phase porteuse principale de Ni, les signatures isotopiques sont relativement proches de celle de la roche mère où le nickel est principalement associé à une serpentine pauvre en Ni et à l'olivine. Dans l'unité saprolitique, on distingue une apparition d'échantillons avec des signatures isotopiques lourdes (jusqu'à 1,43 ‰), lorsqu'une serpentine riche en Ni (ou du moins un phyllosilicate possédant une couche octaédrique fortement substituée en Ni) et la vermiculite sont les principales phases porteuses de Ni.

Dans ce type de contexte, où les phases porteuses de Ni sont particulièrement nombreuses, il est très difficile d'identifier un lien clair et univoque entre signature isotopique et spéciation solide. C'est pourquoi, il serait intéressant de travailler à une échelle plus fine, afin de pouvoir identifier plus spécifiquement la phase porteuse de Ni responsable de sa composition isotopique, dans le cas où spéciation solide et signature isotopique seraient liées. Les expérimentations en conditions contrôlées permettent de quantifier le fractionnement isotopique associé par exemple à l'incorporation de Ni en couche octaédrique, à l'échange du Ni interfoliaire, à la formation d'un complexe de sphère interne sur les oxydes de Fe, à la complexation par les matières organiques... Une autre approche pourrait être, sur chaque niveau du profil, de procéder à l'analyse isotopique pour chaque phase porteuse de Ni identifiée, c'est-à-dire de réaliser une étude isotopique *in situ*, i.e. spatialisée à l'échelle du constituant.

## Rôle du cycle biologique sur la répartition isotopique du nickel

Les sols UB sont caractérisés par des teneurs faibles en nutriments, un rapport Ca/Mg très faibles et des concentrations en métaux élevées (Ni, Co, Cr). La flore adaptée à ce milieu présente des plantes tolérantes au Ni, ainsi que des plantes accumulatrices voire hyperaccumulatrices de Ni

Dans cette étude, trois espèces de plantes hyperaccumulatrices de Ni (*Justicia lanstykii*, *Heliotropium aff. salicoides* et *Cnidoscolus aff. urens*), et deux espèces de plantes tolérantes (*Manihot sp.* et un arbre non identifié) ont été collectées sur les sites UB de Barro Alto et Niquelândia. L'analyse élémentaire et isotopique a montré qu'il existait une grande hétérogénéité au niveau des spécimens de chaque espèce. Les raisons de cette grande variabilité sont probablement liées aux conditions édaphiques, à la spéciation aqueuse et la quantité biodisponible de Ni dans le sol, à des stades de développement différents, ainsi qu'à des différences physiologiques internes de la plante d'un point de vue génétique sur la population.

Les sols UB présentent une valeur moyenne de  $-0,11 \pm 0,10$  ‰ pour le  $\delta^{60}\text{Ni}$ . Pour toutes les plantes, hyperaccumulatrices de Ni comme tolérantes, leurs feuilles présentent systématiquement une signature isotopique plus lourde que le sol sur lesquels elles ont été collectées. Ces résultats permettent de s'interroger sur le devenir de ce pôle lourd lors de la dégradation de la matière organique et de la restitution des ions au sol. Ce pôle de Ni « lourd » libéré au cours de la biodégradation de la matière organique foliaire peut ensuite être sorbé sur les constituants du sol, comme les oxydes de Fe ce qui entrainera un fractionnement supplémentaire, prélevé par les plantes au niveau des racines, ou encore lixivié vers les eaux de surface ou les horizons plus profonds. Dans le dernier cas, il peut encore être sorbé plus en profondeur ou être évacué vers les eaux souterraines. Il conviendrait donc de quantifier les flux de Ni et les signatures isotopiques associées au niveau de parcelles sur lesquelles se développent des plantes hyperaccumulatrices de Ni ou tolérantes.

Plusieurs tendances ont été observées pour toutes les plantes prélevées. Il existe un fractionnement isotopique lors du transfert de Ni de la tige vers la feuille, qui est systématiquement enrichie en isotopes lourds du Ni. Dans le cas des plantes hyperaccumulatrices, les tiges semblent être plus riches en isotopes légers que les racines,

quand pour les plantes tolérantes, une tendance globale à l'enrichissement en isotopes lourds vers les parties aériennes est observée.

A l'évidence, il existe un cycle du Ni en surface, modifié ou amplifié par les plantes hyperaccumulatrices. Il serait intéressant d'essayer de comprendre ou de calculer à partir des masses de plantes et d'un volume de sol, ainsi que des teneurs en Ni, l'impact réel que présentent ces plantes hyperaccumulatrices sur le cycle du Ni à l'échelle d'un profil latéritique. Pour aller plus loin, il serait judicieux de travailler sur plantes totales, un nombre plus important de spécimens, ainsi que des stades de croissance différents. Une des difficultés de cette étude est d'estimer le Ni biodisponible pour les plantes, sachant que la solution du sol est très compliquée à prélever. Dans le cas idéal, des bougies poreuses ou des rhyzons introduits dans le sol pourraient nous permettre de collecter cette solution du sol et d'avoir accès directement à sa signature isotopique, sans oublier qu'un tel type de prélèvement peut engendrer un fractionnement isotopique.

### **Modifications du cycle du Ni lors des activités anthropiques**

Chacun des deux complexes UB étudiés possède une ou plusieurs mines à ciel ouvert et des usines métallurgiques destinées à la production de FeNi (entreprise Anglo American). L'extraction minière ainsi que l'activité métallurgique sont à l'origine de fortes perturbations de l'environnement, suite à l'activité extractive, la formation de tas de « stériles », la production de déchets, ...

Dans le cadre de cette étude, tous les produits issus de l'activité pyrométallurgique ont été échantillonnés (scories de réduction, de raffinage, cendres et FeNi), ainsi que le matériel entrant (mélange de minerai extrait répondant à des exigences de teneur en Ni et en autres éléments) afin de quantifier le fractionnement isotopique associé au processus pyrométallurgique. Des sols UB et non UB ont également été prélevés dans le but de pouvoir utiliser les isotopes du Ni comme traceurs de contamination,

Durant le processus pyrométallurgique, un fractionnement isotopique a été observé lors du processus de fusion en conditions réductrices qui conduit à la formation des scories de réduction. Ces résidus présentent une signature isotopique enrichie en isotopes lourds par

## Synthèse globale et conclusions

rapport au matériel entrant et au produit final, le FeNi, qui possèdent la même signature isotopique (rendement de production de  $88 \pm 10\%$ ). Les cendres présentent la même gamme de  $\delta^{60}\text{Ni}$  que le matériel entrant indiquant que leur production n'induit pas de fractionnement isotopique. Les deux déchets principaux de l'activité métallurgiques, i.e. scories de réduction et cendres, apparaissent significativement différents par leur signature isotopique.

L'utilisation des isotopes du Ni dans la traçabilité du Ni naturel vs anthropique dans la phase solide montre des limites à la suite de ces études en raison du faible fractionnement induit par les processus pyrométallurgiques.

Depuis plusieurs années, les cendres sont réinjectées dans le processus métallurgique en raison de leur teneur encore importante de Ni, alors que les scories de réduction continuent à s'accumuler et être stockées sous forme de piles aux alentours des usines. Des travaux conduits en parallèle de cette thèse par le groupe de V. Ettler de l'Université Charles de Prague ont montré que lors d'expériences de lixiviation contrôlées des cendres et des scories en batch, le résidu d'altération était enrichi en isotopes légers du Ni quand le lixiviat présentait une signature isotopique plus lourde. Ces résultats peuvent être mis en regard de ceux obtenus sur les eaux des bassins de stockage des cendres, qui sont très fortement enrichies en isotopes lourds par rapport aux cendres résiduelles. En effet, la phase dissoute des eaux de stockage de déchets est enrichie en isotopes lourds ( $1,63 \pm 0,13 \text{ ‰}$  et  $1,81 \pm 0,10 \text{ ‰}$ ) par rapport aux eaux naturelles du massif ( $0,50 \pm 0,02 \text{ ‰}$  à  $0,70 \pm 0,02 \text{ ‰}$ ). Ce résultat peut nous autoriser à utiliser les isotopes du Ni afin de tracer une éventuelle contamination liée au mélange d'eaux au contact de déchets et d'eaux naturelles du massif.

Ces résultats doivent cependant encore être affinés et les processus conduisant à ces fractionnements isotopiques doivent être mieux compris. Néanmoins, ils indiquent que le  $\delta^{60}\text{Ni}$  de la fraction dissoute des eaux de surface peut indiquer une contamination en Ni anthropique et confirment que le suivi de ces déchets est primordial pour comprendre l'éventuel impact de l'activité anthropique sur ce type de milieu à long terme.

A partir de ces résultats, il est possible de dresser un schéma bilan de ces études avec les grandes lignes du cycle du nickel dans un contexte ultrabasique. Une estimation des flux à l'échelle du bassin versant est cependant nécessaire pour pouvoir effectuer un vrai bilan du cycle global du Ni (Fig. VII-1).

## Synthèse globale et conclusions

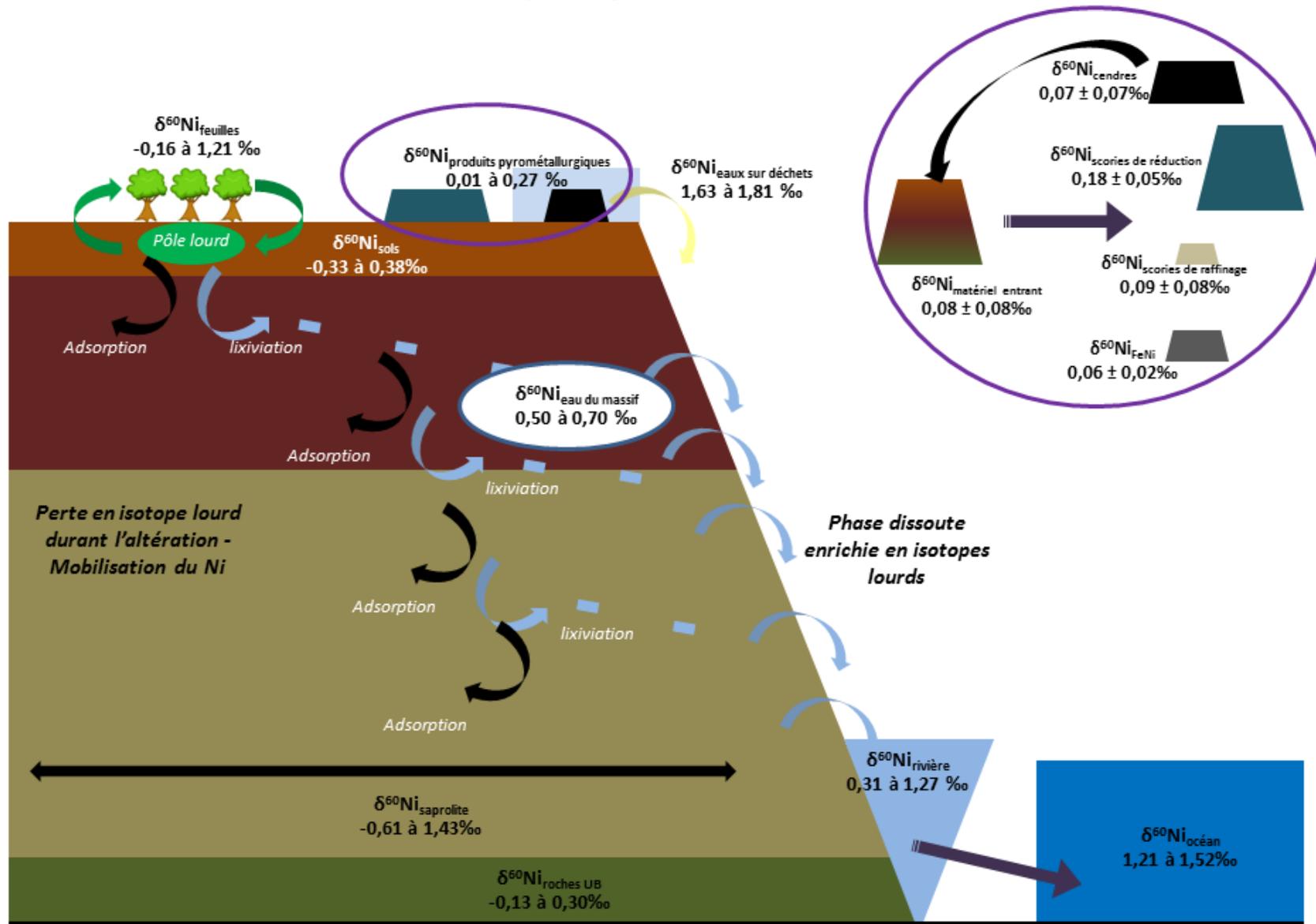


Figure VII-1 : Schéma bilan des différentes études sur le cycle biogéochimique du Ni à travers ses isotopes.

