



Université Henri Poincaré de Nancy

U.F.R. S.T.M.P.

Ecole doctorale : RP2E



Mémoire présenté  
en vue de l'obtention de

## L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES SPECIALITE SCIENCE DES SOLS

par

**Thierry BECQUER**

Soutenu publiquement le

2005

Devant le jury composé de :

<b>Marc Benedetti</b>	Professeur	Université de Paris VI I	Rapporteur
<b>Jacques Berthelin</b>	Directeur de Recherche	CNRS, Nancy	Examineur
<b>Fabrice Colin</b>	Directeur de Recherche	IRD, Nouméa	Rapporteur
<b>Bruno Delvaux</b>	Professeur	Université Catholique de Louvain-la-Neuve (Belgique)	Rapporteur
<b>Michel Jauzein</b>	Professeur	Université Nancy I	Examineur
<b>Patrick Lavelle</b>	Professeur	Université Paris VI	Examineur



# Avant Propos

La rédaction de ce mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches a été l'occasion de retracer le chemin parcouru, mais aussi de penser à toutes celles et ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, à travers, bien sûr, les travaux de recherche qui l'ont alimenté, mais aussi, à travers les moments passés ensemble.

Ces souvenirs vont en premier lieu aux étudiants que j'ai encadrés, pour leur enthousiasme, la confiance apportée ; ils ont été une source constante de motivation, de stimulation dans mes travaux. J'espère que nous aurons encore l'occasion de poursuivre des recherches en commun dans le futur.

Ces souvenirs vont aussi aux divers collègues, aux diverses personnes... que j'ai eu l'occasion de croiser au cours de mes diverses affectations, pour tous les bons moments passés ensemble.

Ces souvenirs sont aussi l'occasion de remercier quelques personnes qui ont joué un rôle important dans ma vie de chercheur. D'abord Jean-Pierre Boudot qui m'a fait découvrir la recherche lors de ma thèse et qui m'a appris la rigueur du travail scientifique. Roland Moreau, mon premier chef d'UR, qui m'a fait confiance lors de mon entrée à l'ORSTOM. Egalement Bernard Bonzon, qui m'a accueilli dans son Laboratoire, à Nouméa, et Marc Latham, sur les traces duquel j'ai travaillé, sur les Iles Loyauté et sur les massifs ultramafiques de la Grande Terre, en Nouvelle-Calédonie. A Jacques Berthelin et Adrien Herbillon, qui m'ont permis de poursuivre et développer mes activités sur les sols oxydiques de Nouvelle-Calédonie lors de mon retour en France. Je n'oublie pas non plus mes collègues de l'IRD et de l'Embrapa-Cerrados, Michel Brossard, Eder de Souza Martins, Adriana Reatto, qui m'ont accueilli au Brésil et me le font aimer.

Mes pensées vont également à ma famille. A mes parents auxquels mon éloignement géographique ne me permet pas de rendre, au jour le jour, l'amour et l'aide qu'ils m'ont donnés. A mon épouse, Anne, qui m'a suivi au bout du monde, en Nouvelle-Calédonie, ce "Caillou" dont nous ne savions rien d'autre que le nom et une approximative position géographique, et maintenant au Brésil, ce beau pays plein de joie de vivre et de merveilleux paysages. Enfin à mes enfants, Adeline et Thibaud, qui donnent un sens à la vie et la rendent belle.



# Sommaire

<b>AVANT PROPOS</b>	1
<b>SOMMAIRE</b>	3
<b>CURRICULUM VITAE</b>	7
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	9
Littérature citée	12
<b>PREMIERE PARTIE : MEMOIRE DE TITRES ET TRAVAUX</b>	13
<hr/>	
<b>ACTIVITES DE RECHERCHE</b>	15
1- Introduction.	17
2- Étude du rôle du cycle de l'azote et du soufre sur le bilan des protons et la toxicité de l'aluminium dans deux sapinières vosgiennes.	18
3- Étude de l'organisation pédologique des sols ferrallitiques oxydiques de Nouvelle-Calédonie.	20
31- <i>Étude de l'organisation pédologique des sols à l'échelle du paysage.</i>	20
32- <i>de l'organisation pédologique des sols à l'échelle de la parcelle agricole.</i>	21
33- <i>Caractérisation minéralogique et physico-chimique des sols.</i>	22
34- <i>Caractérisation de la capacité de fixation du phosphore des sols.</i>	22
4- Étude des transferts d'eau et d'éléments minéraux dans les sols ferrallitiques de Maré (Iles Loyauté)	23
41- <i>Introduction</i>	23
42- <i>Résultats principaux</i>	24
421- Détermination des paramètres de transfert	24
422- Calcul des flux	25
423- Utilisation et développement de modèles	27
43- <i>Conclusion</i>	27

5- Sources et dynamique des métaux dans les sols développés sur massifs ultramafiques	27
6- Effets des métaux sur les organismes du sol	28
61- <i>Accumulation des métaux par les vers de terre</i>	28
62- <i>Influence des métaux sur la minéralisation de C et de N et sur la biomasse microbienne</i>	29
7- Conclusion	30
Littérature citée	30
<b>ACTIVITES DE VALORISATION ET DE FORMATION</b>	<b>33</b>
1- Valorisation	35
11- <i>Amélioration des modes d'utilisation des Ferralsols néo-calédoniens</i>	35
12- <i>Co-organisation d'Atelier et Conférence</i>	35
121- Atelier "Sols et fertilité des petites îles du Pacifique Sud"	35
122- Conférence Internationale sur l'écologie des milieux sur roches ultramafiques	35
2- Formation	36
21- <i>Encadrement de thèses et DEA</i>	36
22- <i>Formation des ingénieurs et techniciens</i>	38
<b>LISTE DES PUBLICATIONS</b>	<b>39</b>
<b>DEUXIEME PARTIE - MEMOIRE DE RECHERCHE :</b>	
<b>SOURCES ET DYNAMIQUE DES METAUX DANS LES SOLS DEVELOPPES SUR MASSIFS ULTRAMAFIQUES DE NOUVELLE-CALEDONIE.</b>	<b>47</b>
1- Introduction	49
2- Résultats principaux	50
21- Les sources minéralogiques des métaux	50
211- Extractions chimiques	50
212- Analyses minéralogiques	52
213- Caractérisations des phases minéralogiques porteuses par MET-EDXS	53
22- Disponibilité des métaux	53
221- Estimation par des extractions chimiques	53
222- Utilisation de résines échangeuses d'ions	54

223- Cinétique d'échange isotopique	55
23- Les solutions du sol	55
24- Mécanismes de mobilisation dans les zones engorgées	57
241- Solubilisation	58
242- Réorganisation des phases porteuses lors de la sorption/précipitation	60
3- Conclusion	61
Littérature citée	61

**TROISIEME PARTIE - PROJET SCIENTIFIQUE :**  
**DYNAMIQUE DES ELEMENTS POTENTIELLEMENT TOXIQUES (AL, ETM) DANS**  
**LES ECO-AGROSYSTEMES BRESILIENS : INCIDENCES SUR LA VEGETATION**  
**ET LA MACROFAUNE DES SOLS.** 65

---

1- Etat des connaissances	67
2- Insertion au sein du projet de l'UMR 137 "BIOSOL"	70
3- Insertion au sein du projet Embrapa Cerrados / IRD	71
4- Moyens matériels et humains	73
41- <i>Les sites d'étude.</i>	73
42- <i>Méthodes succinctes.</i>	74
43- <i>Les étudiants impliqués.</i>	76
44- <i>Les collaborations.</i>	77
45- <i>Le financement du projet.</i>	78
Littérature citée	78

**ANNEXES : COPIES DES PRINCIPALES PUBLICATIONS FAISANT L'OBJET**  
**DU MEMOIRE DE RECHERCHE.** 81

---





# Curriculum Vitae

**BECQUER Thierry**

45 ans

Chercheur I.R.D., Chargé de Recherche

UMR 137, Biodiversité et Fonctionnement du Sol.  
Projeto Embrapa Cerrados - IRD  
IRD - Institut de Recherche pour le Développement  
CP 7091  
71619-970 Brasilia-DF  
Brésil  
Tel : 55 61 388 98 70 - Fax : 55 61 248 53 78  
e-mail : becquer@cpac.embrapa.br

## **Titres universitaires**

1978 : Baccalauréat, série D

1983 : Maîtrise de Biologie des Organismes et des Populations, Université de Nancy I

1985 : Ingénieur Agronome de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes

1991 : Doctorat de Pédologie, Université de Nancy I

## **Carrière**

1987 : Thèse au Centre de Pédologie Biologique du CNRS à Nancy

1991 : Recrutement par l'ORSTOM, en tant que chargé de recherche de deuxième classe

1992 : Titularisation, en tant que chargé de recherche de deuxième classe

1995 : Chargé de recherche de première classe.

## **Affectations**

1991 : Affectation au Centre ORSTOM de Nouméa, Nouvelle-Calédonie.

1997 : Affectation au Centre de Pédologie Biologique du CNRS à Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

2001 : Affectation à l'Embrapa-Cerrados à Brasilia, Brésil

## **Principaux programmes de recherche**

1987-1991 Etude du rôle du cycle de l'azote et du soufre sur le bilan des protons et la toxicité de l'aluminium dans deux sapinières vosgiennes. (Thèse)

1991-1994 Caractérisation des sols, des constituants et des propriétés d'échange des sols riches en oxydes de fer et d'aluminium de Nouvelle-Calédonie.