## Liste des figures

<b>Figure I-1</b> : Répartition de l'utilisation mondiale du Ni exploité en 2014 (ERAMET 2014, USGS 2015)	17
<b>Figure I-2</b> : Evolution de la production (Mt : Millions de tonnes) mondiale de Ni au cours du temps, à partir des données fournies par USGS (2015).	19
<b>Figure I-3</b> : Répartition des principaux gisements de Ni dans le Monde (modifié d'après Butt & Cluzel, 2013).	21
<b>Figure I-4</b> : Carte de distribution des serpentinites et ophiolites à la surface de la Terre (Oze et al., 2007).	23
<b>Figure I-5</b> : Classification des roches ultrabasiques d'après Streckeisen (1976). Ol : olivine, Opx : orthopyroxène, Cpx : Clinopyroxène.	24
<b>Figure I-6</b> : Diagramme de phase possible pour le système MgO-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O pour illustrer les différentes conditions de températures et de pression dans lesquelles les serpentines peuvent se former (Evans et al., 2004, 2013). A, Atg : antigorite ; B, Brc : brucite ; F, Fo : forstérite ; L, Liz : lizardite ; Tlc : talc.	25
<b>Figure I-7</b> : Répartition des couvertures latéritiques à la surface du globe (d'après Nahon et al., 2003).	26
<b>Figure I-8</b> : Solubilité relative des principaux minéraux des régolithes latéritiques à pH neutre d'après Golightly (1981).	28
<b>Figure I-9</b> : Profils types d'altération rencontrés au niveau des couvertures latéritiques développées sur roches ultrabasiques, distingués ici selon l'horizon riche en Ni (Butt & Cluzel, 2013) : A et B : oxydes, C : Silicates hydratés D : Silicates argileux. Les échelles et les épaisseurs relatives des différentes unités sont à considérer à titre d'exemple car elles sont très variables d'un profil à l'autre.	29
<b>Figure I-10</b> : Structure cristalline de la lizardite avec la diffusion suivie d'un échange d'un cation Mg <sup>2+</sup> par un cation Ni <sup>2+</sup> (modifié d'après Evans et al., 2013).	30
<b>Figure I-11</b> : Processus d'échanges de métaux au sein du compartiment sol-eau-organismes. Lien entre les processus de changement de spéciation, et les implications environnementales potentielles ( <a href="http://soils.stanford.edu/new/Index.htm">http://soils.stanford.edu/new/Index.htm</a> )	33
<b>Figure I-12</b> : Exemple d'isotopes de l'hydrogène et du carbone.	35
<b>Figure I-13</b> : Illustration schématique d'un fractionnement isotopique stable d'un métal (Fe) pendant la dissolution d'un minéral, ainsi que les valeurs des δ <sup>56</sup> Fe des différents compartiments au cours de la réaction (Wiederhold, 2015).	37
<b>Figure I-14</b> : Fractionnement isotopique cinétique dépendant de la vitesse des isotopes lourds et légers ainsi que de leur masse (Wiederhold, 2015).	38
<b>Figure I-15</b> : Fractionnement de Rayleigh décrivant l'évolution des rapports isotopique dans les différents réservoirs d'un processus unidirectionnel, affichées ici pour l'exemple des rapports d'isotopes de Cr (δ <sup>53</sup> Cr) lors de la réduction du Cr (VI) aqueux vers le Cr (III) précipité, avec une composition isotopique de départ de 0 ‰ et un facteur d'enrichissement ε de -1,3 ‰ (Wiederhold, 2015).	39
<b>Figure I-16</b> : Illustration du fractionnement isotopique à l'équilibre dépendant de la température (Wiederhold, 2015.)	40
<b>Figure I-17</b> : Illustration schématique du mécanisme de fractionnement isotopique du Hg, où l'on peut voir l'effet de NVE et MIE sur l'effet de différence de masse (MDE) (Wiederhold, 2015).	41
<b>Figure I-18</b> : Schémas illustratifs des principes de modèles de mélange pour tracer les sources avec les signatures isotopiques des métaux, a) mélange de deux pôles de signature isotopique différente et de même taille, b) mélange de deux pôles de signature isotopique différente et de taille différente, c) effet combiné de différentes tailles et de différente signature isotopique, d) système aquatique pour lequel les sources anthropiques et naturels des métaux peuvent être quantifiées par les isotopes des métaux.	45
<b>Figure I-19</b> : Variations des compositions isotopiques du nickel (‰) des échantillons terrestres publiés (Cameron et al., 2009 ; Gall et al., 2013 ; Gueguen et al., 2013 ; Cameron & Vance, 2014 ; Deng et al., 2014 ; Hofmann et al., 2014 ; Porter et al., 2014 ; Estrade et al., 2015).	48

**Figure II-1** : Localisation du massif de Niquelândia et Barro Alto et carte géologique. Répartition des intrusions stratifiées et des séquences volcano-sédimentaires dans le centre du Brésil (Ferreira-Filho et al., 2010). \_\_\_\_\_ 51

## Liste des figures

<b>Figure II-2 :</b> (a) Evolution topographique du complexe UB de Niquelândia au cours du tertiaire (1-3) et du quaternaire (4-5) (Garnier, 2009 ; modifié d'après Melfi et al., 1980), (b) photographie de la topographie de la séquence UB de Niquelândia. _____	52
<b>Figure II-3 :</b> Diagramme ombrothermique de la région de Barro Alto (données : Climate data.org). _____	53
<b>Figure II-4 :</b> Profils élémentaires dans un profil latéritique type et les trois types de minerais exploités par la mine de Barro Alto et Niquelândia (modifié d'après Anglo American). _____	55
<b>Figure II-5 :</b> a) Mine de Barro Alto, b) mine de Niquelândia, c) zone d'exploitation de Barro Alto d) végétation spécifique du Cerrado. _____	56
<b>Figure II-6 :</b> Vue schématique du fonctionnement de l'usine de pyrométallurgie de Barro Alto et de Niquelândia (modifiée à partir de données d'Anglo American). _____	57
<b>Figure II-7 :</b> a) stockage des cendres dans un bassin à Niquelândia, b) tas de scories de raffinage (blanche et noire mélangées) à Barro Alto, c) tas de scories de réduction récent à Niquelândia, d) tas de scories de réduction anciennes partiellement revégétalisés à Niquelândia. _____	58
<b>Figure II-8 :</b> Vue schématique de l'exploitation de Niquelândia à proximité du lago Serra da Mesa (Zelano et al., 2013). _____	59
<b>Figure II-9 :</b> Echantillons d'un log du massif UB de Barro Alto, fourni par le service géologique de l'entreprise Anglo American. _____	60
<b>Figure II-10 :</b> Spectre théorique d'absorption des rayons X au seuil K du Ni (8333 eV) réalisé sur un échantillon de feuille de Alyssum murale (plante hyperaccumulatrice de Ni) (Sarret et al., 2013). _____	64
<b>Figure II-11 :</b> a) Protocole de séparation sur colonne pour la première étape de purification du nickel, b) Photographie des colonnes de purification des échantillons (Etape 1, séquestration Fe), c) schéma illustratif du principe de la complexation du Fe sous forme $FeCl_4^-$ sur la résine AG1-X8. _____	71
<b>Figure II-12 :</b> a) Protocole de séparation sur colonne pour la seconde étape de purification du nickel, b) photographie des colonnes de purification des échantillons (Etape 2, séquestration Ni), c) schéma illustratif du principe de la complexation du Ni sur la résine Ni-B25-A. _____	72
<b>Figure II-13 :</b> Schéma d'un Neptune MC-ICP-MS sans les pompes. _____	73
<b>Figure II-14 :</b> Profil d'élution lors de la première colonne de chromatographie pour un échantillon de minerai. _____	77
<b>Figure II-15 :</b> Profil d'élution lors de la seconde colonne de chromatographie pour un échantillon de minerai. Le premier éluant est le citrate d'ammonium, le second est de l'eau MilliQ et le dernier éluant est de l'acide nitrique 3 M. _____	78
<b>Figure II-16 :</b> $\delta^{61}Ni$ (‰) théorique en fonction du $\delta^{61}Ni$ (‰) mesuré à l'aide d'un Neptune MC-ICP-MS. _____	80
<b>Figure II-17 :</b> Influence de Fe et de Ca sur la mesure isotopique du Ni. Les valeurs de $\delta^{60}Ni$ du standard SRM NIST 986 sont représentées en fonction de la concentration en Fe et en Ca ( $\mu g/L$ ). _____	81
<b>Figure II-18 :</b> Fractionnement de masse des isotopes du nickel, $\delta^{60}Ni$ (‰) en fonction du $\delta^{62}Ni$ (‰). _____	82
<b>Figure II-19 :</b> Comparaison de signature isotopique entre notre étude, Cameron et al., 2009 ; Gall et al., 2012, 2013 et Gueguen et al., 2013 (voir chapitre III). Le $\delta^{60}Ni$ moyen des différentes études est représenté à droite de la figure avec une erreur correspondant à l'écart type des différentes valeurs indiquées dans les études. _____	83
<b>Figure III-1:</b> Map of the study area, Barro Alto (Goiás State, Brazil) _____	90
<b>Figure III-2:</b> Comparison of data between this study, Gueguen et al. (2013) (n=6, n=8, and n=11 for Nod A-1, Nod P-1 and BHVO-2, respectively), Gall et al. (2013 and 2012) (n=10) and Cameron et al. (2009) (n is not communicated). For this study, Nod A-1 (n=8), Nod P-1 (n=10) and BHVO-2 (n=4). Error bars are 2 s.d. of NIST SRM 986 Ni for all of the measurements. Average of all published data are given on the right hand side. _____	94
<b>Figure III-3:</b> TEM (a, b and c) and SEM (d, e) images of a) S1, Sepiolite, Ni: 1.38 at %; b) S3, chlorite (Ni: 0.72 at %) with serpentine particles, Ni: 0.28 at %; c) L2, smectite Ni 0.75 at %; d) L2, chlorite Ni: traces; e) L1, chlorite Ni : 2.6 at %. _____	99
<b>Figure III-4:</b> Ni isotope composition in ‰ for the samples from this study (closed symbols) and the literature (open symbols: Gueguen et al. (2013) and Gall et al. (2013)). Average values of the literature data are shown (dunite, n= 4; peridotite, n=5; number of replicates for olivine, serpentinite and Cerra Matoso samples is not	