1994-2000 Etude des transferts hydro-minéraux dans les sols des Iles Loyauté et évaluation du risque de pollution des ressources en eaux par le nitrate.

1995-2002 Etude de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments métalliques (Ni, Cr, Co, Mn) dans les sols ultramafiques du Sud de la Nouvelle-Calédonie.

2001-2004 Biodiversité et fonctionnement des sols des Cerrados (Brésil)

## **Encadrement et formation à la recherche**

### **Thèses**

1994-1998 Encadrement de la thèse de Céline Duwig

1997-2001 Encadrement de la thèse de Cécile Quantin

2000-2002 Participation au comité de thèse de Jun Dai

2004-2007 Co-encadrement de la thèse de Diego Lang Burak

2004-2007 Participation à l'encadrement de la thèse de Robélio Leandro Marchão

2005-2008 Co-encadrement de la thèse de Pedro Rodolfo Siqueira Vendrame

### **DEA, DAA, Mestrado...**

1996-1997 Encadrement de Igor Dubus, Volontaire du Service National

2001 Encadrement du DEA de Sébastien Rotte-Capet

2003 Encadrement du DEA de François Montagnon

2003 Participation à l'encadrement du DAA de Christophe Stevens

2003-2004 Encadrement du Mestrado de Pedro Rodolfo S. Vendrame

2004 Participation à l'encadrement du Master 2 de Jérémie Garnier

2005-2006 Encadrement du Mestrado de Maria Inês Lopes de Oliveira

# Introduction générale



L'altération du sol contribue à la libération puis à la dispersion des éléments minéraux dans l'environnement. La mobilisation d'éléments potentiellement toxiques (Al, Zn, Pb, Cd, Ni, Cr...) au cours de ce processus peut mettre en péril les écosystèmes lorsque les seuils de toxicité de ces éléments sont dépassés. Les surfaces concernées par ces problèmes sont immenses. Il s'agit à la fois de sols jeunes développés sur des roches cristallines pauvres ou de sols anciens très fortement altérés en zone tropicale, pour ce qui concerne l'aluminium ; de sols situés sur ou à proximité de gisements métalliques, pour les métaux en traces. Les activités anthropiques peuvent en outre modifier significativement les cinétiques de ces processus (Bredemeier et al., 1990 ; Reuss et Johnson, 1986).

La préservation des milieux naturels, le développement de productions agricoles ou forestières, ainsi que l'obtention de produits alimentaires de qualité nécessitent de mieux comprendre les processus impliqués dans la mobilisation des éléments toxiques afin de proposer des modalités appropriées de gestion des espaces.

La chimie des sols, qui a posé les bases de la compréhension du fonctionnement des sols et de la chimie agricole évoluée, aujourd'hui vers l'étude de la biogéochimie de l'environnement, dont la compréhension implique des études multidisciplinaires impliquant géochimistes, chimistes, biologistes... (Sparks, 2001). Le développement de ce thème est d'une importance majeure dans la zone intertropicale. En effet, la croissance rapide de la population et l'utilisation dans des conditions souvent inadéquates de sols ayant un potentiel de production limité conduit à une rapide dégradation des écosystèmes (Mermut et Eswaran, 2001). Si les problèmes d'acidité des sols et de manque de nutriments pour les plantes sont identifiés depuis longtemps (Sanchez et al., 1982 ; Ritchey et al., 1982), les problèmes de pollution de l'environnement, notamment en relation avec la présence d'une charge excessive en éléments toxiques, est un problème qui préoccupe de plus en plus l'opinion publique mais qui nécessite, encore, un important effort de recherche, notamment dans la zone intertropicale.

Les recherches que je mène s'inscrivent dans cette optique. Malgré quelques variations en fonction des besoins de recherche des régions où j'ai travaillé, des moyens humains et matériels dont j'ai disposé au cours de mes diverses affectations..., j'ai tenté de suivre une ligne scientifique directrice : **quel est le rôle du sol dans la mobilisation d'éléments potentiellement toxiques pour l'environnement**. Voici donc venu le moment de me retourner sur ce passé, pour faire un premier bilan de carrière, et de regarder vers le futur, pour réfléchir sur les pistes de recherche à développer.

Après cette rapide introduction, le manuscrit s'articule en trois parties.

La première partie, qui correspond à mon **Mémoire de Titres et travaux**, retrace succinctement les grandes lignes de ma carrière scientifique. Celle-ci a débuté en 1987 lors de la préparation de ma thèse, réalisée au Centre de Pédologie Biologique du CNRS à Nancy. Elle s'est poursuivie à l'ORSTOM (maintenant IRD), après mon recrutement comme Chargé de Recherche. Pendant 10 ans, j'ai mené des recherches sur les sols oxydiques de Nouvelle-Calédonie, d'abord à Nouméa, au Centre ORSTOM, puis au Centre de Pédologie Biologique à Nancy.

La seconde partie correspond plus particulièrement à mon **Mémoire de Recherche**. J'y présente un peu plus en détail les travaux menés sur la disponibilité des métaux dans les sols ultramafiques de Nouvelle-Calédonie et sur les problèmes de toxicité qui peuvent être associés à leur présence. Ce thème de recherche a occupé une large part de mon travail durant les cinq dernières années. Ces études ont permis d'identifier les principales sources de métaux dans ces sols et de comprendre les mécanismes contrôlant leur mobilisation.

La troisième partie, qui correspond à mon **Projet Scientifique**, présente une vision prospective des travaux que je souhaiterais développer au Brésil sur la dynamique des éléments potentiellement toxiques (Al, ETM) dans les éco-agrosystèmes brésiliens. Ces éléments sont susceptibles d'être mobilisés dans les sols fortement altérés, en particulier dans les Ferralsols (Latosols de la classification brésilienne), et leur présence sous des formes biodisponibles peut perturber le fonctionnement des éco-agrosystèmes. Mes recherches m'ont conduit à l'Embrapa Cerrados, à Brasília, au Brésil, afin de développer ces thèmes dans le cadre de l'UMR 137 (IRD/Paris VI et XII) "Biodiversité et Fonctionnement du Sol", avec comme objectif de mieux comprendre les interrelations entre la biodiversité et l'activité des organismes du sol et le fonctionnement de ces derniers.

## Littérature citée

- Bredemeier, M., Matzner, E. et Ulrich, B., 1990. Internal and external proton load to forest soils in northern Germany. *Journal of Environmental Quality*, 19, 469-477.
- Mermut, A.R. et Eswaran, H., 2001. Some major developments in soil science since the mid-1960s. *Geoderma*, 100: 303-319.
- Reuss, J.O. et Johnson, D.W., 1986. Acid deposition and the acidification of soils and waters. *Ecological studies n° 59*, Springer-Verlag, New-York, 119 pp.
- Ritchey, K.D., Silva, J.E. and Costa, U.F., 1982. Calcium deficiency in clayed B horizons of savanna Oxisols. *Soil Science*, 133(6): 378-382.
- Sanchez, P.A., Couto, W. and Buol, S.W., 1982. The fertility capability soil classification system: interpretation, applicability and modification. *Geoderma*, 27: 283-309.
- Sparks, D.L., 2001. Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma*, 100: 303-319.

**Partie I**  
**Mémoire de titres et travaux**





## **Activités de recherche**



# 1- Introduction.

---

Mes activités sont rattachées à divers thèmes qui se sont succédés au cours du temps, et au gré de mes divers lieux d'affectation. Toutefois, pour l'essentiel, ces thématiques de recherche ont suivi un même fil directeur : celui du rôle du sol dans la mobilisation d'éléments potentiellement toxiques pour l'environnement.

Le premier thème correspond aux études que j'ai menées au Centre de Pédologie Biologique au cours de ma thèse, de 1987 à 1991. Ce travail avait comme objectif de mieux comprendre les processus pédologiques qui pouvaient favoriser le dépérissement forestier. En particulier, le rôle des cycles de l'azote et du soufre dans l'acidification du milieu et leur incidence sur la mobilisation de l'aluminium ont été analysés. Dans le paragraphe 2 de ce chapitre, sont résumés les résultats les plus marquants de ces études.

En 1991, j'ai été recruté par l'IRD (ex-ORSTOM) et j'ai quitté ma Lorraine natale pour aller en Nouvelle-Calédonie. Je me suis intégré dans des projets de recherche visant à améliorer l'utilisation agronomique des sols "ferrallitiques oxydiques". Deux grands types de sol sont définis : les premiers, les sols "ferrallitiques ferritiques", développés sur les massifs de péridotites de la Grande Terre ; les seconds, les sols "ferrallitiques allitiques", largement représentés sur les atolls coralliens surélevés des Iles Loyauté. Ces sols qui sont essentiellement constitués d'oxydes de fer et d'aluminium posent d'importants problèmes pour leur mise en valeur agricole du fait notamment de leur très fort pouvoir fixateur vis à vis du phosphore. Toutefois, la faible disponibilité en terre arable en Nouvelle-Calédonie et la nécessité de maintenir les populations sur les Iles Loyauté ont conduit à développer des projets de recherche visant à accroître l'utilisation et la productivité agricole de ces sols.

Pendant 10 ans (1991-2001), mes activités ont donc porté sur l'étude des sols "ferrallitiques oxydiques" de Nouvelle-Calédonie. Mes recherches se sont intéressées à trois aspects principaux :

- Le premier volet s'est intéressé à la caractérisation des sols, au niveau du profil pédologique et au sein des paysages. Dans ce cadre, des travaux ont été menés sur la capacité de fixation du phosphore de ces sols.
- Le second volet a été développé sur les Iles Loyauté. L'intensification de l'agriculture sur des sols peu épais, filtrant, surmontant une nappe phréatique constituant l'unique ressource hydrique des Iles, induit des risques environnementaux. Le programme, mené dans le cadre d'un contrat de développement Etat-Province des Iles et intitulé "Etude des risques de dégradation de la fertilité des sols et de pollution des lentilles d'eau douce", avait donc pour objectif d'évaluer les risques de pollution de la nappe par les engrais azotés et les pesticides.
- Le dernier thème a été mené sur les sols du sud de la Grande Terre. L'insuffisance des terres disponibles et la proximité de Nouméa ont conduit au développement de productions maraîchères sur les sols développés sur les massifs ultramafiques. Outre divers problèmes agronomiques liés à la faible disponibilité du phosphore, à leur compacité..., ces sols sont très riches en divers métaux de transition (Ni, Cr, Mn, Co) et des problèmes de toxicité pour les plantes cultivées sont à craindre. Mes recherches ont donc porté sur l'analyse des sources des métaux et des mécanismes favorisant leur mobilisation dans diverses conditions de milieu.

## **2- Etude du rôle du cycle de l'azote et du soufre dans le bilan des protons et la toxicité de l'aluminium dans deux sapinières vosgiennes.**

---

Le premier volet de mes activités (1987-1991) se rattache aux recherches menées dans le cadre de ma thèse (Becquer, 1991) sur l'"Etude du bilan des protons liés aux cycles de l'azote et du soufre dans les écosystèmes forestiers dépérissant" et à son "incidence sur la toxicité de l'aluminium".

Ce travail a été mené dans le cadre du projet DEFORPA (DEpérissement des FORêts attribué à la Pollution Atmosphérique), qui a été conduit afin de mieux comprendre les causes du dépérissement forestier. En effet, au cours des années 80 l'importance croissante des problèmes de dépérissement dans de nombreuses forêts d'Europe ou d'Amérique du Nord sur sols acides était un sujet de préoccupation majeur. L'hypothèse d'une acidification des écosystèmes faisant suite à la fois à une modification récente des flux internes de nitrate et à l'accroissement des apports acides d'origine atmosphérique a été étudiée dans deux sapinières vosgiennes.

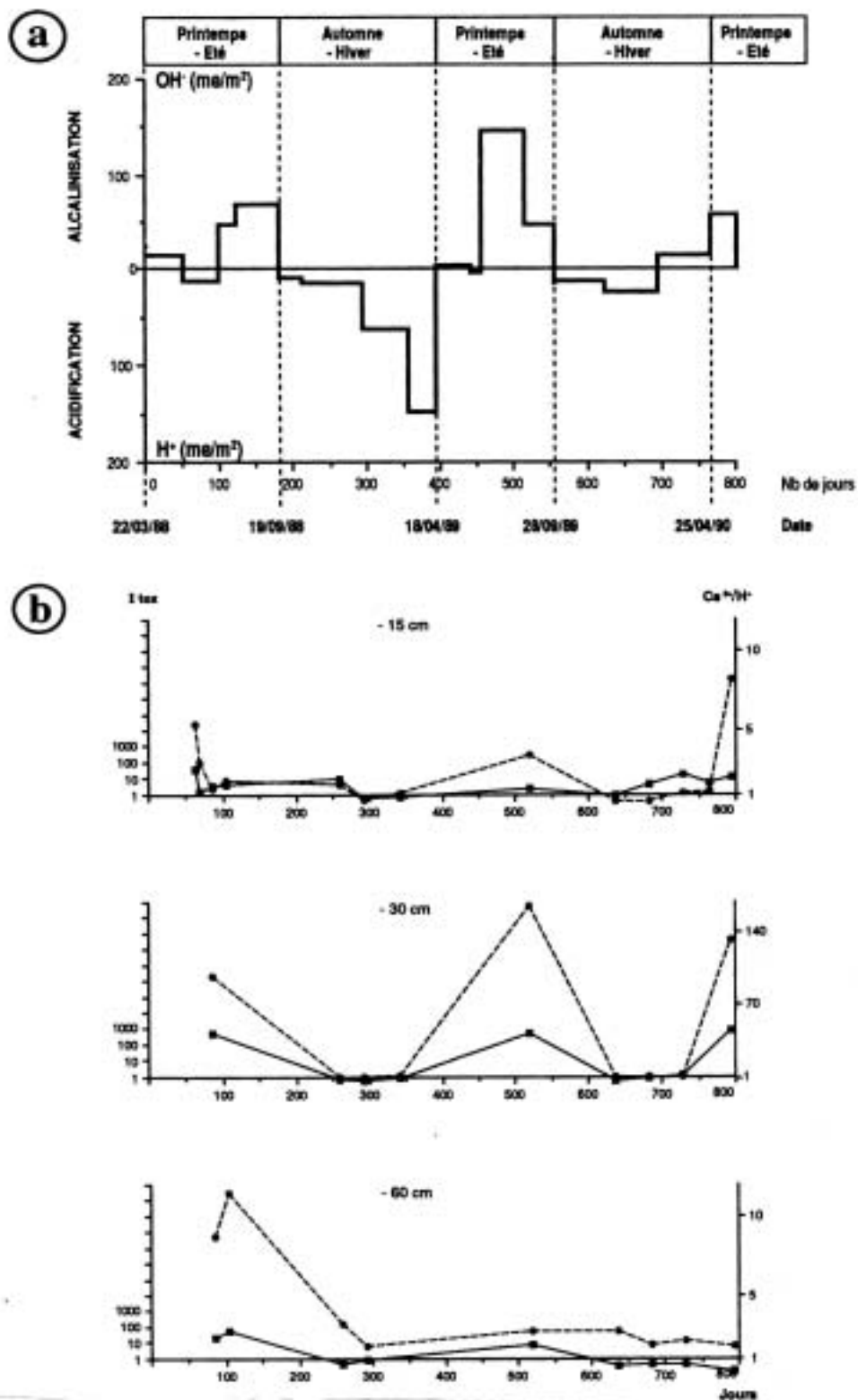
Pour l'azote, cette hypothèse peut être formulée de la façon suivante : la nitrification de l'ammonium et l'oxydation ultime des oxydes d'azote d'origine atmosphérique sont des processus acidifiants. L'acidité produite est normalement compensée par la consommation des nitrates par la végétation, ce qui est un processus alcalinisant. Dans les écosystèmes pollués par divers apports atmosphériques, la végétation est susceptible de réduire sa consommation en nitrate du fait d'un mauvais état sanitaire. Il pourrait alors subsister un excès de nitrate qui provoquerait l'acidification et l'appauvrissement des sols en nutriments. Dans ces conditions, une partie de l'aluminium échangeable passerait en solution et les minéraux secondaires et primaires du sol seraient altérés. L'aluminium solubilisé par ces mécanismes est potentiellement toxique pour la végétation et pourrait accentuer le dépérissement des peuplements forestiers.

Les apports de soufre et d'oxydes d'azote d'origine atmosphérique se sont par ailleurs accentués depuis le début de l'ère industrielle. Ils constituent la source majeure des polluants responsables de l'acidification des écosystèmes observée dans la quasi-totalité de l'hémisphère Nord (Hallbäcken et Tamm, 1986 ; Falkengren-Grerup, 1989 ; Billet et al., 1990).

Le bilan des protons liés aux apports acides et aux équilibres internes du sol (minéralisation de l'azote / nitrification / consommation de nitrates; minéralisation du soufre / consommation / adsorption / désorption des sulfates; flux de cations) (figure 1), calculés dans une sapinière très dépérissante, montre qu'il existe de fortes variations saisonnières, caractérisées par une alternance remarquable de phases d'acidification (automne et hiver) et d'alcalinisation (printemps et été). Ces variations sont surtout attribuables aux changements affectant les flux d'azote. Malgré l'état sanitaire du peuplement étudié, la végétation reste en effet capable de consommer la quasi-totalité des nitrates disponibles durant sa période d'activité, alors qu'une forte quantité de ces mêmes ions peut s'accumuler dans le sol ou être lixiviée en automne et en hiver (Becquer et al., 1992). La phase hivernale d'acidification est particulièrement marquée pendant les hivers doux et humides, car la nitrification y reste très active. En été, la végétation consomme plus de nitrate qu'il n'en est

produit dans le sol, du fait des apports atmosphériques : il en résulte une phase d'alcalinisation.

L'incidence du cycle du soufre sur le bilan de protons général reste faible, car la consommation et l'adsorption des sulfates équilibrent sensiblement la minéralisation du soufre organique et la désorption des sulfates.



**Figure 1.** Variations saisonnières du bilan de protons (a) et de la toxicité alumineuse (b) dans une sapinière dépérissante des Vosges (Becquer et al., 1992).