## Liste des figures

- communicated; our results are for two values). Error bars are 2 s.d. of NIST SRM 986 Ni for all of the measurements except when the uncertainty from the replicated measurements is higher than 0.03‰ (C2). \_ 101
- Figure III-5:** a) Nickel as a function of Mg content (normalized by Al) and b) nickel isotope data plotted against Mg:Ni ratio. The dotted arrow shows the isotopic trend during weathering. \_\_\_\_\_ 102
- Figure III-6:** XRD diffractograms of the clay-sized fraction (< 2µm) of the saprolitic (S) and lateritic (L) samples. Black line is for air dried treatment and grey line for ethylene glycol treatment. Spacing of major reflections are in nanometers. \_\_\_\_\_ 107
- Figure III-7:** EDX analyses (atom %) of smectite of saprolitic (S1: triangle) and lateritic samples (L2: square and L1: cross). \_\_\_\_\_ 108
- Figure IV-1 :** Diffractogrammes de rayons X sur poudre pour une sélection d'échantillons du profil latéritique RC, A : amphibole, C : chlorite, G : goethite, H : hématite, O : olivine, Q : quartz, Sp : serpentine, Sm : smectite, T : talc. \_\_\_\_\_ 114
- Figure IV-2:** Diffractogrammes de rayons X sur fraction argileuse (pâte orientée) pour une sélection d'échantillon du profil latéritique RC, bleu : total ; vert : traitement à l'éthylène glycol ; noir : chauffage à 500°C ; a) RC 15-16; b) RC 16-17; c) RC 18-19; d) RC 20-21; e) RC 24-25; f) RC25-26; g) RC 26-27 ; Am: amphibole, C : chlorite, G: goethite, Q : quartz , Sm: smectite, Sp: serpentine, T : talc. \_\_\_\_\_ 115
- Figure IV-3 :** Evolution de la composition élémentaire (a,b) et isotopique (c) du profil avec la profondeur. Représentation des cinq zones découpées avec : Am: amphibole, C : chlorite, G: goethite, O : olivine, Q : quartz, Sm: smectite, Sp: serpentine, T : talc. La ligne marron représente la signature isotopique de la roche mère. \_ 118
- Figure IV-4 :** Images MET des échantillons RC 4-5 avec présence de (a) goethite et (b) serpentine ; RC 16-17 avec présence de (c) goethite et (d) smectite et RC 20-21 avec présence de (e) lizardite et (f) chrysotile (Résultats complets des microanalyses en Annexe IV-1). \_\_\_\_\_ 122
- Figure IV-5 :** Images MEB des échantillons RC 27-28 avec présence de a) 1 : serpentine, 2 : olivine ; RC 21-22 avec présence de b) 1 : Oxyde de Mn + serpentine, 2 : serpentine, 3 : serpentine ; c) 1 : serpentine + oxyde de Mn ; RC 24-25 avec présence d) 1 & 2: serpentine, e) 1 & 3 : amphibole avec traces de Ni, 2 : serpentine (Résultats complets des microanalyses en Annexe IV-2). \_\_\_\_\_ 123
- Figure IV-6 :** Spectres XANES normalisés des échantillons de référence porteurs de Ni. \_\_\_\_\_ 124
- Figure IV-7 :** Spectres XANES normalisés pour les échantillons du profil latéritique. \_\_\_\_\_ 125
- Figure IV-8 :** Analyses en composantes principales pour les échantillons du profil latéritique. La variance totale expliquée par F1 et F2 est de 68,56 %. (a) Biplot représentant les corrélations entre les variables mesurées (élémentaires, isotopie du Ni, spéciation solide du Ni), (b) diagramme représentant la position des observations (échantillons du profil) exprimée en fonction des deux composantes principales F1 et F2. Les sous-groupes définis dans le texte sont représentés par des cercles. \_\_\_\_\_ 128
- Figure IV-9 :** Evolution verticale a) des proportions relatives des phases porteuses de Ni définies par combinaisons linéaires de fit XANES et b) de la signature isotopique du nickel ( $\delta^{60}\text{Ni}$  en ‰). \_\_\_\_\_ 129
- Figure IV-10 :** Vue schématique du profil latéritique étudié. \_\_\_\_\_ 131
- Figure V-1:** Photographies des espèces collectées lors de cette étude, a) *Justicia Lanstykii*, b) *Heliotropium aff. salicoides*, c) *Cnidocolus aff. urens*, d) *Manihot sp.* et e) un arbre non classé (Photos personnelles et de Raous et al., 2007). \_\_\_\_\_ 137
- Figure V-2 :** a) Teneurs en Ni extrait par le DTPA en fonction de la teneur en Ni dans les sols, b) teneurs en Ni dans les feuilles des plantes en fonction de la fraction extraite de Ni au DTPA. Les cinq types de plantes sont représentés ainsi que tous les spécimens. \_\_\_\_\_ 141
- Figure V-3 :** Teneurs en nickel pour a) *Justicia Lanstykii*, b) *Heliotropium aff. salicoides*, c) *Cnidocolus aff. urens*, d) *Manihot sp.*, e) arbre non identifié. "n" représente le nombre de spécimens collectés. Les barres d'erreurs sont de 1 s.d. et la ligne rouge en pointillés représente la concentration minimale en Ni pour être considérée comme une plante hyperaccumulatrice de Ni. \_\_\_\_\_ 143

## Liste des figures

- Figure V-4 :** Composition isotopique moyenne du Ni : a) *Justicia Lanstyakii*, b) *Heliotropium aff. salicoides*, c) *Cnidocolus aff. urens*, d) *Manihot sp.*, e) arbre non identifié. “n” représente le nombre de spécimens collectés. La barre d’erreur est définie comme 1 SD. \_\_\_\_\_ 147
- Figure VI-1:** Schematic view of the FeNi smelting and refining lines with the Ni content (adapted from Crundwell et al., 2011). \_\_\_\_\_ 158
- Figure VI-2 :**  $\delta^{60}\text{Ni}$  versus  $\delta^{62}\text{Ni}$  plot showing all the solid samples analyzed in this study (n=54) and the regression line (black line) relative to the equilibrium mass-dependent fractionation line (red line). The slope of the regression line (0.5134) is identical to that of the theoretical equilibrium fractionation law (0.5164) within uncertainty. \_\_\_\_\_ 162
- Figure VI-3:** Average values of  $\delta^{60}\text{Ni}$  and  $\delta^{62}\text{Ni}$  for all samples (Ore: Feeding materiel (n=7), F: Fly ash (n=10), SS: Smelting Slag (n=10), RS: Refined slag (n=2) and FeNi (n=2), UM soil (n= 20), non UM soil (n=4). The error bar corresponds to SD. \_\_\_\_\_ 165
- Figure VI-4:** Comparison of saprolitic and lateritic ore samples (modified from Ratié et al., 2015) with feeding material introduced in the metallurgical process and soil samples (this study). \_\_\_\_\_ 169
- Figure VI-5:** Plot  $\delta^{60}\text{Ni}$  values vs molar ratio Mg/Al for the UM soils and non-UM soils. \_\_\_\_\_ 171
- Figure VI-6:** Variations in Ni isotopic composition (‰) of published terrestrial samples (Cameron et al., 2009; Gall et al., 2012, 2013; Gueguen et al., 2013; Cameron & Vance, 2014 ; Porter et al., 2014 ; Estrade et al., 2015; Ratié et al., 2015, Ventura et al., 2015) and by-product metallurgical samples from our study (Fly ash, slag, FeNi and waste water). \_\_\_\_\_ 173
- Figure VII-1 :** Schéma bilan des différentes études sur le cycle biogéochimique du Ni à travers ses isotopes. \_ 183

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> : Répartition naturelle des isotopes du Ni dans la nature.....	16
<b>Tableau I-2</b> : Différentes familles de phases porteuses de Ni avec des exemples de formule chimique, dans les différents types de dépôts latéritiques (Butt & Cluzel, 2013). Les teneurs moyennes en Ni sont représentées en % massique. ....	21
<b>Tableau II-1</b> : Interférences potentielles sur les isotopes du nickel durant la mesure avec un MC-ICPMS (Modifié d'après Quitté & Oberli et al., 2006). ....	69
<b>Tableau II-2</b> : $\delta^{60}\text{Ni}$ exprimé en ‰ pour l'élution du standard SRM NIST 986 pur et dopé montrant le fractionnement des isotopes du nickel durant la seconde colonne de séparation.....	79
<b>Table III-1</b> : Total contents of elements, cation exchange capacity (CEC), exchangeable Ni (Exch Ni), and mineralogical composition determined after XRD and SEM/TEM-EDS investigations (+, presence; (+), traces) of ultramafic soil, ores and protolith by XRD and SEM/TEM observations. Depth of ores is not defined; /, not measured. Sm, smectite; srp, serpentine; chl, chlorite; oli, olivine; hm, hematite; goe, goethite; amp, amphibole; spi, spinel and qz, quartz. ....	97
<b>Table III-2</b> : Nickel isotope composition (in ‰) of the environmental samples and reference materials. Samples were usually spiked prior to the measurements. ....	106
* Error bars are 2 s.d. of NIST SRM 986 Ni for all of the measurements except when the uncertainty from the replicated measurements is higher than 0.03‰(C2, BA0-10 exch and S3 exch); the number of samples (n) is specified; n.c.: not communicated .....	106
**The samples S1 and S3 have been measured 5 times (4 times): 2 times with an addition of a double-spike just before the measurements and 3 times (2 times) with the addition of a double-spike before chromatography. ....	106
*** Represents two different samples with chemical separation.....	106
<b>Tableau IV-1</b> : Composition chimique, isotopique et minéralogique des échantillons du profil latéritique RC de Barro Alto, concentration des éléments en g/kg, CEC exprimée en cmolc/kg et le Ni échangeable en g/kg, $\delta^{60}\text{Ni}$ exprimé en ‰ avec une erreur de 2 S.D., Sm : smectite, Sp : serpentine, Chl : chlorite, Tc : talc, Hm : hématite, Goe : goethite, Qz : quartz, Am : amphibole, Ol : Olivine, +++ : abondant, ++ : commun, + mineur, (+) trace. ...	113
<b>Tableau IV-2</b> : Résultats des combinaisons linéaires des spectres XANES, dans le domaine d'énergie allant de -20 à +30 eV autour du seuil K de Ni. $R\text{-factor} = (\sum(\text{data-fit})^2 / \sum(\text{data}^2))$ . ....	126
<b>Tableau V-1</b> : Composition élémentaire et isotopique du Ni des sols et des plantes, teneur et isotopie du Ni extrait DTPA. Jus : <i>Justicia Lanstykii</i> , Hel : <i>Heliotropium aff. Salicoide</i> , Cni : <i>Cnidocolus aff. Urens</i> , Man : <i>Manihot sp.</i> , * collectés sur le massif UB de Barro Alto, ** collectés sur le massif UB Niquelândia.....	138
<b>Tableau V-2</b> : $\Delta^{60}\text{Ni}$ (‰) calculé à partir de la moyenne des $\delta^{60}\text{Ni}$ pour chaque compartiment de chaque espèce. Jus : <i>Justicia Lanstykii</i> , Hel: <i>Heliotropium aff. salicoide</i> , Cni: <i>Cnidocolus aff. urens</i> , Man: <i>Manihot sp.</i> , Arbre : Arbre non identifié pour lequel la tige a été remplacée par la branche pour les calculs de $\Delta^{60}\text{Ni}$ . Les moyennes d'écart type sont calculées selon la formule : $1n2\sigma$ .....	148
<b>Table VI-1</b> : Total contents of elements and Ni isotopic composition ( $\delta^{60}\text{Ni}$ , $\delta^{62}\text{Ni}$ ) of mixed Ores (Ore), Fly ash (F), Smelting Slags (SS, <sup>a</sup> old, <sup>b</sup> recent), White Refining Slags (WRS), Black Refining Slags (BRS), FeNi.....	164
<b>Table VI-2</b> : Elemental concentration (mg/L) after filtration (<0.45 $\mu\text{m}$ ) and Ni isotopic composition ( $\delta^{60}\text{Ni}$ , $\delta^{62}\text{Ni}$ ) of the water samples collected in surface of the Barro Alto massif (BA_W) and in settling ponds at Niquelândia (F_W).....	166

## Liste des tableaux

**Table VI-3:** *Chemical and isotopic composition ( $\delta^{60}\text{Ni}$  and  $\delta^{62}\text{Ni}$  in ‰) of soils collected in Barro Alto and Niquelândia; sample color according to the Munsell chart and localization (UM BA: in the UM Barro Alto complex, UM Niq: in the UM Niquelândia complex, non UM Niq: outside the UM Niquelândia complex) ..... 167*