Un indice de toxicité, basé sur la spéciation de l'Al et la composition des eaux du sol en nutriments, a été établi (Boudot et al, 1994). Cet indice dérivé à la fois du rapport Ca / Al (Huttermann et Ulrich, 1984) et du C.A.B. (Calcium-Aluminium Balance) (Noble *et al.*, 1988) a été modifié de façon à prendre en compte les effets relatifs des divers ions :

$$I_{\text{tox}} = \frac{2\{\text{Ca}^{2+}\} + 2\{\text{Mg}^{2+}\}}{(3\{\text{Al}^{3+}\} + 2\{\text{Al}(\text{OH})^{2+}\} + \{\text{Al}(\text{OH})_2^+\} + 27\{\text{Al}_{13}^{7+}\} + 27\{\text{Al}(\text{OH})_4^-\})}$$

Celui-ci révèle qu'à la phase d'acidification hivernale correspond une phase de toxicité aluminique importante (figure 1b). Cette toxicité, liée aussi bien aux formes de l'aluminium soluble qu'à la pauvreté des eaux gravitaires en nutriments, ne peut que renforcer les carences calciques et magnésiennes dont souffre la végétation. Elle est donc susceptible d'entrer pour une certaine part dans le phénomène du dépérissement forestier.

### **3- Etude de l'organisation pédologique des sols ferrallitiques oxydiques de nouvelle-calédonie.**

---

Le second volet de mes recherches correspond, pour l'essentiel, à la première partie de mon séjour en Nouvelle-Calédonie (1991-1994). Il s'intéresse à la caractérisation des sols ferrallitiques oxydiques de Nouvelle-Calédonie et à l'analyse de leur organisation au sein des paysages. Ces travaux, menés dans le cadre du programme intitulé : "Fertilité et évolution sous culture des sols oxydiques de Nouvelle-Calédonie et des petits archipels du Pacifique Sud", ont bénéficié d'un soutien financier important de la part des Provinces Sud et Iles Loyauté. Malgré la très faible fertilité naturelle de ces sols, les surfaces importantes qu'ils couvrent (un tiers du Territoire et la quasi-totalité des terres arables des Iles Loyauté), le besoin de promouvoir le développement de l'agriculture pour maintenir les populations en milieu rural, a conduit à la mise en place de programmes de recherche visant à mieux cerner les contraintes agronomiques et les éventuels risques environnementaux associés à l'utilisation de ces terres.

Les sols ferrallitiques oxydiques couvrent, en Nouvelle-Calédonie, quelques centaines de milliers d'hectares. On peut distinguer deux grands faciès (Latham et al., 1978) :

- les sols ferrallitiques ferritiques issus de péridotites, que l'on observe principalement dans le sud de la Grande Terre (figure 2),
- les sols ferrallitiques allitiques développés à partir de ponces et de cendres volcaniques, que l'on trouve sur les îles Loyauté (figure 2).

Diverses opérations de recherche ont été entreprises afin, d'une part de mieux comprendre l'organisation pédologique de ces sols, d'autre part d'analyser les contraintes agronomiques limitant l'utilisation de ces sols.

#### **31- Étude de l'organisation pédologique des sols à l'échelle du paysage.**

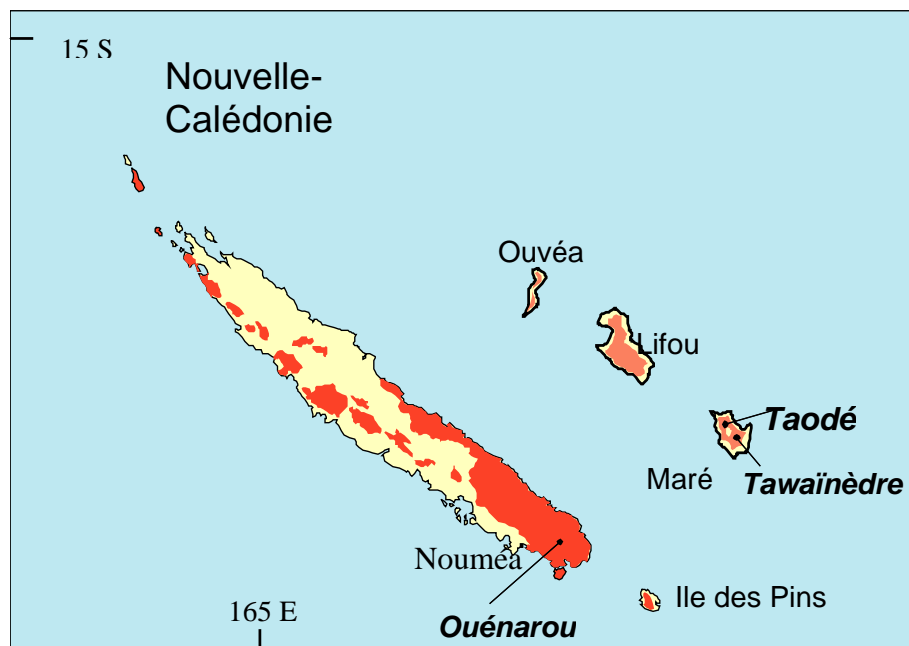
L'étude de l'organisation pédologique des massifs du sud de la Grande Terre a été entreprise dans le cadre des recherches du laboratoire d'Agropédologie de l'ORSTOM de

Nouméa grâce au soutien financier apporté par une convention de recherche entre l'ORSTOM et la Province Sud de Nouvelle-Calédonie. Cette étude a comme finalité l'"Etude des facteurs de la fertilité et des conditions de mise en valeur des sols ferrallitiques des massifs du Sud de la Grande Terre".

Deux zones situées à proximité de Nouméa et permettant de représenter la majeure partie de la variabilité géologique et pédologique des massifs du Sud ont été délimitées au cours de travaux préalables (Bourdon et Podwojewski, 1988 ; Bourdon, 1990) : la zone des vallées de La Coulée et de la Lembi et la zone de la rivière des Pirogues. Les différents faciès pédologiques observés ainsi que les systèmes-sols qu'ils forment ont été décrits et ont servi à la réalisation de cartes géomorpho-pédologiques des zones d'étude à l'échelle du 1/25 000<sup>ème</sup>. Ces études ont permis de montrer l'existence d'une organisation pédologique dans l'espace en relation étroite avec les modelés du paysage et avec l'origine lithologique des matériaux. A la suite de ces travaux, une zone plus restreinte correspondant à un modelé allant du piedmont des massifs ultramafiques jusqu'aux zones alluviales de bas de pente a été sélectionnée sur le site de Ouénarou pour servir de modèle dans l'étude de l'organisation des sols, dans l'analyse des caractéristiques physico-chimiques des sols et dans l'étude de leur fonctionnement, sous végétation naturelle ou sous culture (Becquer et al., 1995 ; Becquer et al., 2001) (Cf. ci-après).

### 32- Étude de l'organisation pédologique des sols à l'échelle de la parcelle agricole.

Des études à plus grande échelle ont également été réalisées au niveau de parcelles agricoles afin de décrire les parcelles qui servent de support aux expérimentations agronomiques qui ont été mises en place. Deux parcelles ont été décrites sur l'île de Maré (Iles Loyauté), à Tawainèdre et Taodé ; une autre parcelle a été décrite dans le sud de la Grande Terre, à Ouénarou (Figure 2).



**Figure 2.** Carte des deux principaux types de Ferralsols et localisation des parcelles d'étude (les sols ferrallitiques ferritiques sont en orange foncé et les sols ferrallitiques allitiques en orange clair).

Ce travail nous a permis:

- d'établir un référentiel des sols, en relation avec les modelés et la lithologie, susceptible de servir à une extrapolation à l'échelle régionale ;
- de montrer la variabilité des faciès à l'échelle parcellaire, cette dernière devant être prise en compte lors des expérimentations agronomiques ultérieures.

### **33- Caractérisation minéralogique et physico-chimique des sols.**

Des profils, correspondant aux deux grands types de Ferralsols étudiés, ont été échantillonnés sous végétation naturelle, avant la mise en culture des 3 parcelles décrites ci-dessus. Trois profils, situés le long d'une toposéquence, ont été analysés à Ouénarou. Ils correspondent à un sol de piedmont (OUE 1), à un sol colluvio-alluvial (OUE 3) et à un sol alluvio-colluvial soumis à un engorgement temporaire (OUE 4). Deux profils ont été prélevés à Maré : le premier à Tawaïnèdre sous une jachère arbustive (1-4 m de hauteur) a une teneur en matière organique modérée ; le second à Taodé sous une jachère arborée (10-15 m de hauteur) a une teneur élevée en matière organique.

La minéralogie, les caractéristiques chimiques et les propriétés de surface de ces sols ont été étudiées en détail (Becquer et al., 2001 – Annexe 1). La minéralogie de ces sols est très largement dominée par les oxydes de fer et l'aluminium. Les silicates sont une phase très minoritaire, du talc et des traces de chlorite ayant été identifiés dans les sols de Ouénarou. De ce fait, ces sols n'ont pratiquement pas de charges permanentes. La capacité d'échange des sols a été étudiée par des mesures de rétention du  $\text{Ca}^{2+}$  et du  $\text{Cl}^-$  entre pH 4 et 7. La capacité d'échange cationique (CEC) augmente avec la teneur en matière organique et avec le pH. Elle varie de  $0 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de sol dans l'horizon  $\text{B}_0$  du sol de Ouénarou à  $35 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de sol dans l'horizon de surface riche en matière organique de Taodé. La capacité d'échange anionique (CEA) atteint  $4.25 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  dans les horizons  $\text{B}_0$ . Les variations de la CEC et de la CEA ont été modélisées selon les modèles  $\text{CEC} = 10^{a_1\text{pH}} * 10^{\text{B}_1}$  et  $\text{CEA} = 10^{a_2\text{pH}} * 10^{\text{B}_2}$  (Wada et Okamura, 1980 ; Okamura et Wada, 1983). Les paramètres  $a_1$  et  $a_2$  sont reliés à la teneur en matière organique : ils sont faibles dans les sols riches en matière organique et inversement dans les sols pauvres.

### **34- Caractérisation de la capacité de fixation du phosphore des sols.**

Des échantillons de différents horizons de profils provenant des mêmes parcelles que celles étudiées précédemment, ont été sélectionnés en vue de quantifier la capacité de fixation du phosphore (P) par le sol, d'analyser la cinétique de désorption et de corrélérer ces résultats avec les caractéristiques physico-chimiques des sols (Dubus et al., 1998 ; Dubus et Becquer, 2001). En effet, la disponibilité du P est un des facteurs limitant majeur de la production agricole sur ces Ferralsols, du fait des teneurs très élevées en oxydes de fer et d'aluminium.

Des expériences de sorption et de désorption ont donc été menées au laboratoire. Les résultats sont bien modélisés à la fois par les modèles de Freundlich et de Langmuir. La très forte capacité d'adsorption de ces sols est montrée par les maxima d'adsorption calculés par le modèle de Langmuir qui varient de 6400 à 9250 mg P  $\text{kg}^{-1}$  sol, les valeurs les plus faibles correspondant aux horizons de surface, plus riches en matière organique. Une forte corrélation négative a été montrée entre le coefficient de Freundlich  $K_f$ , qui peut être considéré comme un index de la capacité de sorption du P, et la teneur en matière organique. Toutefois, des expériences de cinétique de sorption montrent que cet effet est



temporaire, ce délai dans la fixation du P étant dû au temps de diffusion du P à travers la matière organique qui recouvre les particules de sol et à la compétition entre P et les ligands organiques pour les sites de sorption.

Ces résultats montrent une réduction de l'importance de la fixation ainsi qu'une meilleure capacité de désorption du P avec l'augmentation des teneurs en carbone du sol. Ils confirment donc l'importance de la matière organique dans la sorption et la désorption du P et mettent en évidence la nécessité de promouvoir des modes de gestion des cultures permettant de maintenir des teneurs en matières organiques relativement élevées dans ces sols tropicaux.

## **4- Etudes des transferts d'eau et d'éléments minéraux dans les sols ferrallitiques de Maré (Iles Loyauté)**

---

### **41- Introduction**

Les îles Loyauté sont des atolls coralliens surélevés. Leur surélévation, consécutif à des phénomènes tectoniques, a conduit, d'une part, au remplissage de l'ancien lagon par des cendres et des ponces d'origine volcanique, et d'autre part, à la création de lentilles d'eau douce flottant sur l'eau de mer à l'intérieur du soubassement calcaire. Ces lentilles d'eau douce représentent la seule ressource en eau potable pour les habitants de ces îles.

L'agriculture des îles Loyauté est encore très largement traditionnelle, essentiellement manuelle et utilisant peu d'intrants. Le développement de l'agriculture est rendu nécessaire pour favoriser le maintien des populations autochtones sur les îles. Ceci entraîne l'abandon progressif des systèmes traditionnels intégrant la jachère, qui avait pour objectif de restaurer, au moins partiellement, la fertilité du milieu, pour des pratiques plus intensives, en partie mécanisée, utilisant des engrais et des pesticides. Hormis les travaux de cartographie de Latham et Mercky (1983), très peu de travaux d'agropédologie ont été réalisés sur les îles. Les Geric Ferralsols (FAO, 1998), qui constituent l'essentiel des sols exploitables, sont peu fertiles et particulièrement fragiles vis-à-vis de l'intensification des cultures, du fait de leur faible épaisseur et de leur perméabilité importante. Il était donc indispensable d'analyser les conséquences de pratiques agricoles plus intensives, sur les sols et les ressources en eau, afin de mettre au point et de proposer aux agriculteurs des systèmes à la fois stables, respectueux de l'environnement, et rémunérateurs. Un programme de recherches intitulé "étude des risques de dégradation de la fertilité des sols et de pollution des lentilles d'eau douce", a donc été entrepris dans le cadre des contrats de développement Etat-Province des îles, avec le soutien financier du Fond de la Recherche et de la Technologie.

Les recherches ont porté essentiellement sur l'étude du transfert de l'eau et des éléments minéraux à travers le sol. La parcelle de Tawaïnèdre, décrite précédemment, a été choisie pour la mise en place d'un essai agronomique suivi par le CIRAD. L'équipe IRD a analysé, sous diverses conditions d'utilisation des sols (prairie, culture de maïs, sol nu), les transferts d'eau, de nitrate et de potassium. Ce travail a été mené en collaboration avec le LTHE de Grenoble et l'Institut HortResearch de Nouvelle-Zélande.

Les travaux se sont déroulés en plusieurs phases :

- le suivi, pour différents systèmes de culture [différentes cultures et travaux du sol ont été étudiés ainsi que différentes modalités d'apports d'engrais (dose, fractionnement)], des flux d'eau, de nitrate et potassium, dans une optique d'évaluation du risque de pollution des ressources en eau et de perte de nutriments ;
- la détermination des paramètres climatiques, hydriques et physico-chimiques agissant sur les flux de solutés ;
- la modélisation des transferts au niveau de la parcelle agricole à l'aide du modèle mécaniste WAVE (Vanclooster et al., 1994). Le modèle a également permis de tester divers scénarios afin d'évaluer les conséquences d'une modification des pratiques culturales sur les bilans en eau et en fertilisants des cultures.

Une large part de ce travail a été réalisée dans le cadre de la thèse de Céline Duwig intitulée "Etude des transferts d'eau et de nitrate dans les sols ferrallitiques de Maré (Nouvelle-Calédonie) : risques de pollution des lentilles d'eau douce" (thèse soutenue le 8 septembre 1998 ; directeur de thèse : M. Vauclin, LTHE Grenoble) réalisée à l'IRD Nouméa puis de son travail de post-doctorat réalisé à l'Institut HortResearch de Palmerston North en Nouvelle-Zélande (responsable B. Clothier).

## **42- Résultats principaux**

### **421- Détermination des paramètres de transfert**

Afin de mesurer et de pouvoir simuler la quantité d'eau et d'éléments minéraux entraînée hors de la zone racinaire, il est nécessaire de déterminer certains paramètres caractéristiques du transfert. La première étape a donc été de décrire la morphologie du sol et les volumes structuraux, et d'étudier les conséquences d'un travail mécanisé du sol. Trois horizons, différenciés par leur structure, ont été définis dans le profil de sol. L'horizon de surface est caractérisé par une structure particulière, où la microporosité est dominante, et une masse volumique sèche faible ( $0,70 \text{ g cm}^{-3}$ ). En profondeur, la structure microagrégée peu développée tend vers une structure massive avec une densité de l'ordre de 0,90. Les caractéristiques hydrodynamiques et hydrodispersives ont ensuite été déterminées sur chaque volume structural ainsi défini.

Les caractéristiques dynamiques du transfert de l'eau, c'est-à-dire la conductivité hydraulique proche de la saturation, la sorptivité et la taille caractéristique des pores hydrauliquement fonctionnels ont été déterminées à l'aide d'un infiltromètre à disque. La méthode du "plan de flux nul" a été utilisée pour la détermination de la conductivité hydraulique à des teneurs en eau plus faibles. En surface, la conductivité hydraulique ( $200\text{-}300 \text{ mm h}^{-1}$ ) et la sorptivité ( $80\text{-}140 \text{ mm h}^{-1/2}$ ) sont fortes et les pores fonctionnels apparemment bien connectés. Les paramètres hydrauliques diminuent avec la profondeur ( $60\text{-}80 \text{ mm h}^{-1}$  pour la conductivité hydraulique, et  $70 \text{ mm h}^{-1/2}$  pour la sorptivité, à 40 cm de profondeur).

Finalement, des expériences en colonnes de sol remanié ont été effectuées pour la détermination des caractéristiques hydrodispersives qui gouvernent le mouvement des solutés dans le sol (Duwig et al., 1999 ; Duwig et al., 2003a). En particulier, un important travail a été fait pour déterminer la rétention du nitrate sur ces sols oxydiques ayant une charge électropositive importante (Duwig et al., 2003a).

Le nitrate est très peu retenu dans cet horizon, en raison des teneurs élevées en

matière organique qui contrebalancent les charges positives des oxydes, alors qu'il est assez fortement retenu dans les horizons de profondeur faiblement humifères. Le retard du transfert de nitrate par rapport à l'eau est de 2,5 pour une concentration en solution de 50 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>, vers 40 cm de profondeur.

#### **422- Calcul des flux**

Durant trois années d'étude, les flux d'eau et d'éléments minéraux ont été étudiés sous diverses parcelles correspondant à différentes pratiques culturales (maïs, graminées pérennes et sol nu). Ces flux ont été calculés grâce à la mesure de la teneur en eau par Reflectométrie dans le Domaine Temporel (Time Domain Reflectometry, TDR), de la pression de l'eau dans le sol par tensiométrie et de la concentration en nitrate et potassium, dans la solution du sol prélevée par bougies poreuses. Environ 100 kg N ha<sup>-1</sup> et 140 kg K ha<sup>-1</sup> ont été appliqués à la surface de ces parcelles, au moment du semis en 1995, et en deux fois, au stade 5 feuilles et à la floraison du maïs, en 1996 et 1997.

Les résultats des transferts cumulés de nitrate et de potassium sous les divers systèmes de culture étudiés sont présentés dans la Figure 3 (d'après Duwig et al., 2000).