## Références bibliographiques

- Adriano, D. C. (2001). *Trace elements in the terrestrial environment* (Springer Science & Business Media).
- Albarède, F. (2001). La géochimie. *Collection Geosciences*.
- Albarede, F., & Beard, B. (2004). Analytical methods for non-traditional isotopes. In C. M. Johnson, B. L. Beard, & F. Albarède (Eds.), *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes* (Vol. 55, pp. 113–152).
- Allègre, C., & Dyon, J. (2005). *Géologie isotopique*. Belin.
- Alloway, B. J. (2012). *Heavy Metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (Springer Science & Business Media).
- Anderson, A. J., Meyer, D. R., & Mayer, F. K. (1973). Heavy metal toxicities: levels of nickel, cobalt and chromium in the soil and plants associated with visual symptoms and variation in growth of an oat crop. *Crop and Pasture Science*, 24(4), 557–571.
- Andrianarisoa, K. S., Zeller, B., Poly, F., Siegenfuhr, H., Bienaimé, S., Ranger, J., & Dambrine, E. (2010). Control of nitrification by tree species in a common-garden experiment. *Ecosystems*, 13(8), 1171–1187.
- Aran, D., Maul, A., & Masfaraud, J.-F. (2008). A spectrophotometric measurement of soil cation exchange capacity based on cobaltihexamine chloride absorbance. *Comptes Rendus Geoscience*, 340(12), 865–871. <http://doi.org/10.1016/j.crte.2008.07.015>
- Ayrault, S., Le Pape, P., Evrard, O., Priadi, C. R., Quantin, C., Bonté, P., & Roy-Barman, M. (2014). Remanence of lead pollution in an urban river system: a multi-scale temporal and spatial study in the Seine River basin, France. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(6), 4134–4148.
- Baes, C. F., & Mesmer, R. E. (1976). *Hydrolysis of cations*. Wiley.
- Baker, A., Brooks, R., & Kersten, W. (1985). Accumulation of nickel by psychotria species from the Pacific basin. *Taxon*, 34(1), 89–95. <http://doi.org/10.2307/1221569>
- Baker, A. J. M., Proctor, J., Van Balgooy, M. M. J., & Reeves, R. D. (1992). Hyperaccumulation of nickel by the flora of the ultramafics of Palawan, Republic of the Philippines. *The Vegetation of Ultramafic (serpentine) Soils*, 291–304.
- Balistrieri, L. S., Borrok, D. M., Wanty, R. B., & Ridley, W. I. (2008). Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(2), 311–328. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.013>
- Beard, B. L., Johnson, C. M., Cox, L., Sun, H., Neilson, K. H., & Aguilar, C. (1999). Iron isotope biosignatures. *Science*, 285(5435), 1889–1892. <http://doi.org/10.1126/science.285.5435.1889>

## Références bibliographiques

- Bani, A., Echevarria, G., Sulce, S., Morel, J. L., & Mullai, A. (2007). In-situ phytoextraction of Ni by a native population of *Alyssum murale* on an ultramafic site (Albania). *Plant and Soil*, 293(1-2), 79–89. <http://doi.org/10.1007/s11104-007-9245-1>
- Banwart, S., Menon, M., Bernasconi, S. M., Bloem, J., Blum, W. E. H., Souza, D. M., ... Zhang, B. (2012). Soil processes and functions across an international network of Critical Zone Observatories: Introduction to experimental methods and initial results. *Comptes Rendus Geoscience*, 344(11-12), 758–772. <http://doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.007>
- Bariand, P., Cesbron, F., & Geffroy, J. (1977). *Les minéraux, leurs gisements, leurs associations* (Vol. 3). Minéraux et fossiles.
- Barrett, J. E. S., Taylor, K. G., Hudson-Edwards, K. A., & Charnock, J. M. (2011). Solid-phase speciation of Zn in road dust sediment. *Mineralogical Magazine*, 75(5), 2611–2629.
- Beard, B. L., Johnson, C. M., Cox, L., Sun, H., Neelson, K. H., & Aguilar, C. (1999). Iron isotope biosignatures. *Science*, 285(5435), 1889–1892. <http://doi.org/10.1126/science.285.5435.1889>
- Becquer, T., Bourdon, E., & Petard, J. (1995). Availability of nickel along a toposequence of ultramafic soils in New-Caledonia. *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule a-Sciences*, 321(7), 585–592.
- Becquer, T., Pétard, J., Duwig, C., Bourdon, E., Moreau, R., & Herbillon, A. J. (2001). Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia. *Geoderma*, 103(3–4), 291–306. [http://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00045-3](http://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00045-3)
- Becquer, T., Quantin, C., & Boudot, J. P. (2010). Toxic levels of metals in Ferralsols under natural vegetation and crops in New Caledonia. *European Journal of Soil Science*, 61(6), 994–1004. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2010.01294.x>
- Becquer, T., Quantin, C., Rotte-Capet, S., Ghanbaja, J., Mustin, C., & Herbillon, A. J. (2006). Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *European Journal of Soil Science*, 57(2), 200–213. <http://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00730.x>
- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., & Boudot, J. P. (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of the Total Environment*, 301(1-3), 251–261. [http://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00298-X](http://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00298-X)
- Bernal, M. P., McGrath, S. P., Miller, A. J., & Baker, A. J. M. (1994). Comparison of the chemical changes in the rhizosphere of the nickel hyperaccumulator *Alyssum murale* with the non-accumulator *Raphanus sativus*. *Plant and Soil*, 164(2), 251–259.
- Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., & Wilcke, W. (2010). Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(23), 6801–6813. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.044>

## Références bibliographiques

- Birck, J. L., & Lugmair, G. W. (1988). Nickel and chromium isotopes in allende inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 90(2), 131–143. [http://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90096-9](http://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90096-9)
- Black, J. R., Kavner, A., & Schauble, E. A. (2011). Calculation of equilibrium stable isotope partition function ratios for aqueous zinc complexes and metallic zinc. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75(3), 769–783. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.019>
- Brantley, S. L., Liermann, L. J., Guynn, R. L., Anbar, A., Icopini, G. A., & Barling, J. (2004). Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(15), 3189–3204. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2004.01.023>
- Boldt, J. R. (1967). The winning of nickel. *Longmans Canada LTD, Toronto, Canada. 1967, 487 P.*
- Bolou-Bi, E. B., Poszwa, A., Leyval, C., & Vigier, N. (2010). Experimental determination of magnesium isotope fractionation during higher plant growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9), 2523–2537. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.010>
- Bosio, N., Hurst, V., & Smith, R. (1975). Nickeliferous nontronite, a 15A garnierite, at Niquelândia, Goiás, Brazil. *Clays and Clay Minerals*, 23(5), 400–&. <http://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230513>
- Bouchaou, L., Michelot, J. L., Vengosh, A., Hsissou, Y., Qurtobi, M., Gaye, C. B., ... Zuppi, G. M. (2008). Application of multiple isotopic and geochemical tracers for investigation of recharge, salinization, and residence time of water in the Souss-Massa aquifer, southwest of Morocco. *Journal of Hydrology*, 352(3-4), 267–287. <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.01.022>
- Bourrelier, P. H., & Berthelin, J. (1998). *Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion* (Tec & doc-Lavoisier).
- Boutron, C., Gorchach, U., Candelone, J., Bolshov, M., & Delmas, R. (1991). Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 353(6340), 153–156. <http://doi.org/10.1038/353153a0>
- Boyd, R. S., Davis, M. A., & Balkw, K. (2008). Elemental patterns in Ni hyperaccumulating and non-hyperaccumulating ultramafic soil populations of *Senecio coronatus*. *South African Journal of Botany*, 74(1), 158–162. <http://doi.org/10.1016/j.sajb.2007.08.013>
- Bradl, H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 1–18.
- Brand, N. (1998). 2. Nickel laterites: classification and features. *Sort*, 50(100), 500.
- Brantley, S. L., Liermann, L., & Bullen, T. D. (2001). Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids. *Geology*, 29(6), 535–538. [http://doi.org/10.1130/0091-7613\(2001\)029<0535:FOFIBS>2.0.CO;2](http://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0535:FOFIBS>2.0.CO;2)

## Références bibliographiques

- Brantley, S. L., Liermann, L. J., Guynn, R. L., Anbar, A., Icopini, G. A., & Barling, J. (2004). Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(15), 3189–3204. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2004.01.023>
- Briat, J.-F., & Lebrun, M. (1999). Plant responses to metal toxicity. *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences-Series III-Sciences de La Vie*, 322(1), 43–54.
- Brooks, R. R. (1987). *Serpentine and its vegetation: a multidisciplinary approach*. Dioscorides Press.
- Brooks, R. R., Reeves, R. D., Baker, A. J. M., Rizzo, J. A., & Diaz Ferreira, H. (1990). The Brazilian serpentine plant expedition (BRASPEX), 1988. *National Geographic Research*, 6(2), 205–219.
- Brown, G. E., Foster, A. L., & Ostergren, J. D. (1999). Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7), 3388–3395. <http://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3388>
- Bruemmer, G., Gerth, J., & Tiller, K. (1988). Reaction-kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite .1. Adsorption and diffusion of metals. *Journal of Soil Science*, 39(1), 37–52.
- Buchachenko, A. L. (1995). MIE versus CIE: comparative analysis of magnetic and classical isotope effects. *Chemical Reviews*, 95(7), 2507–2528.
- Bullen, T. (2012). Stable Isotopes of Transition and Post-Transition Metals as Tracers in Environmental Studies. In M. Baskaran (Ed.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (pp. 177–203). Springer Berlin Heidelberg. Retrieved from [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-10637-8\\_10](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-10637-8_10)
- Bullen, T. D. (2014). 7.10 - Metal Stable Isotopes in Weathering and Hydrology. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (pp. 329–359). Oxford: Elsevier. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080959757005118>
- Bullen, T. D., White, A. F., Childs, C. W., Vivit, D. V., & Schulz, M. S. (2001). Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology*, 29(8), 699–702. [http://doi.org/10.1130/0091-7613\(2001\)029<0699:DOSAII>2.0.CO;2](http://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0699:DOSAII>2.0.CO;2)
- Butler, I. B., Archer, C., Vance, D., Oldroyd, A., & Rickard, D. (2005). Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(1), 430–442.
- Butt, C. R. M., & Cluzel, D. (2013). Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinities. *Elements*, 9(2), 123–128. <http://doi.org/10.2113/gselements.9.2.123>

## Références bibliographiques

- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Keirsbulck, M., & Mouchel, J.-M. (2011). Inputs of total and labile trace metals from wastewater treatment plants effluents to the Seine River. *Physics and Chemistry of the Earth*, 36(12), 500–505. <http://doi.org/10.1016/j.pce.2008.09.003>
- Caillaud, J., Proust, D., & Righi, D. (2006). Weathering sequences of rock-forming minerals in a serpentinite: Influence of microsystems on clay mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, 54(1), 87–100. <http://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540111>
- Cameron, V., & Vance, D. (2014). Heavy nickel isotope compositions in rivers and the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128(0), 195–211. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.007>
- Cameron, V., Vance, D., Archer, C., & House, C. H. (2009). A biomarker based on the stable isotopes of nickel. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(27), 10944–10948. <http://doi.org/10.1073/pnas.0900726106>
- Cances, B., Ponthieu, M., Castrec-Rouelle, M., Aubry, E., & Benedetti, M. F. (2003). Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. *Geoderma*, 113(3), 341–355.
- Carvalho-e-Silva, M. L. M., Partiti, C. S. M., Enzweiler, J., Petit, S., Netto, S. M., & de Oliveira, S. M. B. (2002). Characterization of Ni-Containing Goethites by Mössbauer Spectroscopy and Other Techniques. *Hyperfine Interactions*, 141-142(3-4), 559–576. <http://doi.org/10.1023/A:1022426220083>
- Carvalho-e-Silva, M. L., Ramos, A. Y., Tolentino, H. C. N., Enzweiler, J., Netto, S. M., & do Carmo Martins Alves, M. (2003). Incorporation of Ni into natural goethite: An investigation by X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 88(5-6), 876–882.
- Centofanti, T., Siebecker, M. G., Chaney, R. L., Davis, A. P., & Sparks, D. L. (2012). Hyperaccumulation of nickel by *Alyssum corsicum* is related to solubility of Ni mineral species. *Plant and Soil*, 359(1-2), 71–83. <http://doi.org/10.1007/s11104-012-1176-9>
- Chen, J., Gaillardet, J., & Louvat, P. (2008). Zinc isotopes in the Seine River waters, France: A probe of anthropogenic contamination. *Environmental Science & Technology*, 42(17), 6494–6501. <http://doi.org/10.1021/es800725z>
- Chen, J. H., Papanastassiou, D. A., & Wasserburg, G. J. (2009). A search for nickel isotopic anomalies in iron meteorites and chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(5), 1461–1471. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.040>
- Clemens, S. (2001). Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. *Planta*, 212(4), 475–486.
- Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., & Perdrix, E. (2006). Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environmental Science & Technology*, 40(8), 2525–2530. <http://doi.org/10.1021/es052232+>