Différents enseignements peuvent être tirés de cette étude expérimentale :

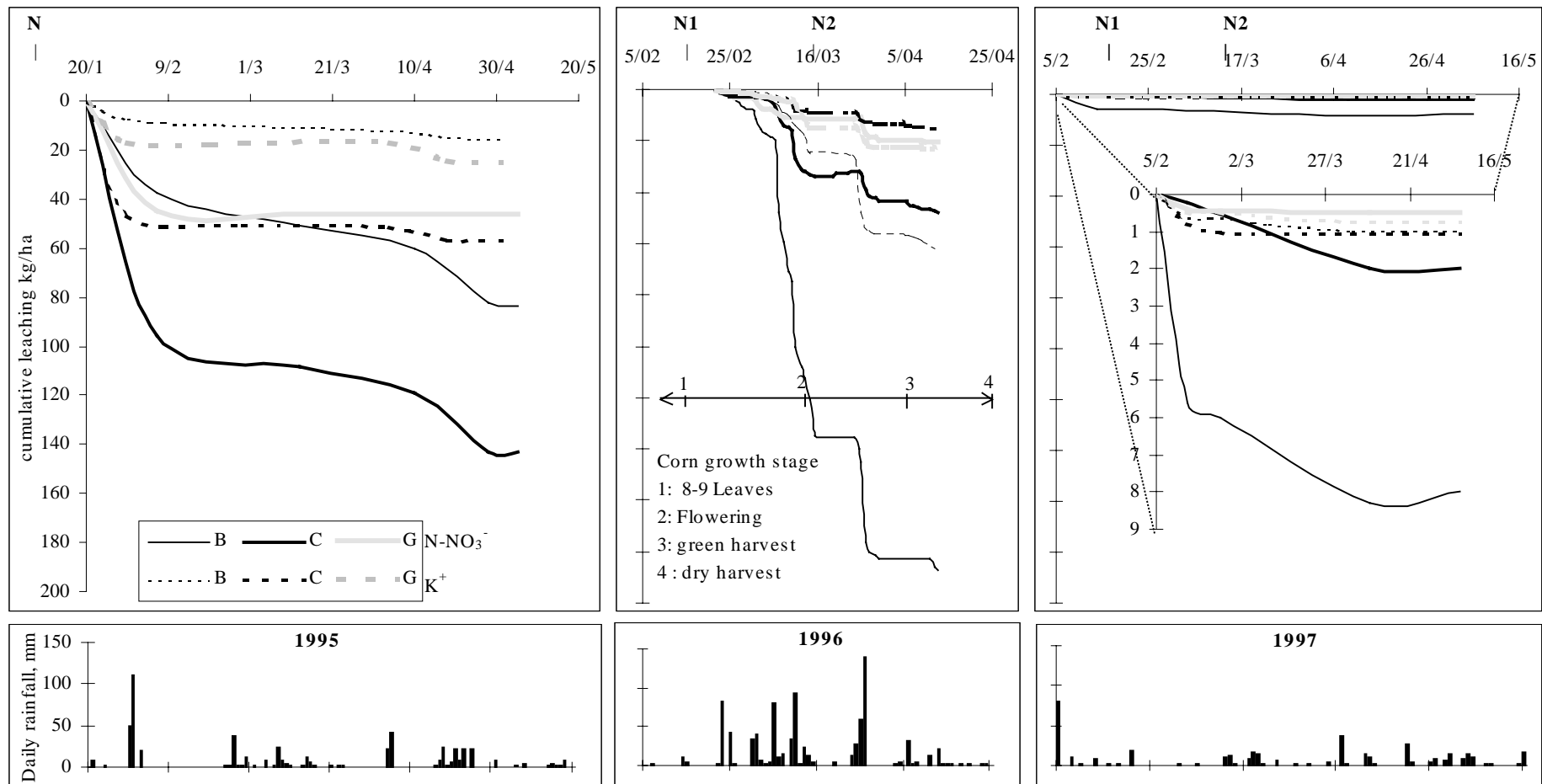
- la capacité de minéralisation et de nitrification de l'azote est importante, et l'existence de risques de lixiviation de nitrate sur sol nu non fertilisé est réelle ;

- les mesures nous ont permis de confirmer les craintes quant aux risques de pollution de la lentille d'eau douce par les fertilisants azotés. Malgré l'adsorption du nitrate par le sol, la lixiviation est rapide. En 1995, les concentrations initiales dans le sol étaient très élevées, environ 90 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> pour les parcelles sol nu et maïs, et la lixiviation sous maïs atteignait 130 % du nitrate apporté par la fertilisation (Duwig et al., 1998). En 1996, année très pluvieuse, la quantité de nitrate lixiviée au-dessous de la zone racinaire a été pourtant réduite par rapport à 1995, car l'apport d'engrais a été fractionné en deux au moment où la plante était le plus susceptible de consommer rapidement le nitrate. Sur la période d'étude, la lixiviation du N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a dépassé 50 kg ha<sup>-1</sup> pour les parcelles maïs. Toutefois, cela correspond à une teneur moyenne de 8,6 mg L<sup>-1</sup> en azote (soit 38,1 mg L<sup>-1</sup> de nitrate) cette valeur est donc restée en dessous du seuil de pollution des eaux. Ainsi, malgré un drainage très élevé, lié notamment au passage du cyclone Béti (27/03/96), les eaux drainées sous culture sont restées en dessous du seuil de pollution acceptable ;

- même lors de saisons des pluies favorisant particulièrement le drainage, les risques peuvent être nettement diminués par le fractionnement des apports d'engrais, selon les besoins de la plante et en fonction de la densité de la culture ;

- ils peuvent aussi être fortement diminués par l'utilisation de graminées pérennes, actives sur une période plus longue du cycle, et dont l'enracinement est mieux réparti dans le profil ;

- le potassium est beaucoup plus retenu par le sol que le nitrate. Cependant, la quantité lixiviée au-delà de la zone racinaire reste élevée dans ce sol (40 % des apports en 1995 et 11% en 1996 sous maïs), comparé à d'autres sols tropicaux où le potassium est fortement fixé sur les argiles 2:1 qui sont inexistantes dans les sols de Maré (Duwig et al., 2000).



**Figure 3.** Lixiviation cumulée de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et de K<sup>+</sup> à 40 cm de profondeur en 1995, 96 et pour les parcelles sol nu (B), maïs (C) et graminées pérennes (G) à Maré (Nouvelle-Calédonie). En 1995, l'engrais a été appliqué le 11 janvier. En 1996 et 1997, il a été appliqué en deux fois, N1 (mi-février) et N2 (mi-mars) (d'après Duwig et al., 2000).

### **423- Utilisation et développement de modèles**

L'importante base de données qui a été constituée lors de cette étude nous a donné l'opportunité d'évaluer les performances du modèle mécaniste WAVE [Water and Agrochemicals in the soil, crop and Vadose Environment (Vanclooster *et al.*, 1994)], initialement développé pour des conditions de climat tempéré. Celui-ci reproduit et prédit avec satisfaction les mesures de teneurs en eau, de pressions de l'eau dans le sol et de drainage (Duwig *et al.*, 2003b). Cependant, la simulation et la prédiction des concentrations en nitrate furent plus difficiles en raison, d'une part, du nombre limité de paramètres caractérisant le cycle de l'azote et le développement de la plante qui ont pu être mesurés, d'autre part, de la mauvaise adéquation des paramètres proposés par le modèle, ceux-ci ayant été déterminés dans des conditions de sol et de climat souvent très différentes de celles de Maré. En outre, certains paramètres, comme celui décrivant la rétention, sont des constantes, ce qui ne reflète pas le fonctionnement réel de ce sol à charges variables.

Après avoir vérifié l'applicabilité du modèle sur notre base de données, nous avons étudié s'il pouvait être utilisé comme outil d'aide à la décision pour proposer des techniques agricoles alternatives par rapport aux techniques traditionnelles. Avec les connaissances acquises sur le fonctionnement de ce sol, il est possible de prédire différents scénarios en fonction de diverses pratiques culturales. Cependant, ce modèle est surtout un outil de recherche qui reste difficilement utilisable pour un technicien d'un service de développement ayant besoin d'un outil d'aide à la décision.

### **43- Conclusion**

Cette étude a permis d'évaluer les risques de pollution encourus par l'utilisation d'engrais azotés. Les résultats montrent que l'utilisation de ces engrais doit être gérée en fonction des besoins des végétaux, du type de sol et du climat, afin de minimiser les conséquences néfastes sur la qualité des eaux souterraines. Le modèle mécaniste déterministe WAVE qui a été étudié et validé avec les données mesurées *in situ* a montré que la modélisation peut être un outil efficace pour l'évaluation des risques environnementaux. Cependant, ce modèle, comme de nombreux modèles de transfert actuels, est limité dans la prise en compte des mécanismes propres aux sols à charges variables, notamment les processus d'échange.

## **5- Sources et dynamique des métaux dans les sols développés sur massifs ultramafiques**

---

Le sud de la Grande Terre, en Nouvelle-Calédonie, est dominé par des écosystèmes développés sur roches ultramafiques. Ces massifs sont à l'origine des gisements de nickel qui font la renommée et la richesse de la Nouvelle-Calédonie. Cependant, les sols sont généralement caractérisés par des teneurs excessives en métaux tels que le nickel, le chrome, le manganèse ou le cobalt, par un excès de magnésium par rapport au calcium et par un faible niveau de nutriments (N, P, K, Ca....). Ces caractéristiques chimiques expliquent le développement d'écosystèmes spécifiques. Elles expliquent aussi les difficultés

agronomiques rencontrées lors de la mise en culture de ces sols. Toutefois, du fait de la proximité de Nouméa, du manque de terres arables, l'exploitation agricole de ces terres se développe depuis les années 80, notamment pour des productions maraichères et fruitières. Les effets potentiellement toxiques des métaux présents dans les sols peuvent s'ajouter à d'autres problèmes agronomiques et ainsi limiter les possibilités de mise en valeur agricole de ces milieux.