## Références bibliographiques

- Colin, F., Nahon, D., Trescases, J.-J., & Melfi, A. J. (1990). Lateritic weathering of pyroxenites at Niquelandia, Goiás, Brazil; the supergene behavior of nickel. *Economic Geology*, 85(5), 1010–1023.
- Colin, F., Noack, Y., Trescases, J. J., & Nahon, D. (1985). The initial lateritic weathering of pyroxenites from Jacuba Niquelândia, Brazil., pp. 93–113.
- Colombié, M. (2008). *Matériaux métalliques-2ème édition*. Dunod.
- Cook, D. L., Clayton, R. N., Wadhwa, M., Janney, P. E., & Davis, A. M. (2008). Nickel isotopic anomalies in troilite from iron meteorites. *Geophysical Research Letters*, 35(1), L01203. <http://doi.org/10.1029/2007GL032431>
- Cornelis, J.-T., Weis, D., Lavkulich, L., Vermeire, M.-L., Delvaux, B., & Barling, J. (2014). Silicon isotopes record dissolution and re-precipitation of pedogenic clay minerals in a podzolic soil chronosequence. *Geoderma*, 235–236(0), 19–29. <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.06.023>
- Correia, C. T., Girardi, V. A. V., Basei, M. A. S., & Nutman, A. (2007). Cryogenian U–Pb (SHRIMP I) zircon ages of anorthosites from the upper sequences of Niquelândia and Barro Alto complexes, central Brazil., 37, 70–75.
- Correia, C. T., Girardi, V. A. V., Tassinari, C. C. G., & Jost, H. (1997). Rb–Sr and Sm–Nd geochronology of the Cana Brava layered mafic–ultramafic intrusion, Brazil, and considerations regarding its tectonic evolution., 27(163-168).
- Correia, C. T., Jost, H., Tassinari, C. C. G., Girardi, V. A. V., & Kinny, P. (1999). Ectasian Mesoproterozoic U–Pb ages (SHRIMP-II) for the metavolcano-sedimentary sequences of Juscelândia and Indaianópolis and for high-grade metamorphosed rocks of Barro Alto stratiform igneous complex, Goiás State, central Brazil. *SAAGISouth American Symposium on Isotopic Geology, Vol. 2, Actas SEGEMAR, Córdoba*, 31–33.
- Criss, R. E. (1999). *Principles of stable isotope distribution*. Oxford University Press.
- Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., & Davenport, W. G. (2011a). Chapter 1 - Overview. In F. K. C. S. M. R. G. R. G. Davenport (Ed.), *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals* (pp. 1–18). Oxford: Elsevier. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080968094100012>
- Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., & Davenport, W. G. (2011b). Chapter 29 - Extraction of Cobalt from Nickel Laterite and Sulfide Ores. In F. K. C. S. M. R. G. R. G. Davenport (Ed.), *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals* (pp. 365–376). Oxford: Elsevier. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080968094100292>
- Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., & Davenport, W. G. (2011c). Chapter 6 - Smelting of Laterite Ores to Ferronickel. In F. K. C. S. M. R. G. R. G. Davenport (Ed.), *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals* (pp.

## Références bibliographiques

- 67–83). Oxford: Elsevier. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080968094100061>
- Dalvi, A. D., Bacon, W. G., & Osborne, R. C. (2004). *Past and future of nickel laterite projects*. (W. P. Imrie & D. M. Lane, Eds.).
- Danni, J. C. M., Fuck, R. A., & Leonardos Jr., O. H. (1982). Archean and lower Proterozoic Units in Central Brazil., *71*, 291–317.
- Deng, T.-H.-B., Coquet, C., Tang, Y.-T., Sterckeman, T., Echevarria, G., Estrade, N., ... Qiu, R.-L. (2014). Nickel and Zinc Isotope Fractionation in Hyperaccumulating and Nonaccumulating Plants. *Environmental Science & Technology*, *48*(20), 11926–11933. <http://doi.org/10.1021/es5020955>
- Deoliveira, S., Trescases, J., & Melfi, A. (1992). Lateritic nickel deposits of Brazil. *Mineralium Deposita*, *27*(2), 137–146.
- Diaz, C. M., Landolt, C. A., Vahed, A., Warner, A. E. M., & Taylor, J. C. (1988). A review of nickel pyrometallurgical operations. *JOM*, *40*(9), 28–33.
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Fandeur, D., & Brown, G. E. (2015). Goethite aging explains Ni depletion in upper units of ultramafic lateritic ores from New Caledonia. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *160*, 1–15. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.015>
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Fandeur, D., Ona-Nguema, G., & Brown, G. E. (2012). Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *95*, 119–133. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.030>
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Noel, V., Brest, J., & Brown Jr, G. E. (2014). XAS evidence for Ni sequestration by siderite in a lateritic Ni-deposit from New Caledonia. *American Mineralogist*.
- Echevarria, G. (2006). *Biodisponibilité et transfert des éléments en traces dans les sols*. HDR.
- Echevarria, G., Massoura, S. T., Sterckeman, T., Becquer, T., Schwartz, C., & Morel, J. L. (2006). Assessment and control of the bioavailability of nickel in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *25*(3), 643–651.
- Echevarria, G., Morel, J. L., Fardeau, J. C., & Leclerc-Cessac, E. (1998). Assessment of phytoavailability of nickel in soils. *Journal of Environmental Quality*, *27*(5), 1064–1070.
- Ehrlich, S., Butler, I., Halicz, L., Rickard, D., Oldroyd, A., & Matthews, A. (2004). Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. *Chemical Geology*, *209*(3-4), 259–269. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.010>
- Elias, M. (2002). Nickel laterite deposits—geological overview, resources and exploitation. *Giant Ore Deposits: Characteristics, Genesis and Exploration. CODES Special Publication*, *4*, 205–220.

## Références bibliographiques

Emsley, J. (1993). Les éléments chimiques.

ERAMET. (n.d.). *ERAMET: Rapport annuel 2014*.

Esson, J., & Dos Santos, L. (1978). Chemistry and mineralogy of section through lateritic nickel deposit at Liberdade, Brazil. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section B-Applied Earth Science*, 87(MAY), B53–B60.

Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J. E., & Donard, O. F. X. (2009). Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(10), 2693–2711. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.024>

Estrade, N., Cloquet, C., Echevarria, G., Sterckeman, T., Deng, T., Tang, Y., & Morel, J.-L. (2015). Weathering and vegetation controls on nickel isotope fractionation in surface ultramafic environments (Albania). *Earth and Planetary Science Letters*, 423(0), 24–35. <http://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.04.018>

Ettler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., & Strnad, L. (2005). Leaching of APC residues from secondary Pb metallurgy using single extraction tests: the mineralogical and the geochemical approach. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1-3), 149–157. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.02.001>

Evans, B. W. (2004). The serpentinite multisystem revisited: Chrysotile is metastable. *International Geology Review*, 46(6), 479–506. <http://doi.org/10.2747/0020-6814.46.6.479>

Evans, B. W., Hattori, K., & Baronnet, A. (2013). Serpentinite: What, Why, Where? *Elements*, 9(2), 99–106. <http://doi.org/10.2113/gselements.9.2.99>

Fan, R., & Gerson, A. R. (2011). Nickel geochemistry of a Philippine laterite examined by bulk and microprobe synchrotron analyses. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75(21), 6400–6415. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2011.08.003>

Fan, R., & Gerson, A. R. (2015). Synchrotron micro-spectroscopic examination of Indonesian nickel laterites. *American Mineralogist*, 100(4), 926–934. <http://doi.org/10.2138/am-2015-5093>

Fandeur, D., Juillot, F., Morin, G., Olivi, L., Cognigni, A., Webb, S. M., ... Brown, G. E. (2009). XANES Evidence for Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn-Oxides in a Lateritic Regolith Developed on Serpentinized Ultramafic Rocks of New Caledonia. *Environmental Science & Technology*, 43(19), 7384–7390. <http://doi.org/10.1021/es900498r>

Farquhar, J., & Wing, B. A. (2005). The terrestrial record of stable sulphur isotopes: a review of the implications for evolution of Earth's sulphur cycle. *Geological Society, London, Special Publications*, 248(1), 167–177.

Ferreira Filho, C. F., Pimentel, M. M., de Araujo, S. M., & Laux, J. H. (2010). Layered intrusions and volcanic sequences in Central Brazil: Geological and geochronological constraints for Mesoproterozoic (1.25 Ga) and Neoproterozoic (0.79 Ga) igneous associations.

## Références bibliographiques

*Precambrian Large Igneous Provinces (LIPs) and Their Dyke Swarms: New Insights from High-Precision Geochronology Integrated with Paleomagnetism and Geochemistry Symposium “Mafic Dyke Swarms: A Global Perspective [MPI-04]” during the 33rd International Geological Congress, 183(3), 617–634.*  
<http://doi.org/10.1016/j.precamres.2010.06.008>

Fry, B. (2006). *Stable isotope ecology* (1st ed. 2006. 3rd. Corr. printing 2007).

Fujii, T., Moynier, F., Abe, M., Nemoto, K., & Albarède, F. (2013). Copper isotope fractionation between aqueous compounds relevant to low temperature geochemistry and biology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *110*, 29–44.

Fujii, T., Moynier, F., Blichert-Toft, J., & Albarède, F. (2014). Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *140*(0), 553–576. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.051>

Fujii, T., Moynier, F., Dauphas, N., & Abe, M. (2011). Theoretical and experimental investigation of nickel isotopic fractionation in species relevant to modern and ancient oceans. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *75*(2), 469–482. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.003>

Gaboriaud, F., & Ehrhardt, J. (2003). Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite (alpha-FeOOH) particles: An experimental and modeling study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *67*(5), 967–983. [http://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00988-2](http://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00988-2)

Gall, L., Williams, H. M., Siebert, C., Halliday, A. N., Herrington, R. J., & Hein, J. R. (2013). Nickel isotopic compositions of ferromanganese crusts and the constancy of deep ocean inputs and continental weathering effects over the Cenozoic. *Earth and Planetary Science Letters*, *375*, 148–155. <http://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.05.019>

Gall, L., Williams, H., Siebert, C., & Halliday, A. (2012). Determination of mass-dependent variations in nickel isotope compositions using double spiking and MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *27*(1), 137–145. <http://doi.org/10.1039/c1ja10209e>

Galoisy, L., Calas, G., & Brown, G. (1995). Intracrystalline distribution of ni in San-carlos olivine - an exafs study. *American Mineralogist*, *80*(9-10), 1089–1092.

Gao, B., Liu, Y., Sun, K., Liang, X., Peng, P., Sheng, G., & Fu, J. (2008). Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, *612*(1), 114–120. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.020>

Garnier, J. (1867). L’essai sur la géologie et les ressources minérales de la Nouvelle-Calédonie. (Vol. 2, pp. 1–92).

Garnier, J. (2008). *Sources et dynamique du chrome dans les sols ultramafiques de Niquelândia, Brésil.*

## Références bibliographiques

- Garnier, J., Quantin, C., Guimaraes, E., Garg, V. K., Martins, E. S., & Becquer, T. (2009). Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelandia, Brazil. *Geoderma*, *151*(3-4), 204–214. <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.04.020>
- Garnier, J., Quantin, C., Guimarães, E. M., Vantelon, D., Montargès-Pelletier, E., & Becquer, T. (2013). Cr (VI) genesis and dynamics in Ferralsols developed from ultramafic rocks: The case of Niquelândia, Brazil. *Geoderma*, *193*, 256–264.
- Gaudin, A., Decarreau, A., Noack, Y., & Grauby, O. (2005). Clay mineralogy of the nickel laterite ore developed from serpentinised peridotites at Murrin Murrin, Western Australia, pp. 231–241.
- Gaudin, A., Grauby, O., Noack, Y., Decarreau, A., & Petit, S. (2004). Accurate crystal chemistry of ferric smectites from the lateritic nickel ore of Murrin Murrin (Western Australia). I. XRD and multi-scale chemical approaches. *Clay Minerals*, *39*(3), 301–315. <http://doi.org/10.1180/0009855043930136>
- Genty, D., Massault, M., Gilmour, M., Baker, A., Verheyden, S., & Kepens, E. (1999). Calculation of past dead carbon proportion and variability by the comparison of AMS(14)C and TIMS U/Th ages on two holocene stalagmites. *Radiocarbon*, *41*(3), 251–270.
- Ghosh, S., Xu, Y., Humayun, M., & Odom, L. (2008). Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, *9*, Q03004. <http://doi.org/10.1029/2007GC001827>
- Gleeson, S. A., Butt, C. R. M., & Elias, M. (2003). Nickel laterite: a review, (54), 1,12–18.
- Gleeson, S. A., Herrington, R. J., Durango, J., Velasquez, C. A., & Koll, G. (2004). The mineralogy and geochemistry of the Cerro Matoso SA Ni laterite deposit, Montelibano, Colombia. *Economic Geology*, *99*(6), 1197–1213. <http://doi.org/10.2113/99.6.1197>
- Golightly, J. P. (1981). Nickeliferous laterite deposits, *75th anniversary Volume*, 710–735.
- Gramlich, J., Machlan, L., Barnes, I., & Paulsen, P. (1989). Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of a reference sample of nickel. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, *94*(6), 347–356. <http://doi.org/10.6028/jres.094.034>
- Gray, J. E., Pribil, M. J., Van Metre, P. C., Borrok, D. M., & Thapalia, A. (2013). Identification of contamination in a lake sediment core using Hg and Pb isotopic compositions, Lake Ballinger, Washington, USA. *Applied Geochemistry*, *29*, 1–12. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.001>
- Gueguen, B., Rouxel, O., Ponzevera, E., Bekker, A., & Fouquet, Y. (2013). Nickel Isotope Variations in Terrestrial Silicate Rocks and Geological Reference Materials Measured by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, *37*(3), 297–317. <http://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2013.00209.x>

## Références bibliographiques

- Guelke, M., & Von Blanckenburg, F. (2007). Fractionation of stable iron isotopes in higher plants. *Environmental Science & Technology*, *41*(6), 1896–1901. <http://doi.org/10.1021/es062288j>
- Guilbaud, R., Butler, I. B., & Ellam, R. M. (2011). Abiotic pyrite formation produces a large Fe isotope fractionation. *Science*, *332*(6037), 1548–1551.
- Hirata, T. (1996). Lead isotopic analyses of NIST standard reference materials using multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with a modified external correction method for mass discrimination effect. *Analyst*, *121*(10), 1407–1411. <http://doi.org/10.1039/an9962101407>
- Hoatson, D. M., Jaireth, S., & Jaques, A. L. (2006). Nickel sulfide deposits in Australia: Characteristics, resources, and potential. *Ore Geology Reviews*, *29*(3-4), 177–241. <http://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.05.002>
- Hobson, K. A. (2005). Using stable isotopes to trace long- distance dispersal in birds and other taxa. *Diversity and Distributions*, *11*(2), 157–164.
- Hochella, M. F., Kasama, T., Putnis, A., Putnis, C. V., & Moore, J. N. (2005). Environmentally important, poorly crystalline Fe/Mn hydrous oxides: Ferrihydrite and a possibly new vernadite-like mineral from the Clark Fork River Superfund Complex. *American Mineralogist*, *90*(4), 718–724.
- Hochella, M. F., Moore, J. N., Golla, U., & Putnis, A. (1999). A TEM study of samples from acid mine drainage systems: Metal-mineral association with implications for transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*(19), 3395–3406.
- Hoefs, J. (2009). *Stable isotope geochemistry* (Springer Science & Business Media).
- Hofmann, A., Bekker, A., Dirks, P., Gueguen, B., Rumble, D., & Rouxel, O. J. (2014). Comparing orthomagmatic and hydrothermal mineralization models for komatiite-hosted nickel deposits in Zimbabwe using multiple-sulfur, iron, and nickel isotope data. *Mineralium Deposita*, *49*(1), 75–100. <http://doi.org/10.1007/s00126-013-0476-1>
- Hong, S. M., Barbante, C., Boutron, C., Gabrielli, P., Gaspari, V., Cescon, P., ... Maurice-Bourgoin, L. (2004). Atmospheric heavy metals in tropical South America during the past 22000 years recorded in a high altitude ice core from Sajama, Bolivia. *Journal of Environmental Monitoring*, *6*(4), 322–326. <http://doi.org/10.1039/b314251e>
- Houhou, J., Lartiges, B. S., Montarges-Pelletier, E., Sieliechi, J., Ghanbaja, J., & Kohler, A. (2009). Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. *Science of the Total Environment*, *407*(23), 6052–6062.
- Hseu, Z. Y. (2006). Concentration and distribution of chromium and nickel fractions along a serpentinitic toposequence. *Soil Science*, *171*(4), 341–353. <http://doi.org/10.1097/01.ss.0000209354.68783.f3>

## Références bibliographiques

- Jaffré, T. (1976). Composition clinique et conditions de l'alimentation minérale des plantes sur roches ultrabasiqes. *Cah ORSTOM Ser Biol*, 11, 53–63.
- Jaffré, T. (1980). *Étude écologique du peuplement végétal des sols dérivés de roches ultrabasiqes en Nouvelle Calédonie*.
- Jenny, C. J. (1942). *Temperature compensated pressure responsive indicating instrument*. Google Patents.
- Johnson, C. M., Beard, B. L., & Albarède, F. (2004). Geochemistry of non-traditional stable isotopes. *Mineralogy & Geochemistry*.
- Jouvin, D., Louvat, P., Juillot, F., Marechal, C. N., & Benedetti, M. F. (2009). Zinc Isotopic Fractionation: Why Organic Matters. *Environmental Science & Technology*, 43(15), 5747–5754. <http://doi.org/10.1021/es803012e>
- Jouvin, D., Weiss, D. J., Mason, T. F. M., Bravin, M. N., Louvat, P., Zhao, F., ... Benedetti, M. F. (2012). Stable Isotopes of Cu and Zn in Higher Plants: Evidence for Cu Reduction at the Root Surface and Two Conceptual Models for Isotopic Fractionation Processes. *Environmental Science & Technology*, 46(5), 2652–2660. <http://doi.org/10.1021/es202587m>
- Juillot, F., Maréchal, C., Ponthieu, M., Cacaly, S., Morin, G., Benedetti, M., ... Guyot, F. (2008). Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(19), 4886–4900. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.007>
- Kennedy, V. H., Sanchez, A. L., Oughton, D. ., & Rowland, A. . (1997). Use of Single and Sequential Chemical Extractants to Assess Radionuclide and Heavy Metal Availability From Soils for Root Uptake. *Analyst*, 122(8), 89R–100R. <http://doi.org/10.1039/A704133K>
- Kerfoot, D. G., & Weir, D. R. (1988). The hydro and electrometallurgy of nickel and cobalt. *Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt*, 241–267.
- Kiczka, M., Wiederhold, J. G., Kraemer, S. M., Bourdon, B., & Kretschmar, R. (2010). Iron Isotope Fractionation during Fe Uptake and Translocation in Alpine Plants. *Environmental Science & Technology*, 44(16), 6144–6150. <http://doi.org/10.1021/es100863b>
- Kierczak, J., Neel, C., Bril, H., & Puziewicz, J. (2007). Effect of mineralogy and pedoclimatic variations on Ni and Cr distribution in serpentine soils under temperate climate. *Geoderma*, 142(1–2), 165–177. <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.08.009>
- Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., & Mihaljevič, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environment International*, 34(4), 562–577.
- L'Huillier, L., & Edighoffer, S. (1996). Extractability of nickel and its concentration in cultivated plants in Ni rich ultramafic soils of New Caledonia. *Plant and Soil*, 186(2), 255–264. <http://doi.org/10.1007/BF02415521>

## Références bibliographiques

- Lazar, C., Young, E. D., & Manning, C. E. (2012). Experimental determination of equilibrium nickel isotope fractionation between metal and silicate from 500 degrees C to 950 degrees C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *86*, 276–295. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2012.02.024>
- Le Pape, P., Quantin, C., Morin, G., Jouvin, D., Kieffer, I., Proux, O., ... Ayrault, S. (2014). Zinc Speciation in the Suspended Particulate Matter of an Urban River (Orge, France): Influence of Seasonality and Urbanization Gradient. *Environmental Science & Technology*, *48*(20), 11901–11909. <http://doi.org/10.1021/es500680x>
- Lenoble, J.-P. (1992). Future deep-sea bed mining of polymetallic nodules ore deposits. In *XV World Mining Congress* (pp. 1301–1309).
- Liao, L., Roy, A., Scheckel, K. G., Merchan, G., & Selim, H. M. (2013). Retention of Nickel in Soils: Sorption-Desorption and Extended X-ray Absorption Fine Structure Experiments. *Soil Science*, *178*(5), 215–221. <http://doi.org/10.1097/SS.0b013e31829a3f0a>
- Manceau, A., & Calas, G. (1985). Heterogeneous distribution of nickel in hydrous silicates from new caledonia ore-deposits. *American Mineralogist*, *70*(5-6), 549–558.
- Manceau, A., Calas, G., & Decarreau, A. (1985). Nickel-bearing clay-minerals .1. Optical spectroscopic study of nickel crystal-chemistry. *Clay Minerals*, *20*(3), 367–387. <http://doi.org/10.1180/claymin.1985.020.3.08>
- Manceau, A., Marcus, M. A., & Tamura, N. (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *49*(1), 341–428.
- Manceau, A., Schlegel, M. L., Musso, M., Sole, V. A., Gauthier, C., Petit, P. E., & Trolard, F. (2000). Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *64*(21), 3643–3661. [http://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00427-0](http://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00427-0)
- Massoura, S. T., Echevarria, G., Becquer, T., Ghanbaja, J., Leclere-Cessac, E., & Morel, J.-L. (2006). Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils. *Geoderma*, *136*(1-2), 28–37. <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.01.008>
- Mattielli, N., Petit, J. C. J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., ... Weis, D. (2009). Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery. *Atmospheric Environment*, *43*(6), 1265–1272. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.030>
- Mattielli, N., Rimetz, J., Petit, J., Perdrix, E., Deboudt, K., Flament, P., & Weis, D. (2006). Zn-Cu isotopic study and speciation of airborne metal particles within a 5-km zone of a lead/zinc smelter. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *70*(18), A401–A401. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.808>
- McGrath, S. P., Shen, Z. G., & Zhao, F. J. (1997). Heavy metal uptake and chemical changes in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* and *Thlaspi ochroleucum* grown in contaminated soils. *Plant and Soil*, *188*(1), 153–159.

## Références bibliographiques

- McGrath, S., & Smith, S. (1995). Chromium and nickel. In Heavy metals. In soil, B.J. Alloway, 2nd ed., Springer, 152-177.
- McLaughlin, M. J., Hamon, R. E., McLaren, R. G., Speir, T. W., & Rogers, S. L. (2000). Review: A bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zealand. *Australian Journal of Soil Research*, 38(6), 1037–1086. <http://doi.org/10.1071/SR99128>
- McNeil, I. (1990). *An encyclopedia of the history of technology*. Routledge.
- Melfi, A. J. (1974). Características geoquímicas e mineralógicas dos estádios iniciais da alteração superficial das rochas ultrabásicas de Barro Alto (GO)., 117–128.
- Melfi, A. J., Trescases, J. J., & Barros de Oliveira, S. M. (1980). Les latérites nickélicifères du Brésil: ORSTOM, 11, 1232–1243.
- Michener, R., & Lajtha, K. (n.d.). *Stable isotopes in ecology and environmental science* (2nd Edition). Wiley-Blackwell.
- Mikutta, C., Wiederhold, J. G., Cirpka, O. A., Hofstetter, T. B., Bourdon, B., & Von Gunten, U. (2009). Iron isotope fractionation and atom exchange during sorption of ferrous iron to mineral surfaces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 73(7), 1795–1812. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.014>
- Minguzzi, C., & Vergnano, O. (1948). Il contenuto di nichel nelle ceneri di Alyssum bertolonii Desv. *Mem. Soc. Tosc. Sci. Nat. Ser. A*, 55, 49–77.
- Montarges-Pelletier, E., Chardot, V., Echevarria, G., Michot, L. J., Bauer, A., & Morel, J.-L. (2008). Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: an X-ray spectroscopic study. *Phytochemistry*, 69(8), 1695–1709.
- Morand, P., & Allègre, C. J. (1983). Nickel isotopic studies in meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 63(2), 167–176. [http://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90034-1](http://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90034-1)
- Morgan, J. L. L., Wasylenki, L. E., Nuester, J., & Anbar, A. D. (2010). Fe Isotope Fractionation during Equilibration of Fe-Organic Complexes. *Environmental Science & Technology*, 44(16), 6095–6101. <http://doi.org/10.1021/es100906z>
- Moynier, F., Blichert-Toft, J., Telouk, P., Luck, J.-M., & Albarede, F. (2007). Comparative stable isotope geochemistry of Ni, Cu, Zn, and Fe in chondrites and iron meteorites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(17), 4365–4379. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2007.06.049>
- Moynier, F., Pichat, S., Pons, M.-L., Fike, D., Balter, V., & Albarède, F. (2009). Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Advances in Experimental and Theoretical Isotope Geochemistry*, 267(3–4), 125–130. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.09.017>