Les études entreprises afin de mieux comprendre ce problème sont détaillées dans le mémoire de recherche intitulé : "Sources et dynamique des métaux dans les sols développés sur massifs ultramafiques de Nouvelle-Calédonie", qui fait l'objet de la deuxième partie de ce mémoire.

## 6- Effets des métaux sur les organismes du sol

---

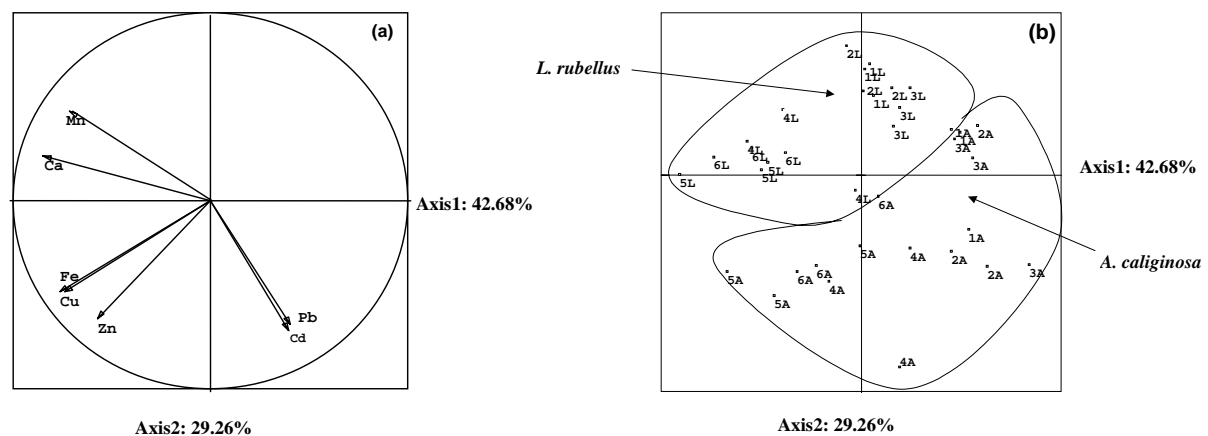
Les métaux peuvent modifier le fonctionnement des sols qualitativement ou quantitativement en perturbant les activités des organismes du sol (Cortet et al., 1999). Parmi ces derniers, la macrofaune, et notamment les vers de terre, constitue un élément important du fonctionnement du sol. Elle utilise une quantité importante de matière organique pour se nourrir, produit de large quantité de structures biogéniques et régule les activités des microorganismes ou des petits invertébrés inclus dans son "domaine fonctionnel", défini comme la somme des structures biogéniques créées et des organismes qui habitent ces structures (Lavelle, 1997).

Dans ce cadre, j'ai participé aux recherches menées par Jun Dai dans le cadre de sa thèse intitulée "Effets de la localisation et de la spéciation des métaux lourds sur leur impact biologique dans les sols pollués du Nord de la France" (directeur de thèse : P. Lavelle). Les études ont été menées sur des sols du Nord de la France pollués par des activités métallurgiques. Ces travaux ont donné lieu à deux publications (Dai et al., 2004a, 2004b), une troisième ayant été soumise, et ont porté sur deux thèmes : la bioaccumulation des métaux par les vers de terre et les effets des métaux sur les activités et les biomasses microbiennes.

### 61- Accumulation des métaux par les vers de terre

Les concentrations de Zn, Cd, Pb et Cu dans les tissus de deux espèces de vers de terre, *Lumbricus rubellus*, une espèce épigée, et *Aporrectodea caliginosa*, une espèce endogée (Bouché, 1972) ont été comparées avec les teneurs totales ou extractibles par du DTPA de sols contaminés. Des échantillons de sol ont été prélevés dans six placettes le long d'un gradient de contamination et trois vers appartenant à deux espèces, *A. caliginosa* et *L. rubellus*, ont été prélevés. Les teneurs totales dans les sols varient de 165.7 à 1231.7 mg Zn kg<sup>-1</sup>, 2.7 à 5.2 mg Cd kg<sup>-1</sup>, 45.8 à 465.5 mg Pb kg<sup>-1</sup> et 30.0 à 107.5 mg Cu kg<sup>-1</sup>. Les teneurs DTPA sont fortement corrélées avec les teneurs totales. Les teneurs en métaux dans les vers sont plus élevées chez *A. caliginosa* que chez *L. rubellus*, avec des valeurs variant de 556 à 3381 mg Zn kg<sup>-1</sup>, 11.6 à 102.9 mg Cd kg<sup>-1</sup>, 1.9 à 182.8 mg Pb kg<sup>-1</sup> et 17.9 à 35.9 mg Cu kg<sup>-1</sup> dans *A. caliginosa*, et de 667.9 à 2645 mg Zn kg<sup>-1</sup>, 7.7 à 26.3 mg Cd kg<sup>-1</sup>, 0.5 à 37.9 mg Pb kg<sup>-1</sup> et 16 à 37.6 mg Cu kg<sup>-1</sup> dans *L. rubellus*, respectivement. Les corrélations entre les teneurs en métaux dans les vers et les sols sont significatives sauf pour Cd dans *L.*

*rubellus* et Cu dans *A. caliginosa*. Le facteur d'accumulation des métaux dans les vers par rapport au sol [Biota-to-Soil Accumulation Factor (BSAF)] de ces quatre métaux suit l'ordre décroissant suivant : Cd>Zn>Cu>Pb. Les valeurs moyennes des BSAF, qui varient suivant le niveau de contamination des placettes, sont les suivantes : Cd (6.18-17.02), Zn (1.95-7.91), Cu (0.27-0.89) et Pb (0.08-0.38) dans *A. caliginosa*, et Cd (3.64-6.34), Zn (1.5-6.35), Cu (0.29-0.87) et Pb (0.04-0.13) dans *L. rubellus*. Une analyse en composantes principales a montré par ailleurs que les deux espèces de vers accumulent les métaux de façon variable (Figure 4). Cette bioaccumulation semble pouvoir être reliée à leur rôle écologique (espèces épigée ou endogée) dans les sols.



**Figure 4.** Regroupement par une Analyse en Composantes Principales des sites et des espèces de vers basée sur les valeurs des BSAF de Ca, Fe, Mn et des métaux : (a) cercle des corrélations des BSAF de Zn, Cd, Pb, Cu, Ca, Fe and Mn dans les tissus des deux espèces de vers (*A. caliginosa* et *L. rubellus*) et (b) différenciation des deux espèces sur la base de leur BSAF de Zn, Cd, Pb, Cu, Ca, Fe et Mn (d'après Dai et al., 2004a).

## 62- Influence des métaux sur la minéralisation de C et de N et sur la biomasse microbienne

Des échantillons de sol ont également été collectés pour faire des incubations au laboratoire afin de suivre les activités biologiques et de déterminer la biomasse microbienne de sols plus ou moins contaminés. Les teneurs en C organique et en N total varient de 19.7 à 72.3 g C kg<sup>-1</sup> et de 0.9 à 5.4 g N kg<sup>-1</sup> en fonction du niveau de contamination, les déchets métallurgiques apportés et les perturbations induites par ces apports anciens (70 ans) ayant favorisés l'accumulation de composés organiques. Les biomasses microbiennes de C et N varient de 197 à 1230 mg C kg<sup>-1</sup> et de 62 à 122 mg N kg<sup>-1</sup>, respectivement. Elles sont corrélées positivement avec les teneurs en métaux des sols alors que le rapport biomasse C / C organique, qui varie de 1.28 à 1.82%, n'est pas affecté par la contamination. Les rapports Biomass C/Biomass N, qui varient de 3.2 à 10.3%, sont corrélés de façon très significatives avec les teneurs en métaux du sol. Ceci laisse supposer une modification des communautés microbiennes présentes dans le sol avec la disparition de la dominance des communautés bactériennes (à C/N faible) dans les sols peu contaminés au profit des champignons (à C/N plus élevé) dans les sols contaminés. Par ailleurs, les activités microbiennes telles que l'intensité respiratoire, la respiration spécifique, la vitesse de respiration, la minéralisation nette de l'N et l'intensité de la minéralisation nette de l'N varient de 19.3 à 54.7 mg C-CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>

C org., 0.02 à 0.24 mg C-CO<sub>2</sub> mg<sup>-1</sup> C biomasse, 2.4 à 8.9 mg C-CO<sub>2</sub> g<sup>-1</sup> C org.jour<sup>-1</sup>, 15 à 46 mg N minéralisé mg<sup>-1</sup> N total, 0.13 à 0.88 mg N minéralisé mg<sup>-1</sup> N biomasse. Tous ces paramètres sont corrélés négativement avec les teneurs en métaux des sols.

## 7- Conclusion

---

Depuis janvier 2001, j'ai intégré l'UR "Biodiversité et Fonctionnement du sol" de l'IRD, dirigée par Michel Grimaldi. Cette UR, devenue une UMR IRD/Univ. Paris VI/Univ.Paris XII en janvier 2002, est aujourd'hui sous la direction de Patrick Lavelle.