## Références bibliographiques

- Mudd, G. M. (2010). Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites. *Ore Geology Reviews*, 38(1-2), 9–26. <http://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2010.05.003>
- Myers, N., Mittermeier, R. A., Mittermeier, C. G., da Fonseca, G. A. B., & Kent, J. (2000). Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature*, 403(6772), 853–858. <http://doi.org/10.1038/35002501>
- Nahon, D. (2003). Altérations dans la zone tropicale. Signification à travers les mécanismes anciens et/ou encore actuels. *Comptes Rendus Geoscience*, 335(16), 1109–1119. <http://doi.org/10.1016/j.crte.2003.10.008>
- Nahon, D. B., & Colin, F. (1982). Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions. *American Journal of Science*, 282(8), 1232–1243.
- Naidu, R., Oliver, D., & McConnell, S. (2003). Heavy metal phytotoxicity in soils. In *proceedings of the fifth National workshop on the Assessment of site contamination National Environment Protection Council service corporation Adelaide SA*.
- Naldrett, A. J., Hoffman, E. L., Green, A. H., Chou, C.-L., Naldrett, S. R., & Alcock, R. A. (1979). The composition of ni-sulfide ores, with particular reference to their content of pge and Au. *Canadian Mineralogist*, 17, 403–415.
- Nriagu, J., & Pacyna, J. (1988). Quantitative assesment of worldwide contamination of air, water and soils by trace-metals. *Nature*, 333(6169), 134–139. <http://doi.org/10.1038/333134a0>
- O'Reilly, S. E., & Hochella, M. F. (2003). Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23), 4471–4487.
- Oze, C., Bird, D. K., & Fendorf, S. (2007). Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(16), 6544–6549. <http://doi.org/10.1073/pnas.0701085104>
- Oze, C., Fendorf, S., Bird, D. K., & Coleman, R. G. (2004). Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan Complex of California. *American Journal of Science*, 304(1), 67–101. <http://doi.org/10.2475/ajs.304.1.67>
- Pearson, K. (1901). Principal components analysis. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 6(2), 559.
- Pedro, G. (1968). Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn*, 10(5), 457–470.
- Peel, M. C., Finlayson, B. L., & McMahon, T. A. (2007). Updated world map of the Koppen-Geiger climate classification. *Hydrology and Earth System Sciences*, 11(5), 1633–1644.

## Références bibliographiques

- Pimentel, M. M., Ferreira Filho, C. F., & Armstrong, R. A. (2004). Shrimp U–Pb and Sm–Nd ages of the Niquelândia Layered Complex: Meso (1.25 Ga) and Neoproterozoic (0.79 Ga) extensional events in Central Brazil., *132*, 132–135.
- Pimentel, M. M., Ferreira Filho, C. F., & Armele, A. (2006). Neoproterozoic age of the Niquelândia complex, Central Brazil: further ID-TIMS and Sm–Nd isotopic evidence., *21*, 228–238.
- Pokrovsky, O. S., Viers, J., Emnova, E. E., Kompantseva, E. I., & Freydier, R. (2008). Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr) oxides: Possible structural control. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, *72*(7), 1742–1757. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.018>
- Pokrovsky, O. S., Viers, J., & Freydier, R. (2005). Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, *291*(1), 192–200. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.079>
- Porter, S. J., Selby, D., & Cameron, V. (2014). Characterising the nickel isotopic composition of organic-rich marine sediments. *Chemical Geology*, *387*(0), 12–21. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.017>
- Proctor, J. (1975). The ecology of serpentine soils. *Adv. Ecol. Res.*, *9*, 255–366.
- Puschenreiter, M., Schnepf, A., Millan, I. M., Fitz, W. J., Horak, O., Klepp, J., ... Wenzel, W. W. (2005). Changes of Ni biogeochemistry in the rhizosphere of the hyperaccumulator *Thlaspi goesingense*. *Plant and Soil*, *271*(1-2), 205–218. <http://doi.org/10.1007/s11104-004-2387-5>
- Puschenreiter, M., Wiczorek, S., Horak, O., & Wenzel, W. W. (2003). Chemical changes in the rhizosphere of metal hyperaccumulator and excluder *Thlaspi* species. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *166*(5), 579–584.
- Quantin, C., Becquer, T., Rouiller, J. H., & Berthelin, J. (2001). Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. *Biogeochemistry*, *53*(3), 323–340. <http://doi.org/10.1023/A:1010680531328>
- Quantin, C., Becquer, T., Rouiller, J. H., & Berthelin, J. (2002). Redistribution of metals in a New Caledonia ferralsol after microbial weathering. *Soil Science Society of America Journal*, *66*(6), 1797–1804.
- Quantin, P., Bourdon, E., & Becquer, T. (1997). Minéralogie et contraintes édaphiques des sols “ferritiques” dérivés de roches ultramafiques en Nouvelle-Calédonie: Relations entre constituants minéraux et disponibilité en certains éléments (Al, Fe, Si, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Zn et Mo) facilement solubles. In: Jaffré T, Reeves RD & Becquer T (Eds) *Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères* (pp 13–24). ORSTOM, Nouméa.

## Références bibliographiques

- Quantin, C., Ettler, V., Garnier, J., & Šebek, O. (2008). Sources and extractibility of chromium and nickel in soil profiles developed on Czech serpentinites. *Comptes Rendus Geoscience*, 340(12), 872–882. <http://doi.org/10.1016/j.crte.2008.07.013>
- Quitté, G., Meier, M., Latkoczy, C., Halliday, A. N., & Günther, D. (2006). Nickel isotopes in iron meteorites—nucleosynthetic anomalies in sulphides with no effects in metals and no trace of  $^{60}\text{Fe}$ . *Earth and Planetary Science Letters*, 242(1), 16–25.
- Quitte, G., & Oberli, F. (2006). Quantitative extraction and high precision isotope measurements of nickel by MC-ICPMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(11), 1249–1255. <http://doi.org/10.1039/b607569j>
- Rabenhorst, M. C., Foss, J. E., & Fanning, D. S. (1982). Genesis of Maryland soils formed from serpentinite. *Soil Science Society of America Journal*, 46(3), 607–616.
- Raous, S. (2008). Levantamento Preliminar de Espécies Vegetais Tolerantes ao Níquel, Niquelândia, GO.
- Raous, S., Echevarria, G., Sterckeman, T., Hanna, K., Thomas, F., Martins, E. S., & Becquer, T. (2013). Potentially toxic metals in ultramafic mining materials: Identification of the main bearing and reactive phases. *Geoderma*, 192, 111–119. <http://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.08.017>
- Ratié, G., Jouvin, D., Garnier, J., Rouxel, O., Miska, S., Guimarães, E., ... Quantin, C. (2015). Nickel isotope fractionation during tropical weathering of ultramafic rocks. *Chemical Geology*, 402(0), 68–76. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.039>
- Ratié, G., Quantin, C., Jouvin, D., Calmels, D., Ettler, V., Sivry, Y., ... Garnier, J. (2015b). Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and refining: Implications for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils. *Applied Geochemistry*. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.005>
- Rauch, J. N., & Pacyna, J. M. (2009). Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Global Biogeochemical Cycles*, 23, GB2001. <http://doi.org/10.1029/2008GB003376>
- Rawlins, B., McGrath, S., Scheib, A., Breward, N., Cave, M., Lister, T., ... Carter, S. (2012). *The advanced soil geochemical atlas of England and Wales*.
- Reck, B. K., Müller, D. B., Rostkowski, K., & Graedel, T. E. (2008). Anthropogenic nickel cycle: Insights into use, trade, and recycling. *Environmental Science & Technology*, 42(9), 3394–3400.
- Reeves, R. D., & Baker, A. J. (2000). Metal-accumulating plants. *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment*. Wiley, New York, 193–229.
- Reeves, R. D., Baker, A. J. M., Becquer, T., Echevarria, G., & Miranda, Z. J. G. (2007). The flora and biogeochemistry of the ultramafic soils of Goias state, Brazil. *Plant and Soil*, 293(1-2), 107–119. <http://doi.org/10.1007/s11104-007-9192-x>

## Références bibliographiques

- Reeves, R. D., Baker, A. J. M., Borhidi, A., & Berazain, R. (1996). Nickel accumulating plants from the ancient serpentine soils of Cuba. *New Phytologist*, 133(2), 217–224. <http://doi.org/10.1111/j.1469-8137.1996.tb01888.x>
- Reeves, R. D., Baker, A. J. M., Borhidi, A., & Berazain, R. (1999). Nickel hyperaccumulation in the serpentine flora of Cuba. *Annals of Botany*, 83(1), 29–38. <http://doi.org/10.1006/anbo.1998.0786>
- Reeves, R. D., Baker, A. J. M., & Romero, R. (2007). The ultramafic flora of the Santa Elena peninsula, Costa Rica: A biogeochemical reconnaissance. *Journal of Geochemical Exploration*, 93(3), 153–159. <http://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.04.002>
- Regelous, M., Elliott, T., & Coath, C. D. (2008). Nickel isotope heterogeneity in the early Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1-2), 330–338. <http://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.05.001>
- Ribeiro, J. F., Sano, S. M., Macedo, J., & Silva, J. A. (n.d.). Os principais tipos fitofisionômicos da região dos cerrados. Planaltina: Embrapa-CPAC, 21–28.
- Richter, F. M., Dauphas, N., & Teng, F.-Z. (2009). Non-traditional fractionation of non-traditional isotopes: Evaporation, chemical diffusion and Soret diffusion. *Chemical Geology*, 258(1-2), 92–103. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.011>
- Ried, J. G. (1988). Oil to coal conversion at Greenvale. Extractive metallurgy of nickel and Cobalt, 325–334.
- Rivalenti, G., Girardi, V. A. V., Sinigoi, S., Rossi, A., & Siena, F. (1982). The Niquelândia mafic-ultramafic complex of Central Goiás, Brazil: petrological considerations., 12, 380–391.
- Romic, M., & Romic, D. (2003). Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area. *Environmental Geology*, 43(7), 795–805. <http://doi.org/10.1007/s00254-002-0694-9>
- Rosenberg, S. J. (1968). *Nickel and its alloys*. DTIC Document.
- Routhier, P. (1980). *Où sont les métaux pour l'avenir?: les provinces métalliques: essai de métallogénie globale*. Editions du BRGM.
- Ryan, B. M., Kirby, J. K., Degryse, F., Harris, H., McLaughlin, M. J., & Scheiderich, K. (2013). Copper speciation and isotopic fractionation in plants: uptake and translocation mechanisms. *New Phytologist*, 199(2), 367–378. <http://doi.org/10.1111/nph.12276>
- Sarret, G., Smits, E. A. H. P., Michel, H. C., Isaure, M. P., Zhao, F. J., & Tappero, R. (2013). Chapter One - Use of Synchrotron-Based Techniques to Elucidate Metal Uptake and Metabolism in Plants. In Donald L. Sparks (Ed.), *Advances in Agronomy* (Vol. Volume 119, pp. 1–82). Academic Press. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124072473000019>

## Références bibliographiques

- Sauve, S., Naidu, R., Gupta, V., Rogers, S., Kookana, R. S., Bolan, N. S., & Adriano, D. C. (2003). The role of chemical speciation in bioavailability. In *Bioavailability, toxicity and risk relationships in ecosystems. 4th International Symposium on the Biogeochemistry of Trace Elements, Berkeley, California, USA, 23-26 June 1997*. (pp. 59–82). Science Publishers, Inc.
- Schauble, E. A. (2004). Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1), 65–111.
- Schauble, E. A. (2007). Role of nuclear volume in driving equilibrium stable isotope fractionation of mercury, thallium, and other very heavy elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9), 2170–2189.
- Schauble, E. A., Méheut, M., & Hill, P. S. (2009). Combining metal stable isotope fractionation theory with experiments. *Elements*, 5(6), 369–374.
- Schiffman, P., & Southard, R. J. (1996). Cation exchange capacity of layer silicates and palagonitized glass in mafic volcanic rocks: A comparative study of bulk extraction and in situ techniques. *Clays and Clay Minerals*, 44(5), 624–634.
- Schwertmann, U., & Latham, M. (1986). Properties of iron-oxides in some New-Caledonian oxisols. *Geoderma*, 39(2), 105–123. [http://doi.org/10.1016/0016-7061\(86\)90070-4](http://doi.org/10.1016/0016-7061(86)90070-4)
- Shannon, R. (1976). Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(SEP1), 751–767. <http://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Sherman, D. M. (2013). Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: predictions from hybrid density functional theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118, 85–97.
- Sherwood Lollar, B. (2005). *Environmental geochemistry* (Elsevier).
- Shiel, A. E., Weis, D., & Orians, K. J. (2010). Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining. *Science of the Total Environment*, 408(11), 2357–2368. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.016>
- Shimamura, T., & Lugmair, G. W. (1983). Ni isotopic compositions in Allende and other meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 63(2), 177–188. [http://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90035-3](http://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90035-3)
- Shukolyukov, A., & Lugmair, G. (1993). Live iron-60 in the early solar-system. *Science*, 259(5098), 1138–1142. <http://doi.org/10.1126/science.259.5098.1138>
- Siebert, C., Nagler, T. F., & Kramers, J. D. (2001). Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2, art. no.–2000GC000124.
- Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J. E., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., ... Dupré, B. (2008). Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort–Lot River

## Références bibliographiques

system. *Chemical Geology*, 255(3–4), 295–304.  
<http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.038>

Skulan, J. L., Beard, B. L., & Johnson, C. M. (2002). Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 66(17), 2995–3015. [http://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00902-X](http://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00902-X)

Smolders, E., Versieren, L., Shuofei, D., Mattielli, N., Weiss, D., Petrov, I., & Degryse, F. (2013). Isotopic fractionation of Zn in tomato plants suggests the role of root exudates on Zn uptake. *Plant and Soil*, 370(1-2), 605–613. <http://doi.org/10.1007/s11104-013-1655-7>

Sonke, J. E. (2011). A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75(16), 4577–4590. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2011.05.027>

Sonke, J. E., Sivry, Y., Viers, J., Freydier, R., Dejonghe, L., Andre, L., ... Dupre, B. (2008). Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical Geology*, 252(3-4), 145–157. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.02.006>

Sparks, D. L. (2003). *Environmental Soil Chemistry, Second Edition*.

Steele, R. C. J., Elliott, T., Coath, C. D., & Regelous, M. (2011). Confirmation of mass-independent Ni isotopic variability in iron meteorites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 75(24), 7906–7925. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2011.08.030>

Stetson, S. J., Gray, J. E., Wanty, R. B., & Macalady, D. L. (2009). Isotopic Variability of Mercury in Ore, Mine-Waste Calcine, and Leachates of Mine-Waste Calcine from Areas Mined for Mercury. *Environmental Science & Technology*, 43(19), 7331–7336. <http://doi.org/10.1021/es9006993>

Stone, M., & Marsalek, J. (1996). Trace metal composition and speciation in street sediment: Sault Ste. Marie, Canada. *Water, Air, and Soil Pollution*, 87(1-4), 149–169.

Strakhov, N. M. (n.d.). Principles of lithogenesis (Vol. 1). Edinburgh: Oliver and Boyd.

Streckeisen, A. (1976). *Classification of the common igneous rocks by means of their chemical composition: a provisional attempt*.

Tang, Y.-T., Cloquet, C., Sterckeman, T., Echevarria, G., Carignan, J., Qiu, R.-L., & Morel, J.-L. (2012). Fractionation of Stable Zinc Isotopes in the Field-Grown Zinc Hyperaccumulator *Noccaea caerulescens* and the Zinc-Tolerant Plant *Silene vulgaris*. *Environmental Science & Technology*, 46(18), 9972–9979. <http://doi.org/10.1021/es3015056>

Tanimizu, M., & Hirata, T. (2006). Determination of natural isotopic variation in nickel using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(12), 1423–1426. <http://doi.org/10.1039/B609543G>

## Références bibliographiques

- Taylor, G. J., Stadt, K. J., & Dale, M. R. (1991). Modelling the phytotoxicity of aluminum, cadmium, copper, manganese, nickel, and zinc using the Weibull frequency distribution. *Canadian Journal of Botany*, 69(2), 359–367.
- Tessier, A., Campbell, P. G., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
- Thiemens, M. H. (2013). Introduction to chemistry and applications in nature of mass independent isotope effects special feature. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(44), 17631–17637.
- Thiemens, M. H., Chakraborty, S., & Dominguez, G. (2012). The physical chemistry of mass-independent isotope effects and their observation in nature. *Annual Review of Physical Chemistry*, 63, 155–177.
- TRESCASES, J. (1975). *L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale - Formation des gisements nickélicifères de Nouvelle-Calédonie* (Vol. Mémoire ORSTOM).
- Trescases, J.-J. (1979). Remplacement progressif des silicates par les hydroxides de fer et de nickel dans les profils d'altération tropicale des roches ultrabasiques. Accumulation résiduelle et épigénie. *Sci. Geol. Bull.*, 32(4), 181–188.
- Trescases, J.-J. (1986). Nickeliferous laterites: A review on the contributions of the last ten years. *Memoirs of the Geological Survey of India*, 120, 51–62.
- Trescases, J.-J., Melfi, A. J., & de Oliveira, S. B. (1981). Nickeliferous laterites of Brazil.
- USGS. (n.d.). *U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2015*.
- Van der Ent, A., Baker, A. J. M., Reeves, R. D., pollard, A. J., & Schat, H. (2013). Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. *Plant and Soil*, 362(1-2), 319–334. <http://doi.org/10.1007/s11104-012-1287-3>
- Van der Ent, A., & Reeves, R. D. (2015). Foliar metal accumulation in plants from copper-rich ultramafic outcrops: case studies from Malaysia and Brazil. *Plant and Soil*, 389(1-2), 401–418. <http://doi.org/10.1007/s11104-015-2385-9>
- Ventura, G. T., Gall, L., Siebert, C., Prytulak, J., Szatmari, P., Hürlimann, M., & Halliday, A. N. (2015). The stable isotope composition of vanadium, nickel, and molybdenum in crude oils. *Applied Geochemistry*, 59, 104–117. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.04.009>
- Viers, J., Oliva, P., Nonell, A., Gelabert, A., Sonke, J. E., Freydier, R., ... Dupre, B. (2007). Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology*, 239(1-2), 124–137. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.01.005>
- Villanova-de-Benavent, C., Proenza, J. A., Galí, S., García-Casco, A., Tauler, E., Lewis, J. F., & Longo, F. (2014). Garnierites and garnierites: Textures, mineralogy and geochemistry of

## Références bibliographiques

garnierites in the Falcondo Ni-laterite deposit, Dominican Republic. *Ore Geology Reviews*, 58, 91–109.

Voegelin, A., & Kretzschmar, R. (2005). Formation and dissolution of single and mixed Zn and Ni precipitates in soil: Evidence from column experiments and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 39(14), 5311–5318.

Von Blanckenburg, F., von Wiren, N., Guelke, M., Weiss, D. J., & Bullen, T. D. (2009). Fractionation of Metal Stable Isotopes by Higher Plants. *Elements*, 5(6), 375–380. <http://doi.org/10.2113/gselements.5.6.375>

Walker, R. B. (1954). The ecology of serpentine soils. 2. Factors affecting plant growth on serpentine soils. *Ecology*, 35(2), 259–266.

Wang, X., Johnson, T. M., & Ellis, A. S. (2015). Equilibrium isotopic fractionation and isotopic exchange kinetics between Cr(III) and Cr(VI). *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 153, 72–90. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.003>

Wasylenki, L. E., Howe, H. D., Spivak-Birndorf, L. J., & Bish, D. L. (2015). Ni isotope fractionation during sorption to ferrihydrite: Implications for Ni in banded iron formations. *Chemical Geology*, 400, 56–64. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.007>

Wasylenki, L., Spivack-Birndorf, L., Howe, H., & Wells, R. (2014). Experiments reveal the mechanism by which Ni isotopes fractionate in the weathering environment. abstract Goldschmidt.

Weiss, D. J., Boye, K., Caldeas, C., & Fendorf, S. (2014). Zinc Isotope Fractionation during Early Dissolution of Biotite Granite. *Soil Science Society of America Journal*, 78(1), 171–179. <http://doi.org/10.2136/sssaj2012.0426>

Weiss, D. J., Mason, T. F. D., Zhao, F. J., Kirk, G. J. D., Coles, B. J., & Horstwood, M. S. A. (2005). Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist*, 165(3), 703–710. <http://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01307.x>

Weiss, D. J., Rehkamper, M., Schoenberg, R., McLaughlin, M., Kirby, J., Campbell, P. G. C., ... Gioia, S. (2008). Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment. *Environmental Science & Technology*, 42(3). <http://doi.org/10.1021/es0870855>

Welch, R. M. (1981). The biological significance of nickel. *Journal of Plant Nutrition*, 3(1-4), 345–356.

Welch, S. A., Beard, B. L., Johnson, C. M., & Braterman, P. S. (2003). Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(22), 4231–4250. [http://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00266-7](http://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00266-7)

## Références bibliographiques

- Wells, M. A., Ramanaidou, E. R., Verrall, M., & Tessarolo, C. (2009). Mineralogy and crystal chemistry of “garnierites” in the Goro lateritic nickel deposit, New Caledonia. *European Journal of Mineralogy*, 21(2), 467–483. <http://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1910>
- Weng, L. P., Temminghoff, E. J. M., & van Riemsdijk, W. H. (2001). Contribution of individual sorbents to the control of heavy metal activity in sandy soil. *Environmental Science & Technology*, 35(22), 4436–4443. <http://doi.org/10.1021/es010085j>
- Wenzel, W. W., Bunkowski, M., Puschenreiter, M., & Horak, O. (2003). Rhizosphere characteristics of indigenously growing nickel hyperaccumulator and excluder plants on serpentine soil. *Environmental Pollution*, 123(1), 131–138.
- Whittaker, R. H. (1954). The ecology of serpentine soils. *Ecology*, 258–288.
- Wiederhold, J. G. (2015). Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry. *Environmental Science & Technology*, 49(5), 2606–2624. <http://doi.org/10.1021/es504683e>
- Wiederhold, J. G., Teutsch, N., Kraemer, S. M., Halliday, A. N., & Kretzschmar, R. (2007). Iron isotope fractionation in oxic soils by mineral weathering and podzolization. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(23), 5821–5833. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.023>
- Wombacher, F., Rehkamper, M., & Mezger, K. (2004). Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(10), 2349–2357. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.013>
- Wu, L., Druschel, G., Findlay, A., Beard, B. L., & Johnson, C. M. (2012). Experimental determination of iron isotope fractionations among –FeSaq–Mackinawite at low temperatures: Implications for the rock record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89, 46–61. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.047>
- Yang, X. E., Baligar, V. C., Foster, J. C., & Martens, D. C. (1997). Accumulation and transport of nickel in relation to organic acids in ryegrass and maize grown with different nickel levels. *Plant and Soil*, 196(2), 271–276. <http://doi.org/10.1023/A:1004270528532>
- Young, E. D., Galy, A., & Nagahara, H. (2002). Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(6), 1095–1104.
- Zelano, I., Sivry, Y., Quantin, C., Gelabert, A., Tharaud, M., Jouvin, D., ... Benedetti, M. F. (2013). Colloids and suspended particulate matters influence on Ni availability in surface waters of impacted ultramafic systems in Brazil. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 435, 36–47. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.051>
- Zhao, F. J., Hamon, R. E., & McLaughlin, M. J. (2001). Root exudates of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* do not enhance metal mobilization. *New Phytologist*, 151(3), 613–620.

## Références bibliographiques

Zhu, X. K., Guo, Y., Williams, R. J. P., O’Nions, R. K., Matthews, A., Belshaw, N. S., ... Salvato, B. (2002). Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 200(1-2), 47–62. [http://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00615-5](http://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00615-5)

Zornoza, P., Robles, S., & Martin, N. (1999). Alleviation of nickel toxicity by ammonium supply to sunflower plants. *Plant and Soil*, 208(2), 221–226.