Dans ce cadre, je suis affecté au Brésil, à l'Embrapa Cerrados, à Brasilia, depuis août 2001. L'IRD participe à un projet de recherche de l'Embrapa Cerrados intitulé "Funcionamento de solos do Cerrado em diversas escalas : componentes ambientais, implicações agrônômicas e ecológicas" (*Fonctionnement des sols du Cerrado à diverses échelles : composantes environnementales et implications agronomiques et écologiques*), sous la responsabilité de E. de Souza Martins. Diverses actions sont également développées avec d'autres équipes de l'IRD travaillant au Brésil, en particulier sur le second chantier de notre UMR sur les fronts pionniers amazoniens et en collaboration avec le programme Hybam – Hydrologie du Bassin Amazonien - (UR 154).

Mes études s'orientent principalement sur le fonctionnement biogéochimique des sols et, en particulier, sur l'analyse de la dynamique des éléments minéraux, notamment des éléments potentiellement toxiques (Al, ETM) dans les éco-agrosystèmes brésiliens en vue d'évaluer leur incidences sur la végétation et la macrofaune des sols. Cette thématique de recherche en est encore à sa phase initiale de caractérisation des sites d'étude. Les objectifs des recherches sont détaillées dans le projet scientifique qui fait suite.

## Littérature citée

- Becquer T., 1991. Production endogène de protons par les cycles de l'azote et du soufre dans deux sapinières vosgiennes : bilans saisonniers et incidence sur la toxicité de l'aluminium. Thèse de l'Université de Nancy I., 12 mars 1991, 131p.
- Becquer T., Boudot J.P., Merlet D. et Rouiller J., 1992. Incidence des cycles de l'azote et du soufre sur le bilan de protons d'un écosystème forestier déperissant. Relation avec la toxicité aluminique. C. R. Acad. Sci. Paris, t. 314 Série II, 527-532.
- Becquer T., Bourdon E. et Pétard J., 1995. Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. C. R. Acad. Sci. Paris, t. 321, Série IIa, 585-592.
- Becquer T., Pétard J., Duwig C., Bourdon E., Moreau R. et Herbillon A.J., 2001. Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia. Geoderma, 103 (3-4), 291-306.
- Bouché, M. B., 1972. Lombriciens de France - Ecologie et systématique. INRA, Paris.
- Boudot J.P., Becquer T., Merlet D. et Rouiller J., 1994. Aluminium toxicity in declining forests : a general overview with a seasonal assessment in the Vosges mountains (France). Ann. Sci. For., 51, 27-51.



- Bourdon E. et Podwojewski P., 1988, Morphologie des formations superficielles dans le Sud de la Nouvelle-Calédonie (Rivière des Pirogues, Plaine des Lacs). ORSTOM. Rapports scientifiques et techniques Sciences de la Terre - Pédologie n°2, 43p.
- Bourdon E., 1990, Variations morphologiques et physico-chimiques des sols d'une parcelle d'expérimentation de la vallée de la Coulée (Sud de la Nouvelle-Calédonie). ORSTOM-Nouméa, Conventions Sciences de la Vie - Agropédologie n°5, 36p.
- Bredemeier M., Matzner E. et Ulrich B., 1990. Internal and external proton load to forest soils in northern Germany. *Journal of Environmental Quality*, 19, 469-477.
- Cortet J., Vauflery A.G.D., Balaguer N.P. Gomot L., Texier Ch. et Cluzeau D., 1999. The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. *European Journal of Soil Biology* 35, 115-134.
- Dai J., Becquer T., Rouiller J.H., Reversat G., Bernhard-Reversat F. et Lavelle P., 2004a Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DTPA-extractable metals in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 36(1), 91-98.
- Dai J., Becquer T., Rouiller J.H., Reversat G., Berhard-Reversat F. et Lavelle P., 2004b. Influence of heavy metals (zinc, cadmium, lead and copper) to some micro-biological characteristics of soils. *Applied Soil Ecology*, 25(2), 99-109.
- Dubus I.G. et Becquer T., 2001 - Phosphorus sorption and desorption in oxide-rich Ferralsols of New Caledonia. *Aust. J. Soil Res.*, 39(2), 403-414.
- Dubus I., Becquer T., Bonzon B. et Calvet R., 1998. Phosphorus sorption in two Geric Ferralsols of New Caledonia. XVIe Congrès Mondial de Science du Sol, 20-26 août 1998, Montpellier, France. (affiche)
- Duwig C., Becquer T., Clothier B.E. et Vauclin M., 1998. Nitrate leaching through oxisols of the Loyalty Islands (New Caledonia) under intensified agricultural practices. *Geoderma*, 84(1-3) : 29-43.
- Duwig C., Becquer T., Clothier B. et Vauclin M., 1999. A simple dynamic method to estimate anion retention in unsaturated soil. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes*, 328, 759-764.
- Duwig C., Becquer T., Charlet L. et Clothier B.E., 2003a. Estimation of nitrate retention in a Ferralsol using a transient flow method. *European Journal of Soil Science*, 54 (2), 505-515.
- Duwig C., Becquer T., Vogeler I., Vauclin M. et Clothier B., 2000. Water dynamics and nutrient leaching through a cropped Ferralsol in the Loyalty Islands (New Caledonia). *J. of Env. Quality*, 29, 1010-1019.
- Duwig C., Normand B., Vauclin M., Vachaud G., Green S. R. et Becquer T., 2003b. Evaluation of the WAVE-model 2003. Evaluation of the WAVE model for predicting nitrate leaching for two contrasted soil and climate conditions. *Vadose Zone J.*, 2, 76-89. Billet M.F., Parker-Jervis F., Fitzpatrick E.A. et Cresser M.S., 1990. Forest soil chemical changes between 1949/50 and 1987. *Journal of Soil Science*, 41, 133-145.
- Falkengren-Grerup, 1989. Soil acidification and its impact on ground vegetation. *Ambio*, 18, 179-183.
- FAO, 1998. World reference base for soil resources. FAO, ISRIC and ISSS, Rome, 88 pp.
- Hallbäck L. et Tamm C.O., 1986. Changes in soil acidity from 1927 to 1982-1984 in a forest area of south-west Sweden. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 1, 219-232.
- Huttermann A. et Ulrich B., 1984. Solid phase-solution-root interactions in soils subjected to acid deposition. *Phil. Trans. Soc. Lond.*, B 305, 353-368.
- Latham M., Quantin P. et Aubert G., 1978. Etude des sols de la Nouvelle-Calédonie. Paris, ORSTOM.
- Lavelle P., 1997. Faunal activities and soil processes: adaptive strategies that determine ecosystem function. *Advance in Ecological Research* 27, 93-132.
- Noble A.D., Fey M.V. et Sumner M.E., 1988. Calcium-aluminium balance and the growth of soybean roots in nutrient solutions. *Soil Sc. Soc. Am. J.*, 52, 1398-1402.
- Okamura Y. et Wada K., 1983. Electric charge characteristics of horizons of Ando (B) and Red-Yellow B soils and weathered pumices. *J. of Soil Science*, 34, 287-295.

- Reuss J.O. et Johnson D.W., 1986. Acid deposition and the acidification of soils and waters. Ecological studies n° 59, Springer-Verlag, New-York, 119 pp.
- Vanclooster M., Viane P., Diels J. et Christianens K., 1994. WAVE : a mathematical model for simulating water and agrochemicals in the soil and vadose environment. Release 2.0. References and user's manual, Institute for Land and Water Management, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.
- Wada K. et Okamura Y., 1980. Electric charge characteristics of Ando A1 and buried A1 horizon soils. J. of Soil Science, 31, 307-314.

**Activités de valorisation  
et de formation**



# 1- Valorisation

---

## 11- Amélioration des modes d'utilisation des Ferralsols néo-calédoniens

Les recherches menées en Nouvelle-Calédonie, en liaison avec les Provinces Sud et Iles Loyauté, ont été l'occasion d'échanges réguliers avec les services ruraux de ces Provinces. Ceci s'est traduit en particulier par :

- l'organisation de réunions de restitution des résultats des recherches. Ces réunions permettaient, d'une part, de faire le point sur l'état d'avancement des programmes et de discuter sur les objectifs de travail et, d'autre part, de débattre avec des élus, des ingénieurs et des techniciens agricoles, des agriculteurs, des problèmes agronomiques posés par l'utilisation des Ferralsols.
- la réalisation d'un CD-Rom permettant d'évaluer les besoins en eau d'irrigation des cultures. Sur les Iles Loyauté, les sols très superficiels nécessitent une irrigation régulière et peu abondante pour couvrir les besoins des cultures sans gaspillage d'eau. Le suivi hydrique et les paramètres de transferts acquis au cours du programme de recherche nous ont permis de développer un module de calcul des besoins en eau d'irrigation en fonction de la pluviométrie, des caractéristiques du sol et du niveau de développement des cultures. Une formation destinée aux techniciens agricoles de la Province des Iles a également été organisée afin de les aider dans l'utilisation de cet outil.

## 12- Co-organisation d'Atelier et Conférence

### 121- Atelier "Sols et fertilité des petites îles du Pacifique Sud"

Cet atelier a réuni, à Nouméa, du 16 au 21 novembre 1992, environ 35 chercheurs et ingénieurs anglophones et francophones, travaillant ou ayant travaillé dans le Pacifique Sud, ainsi que des représentants des services agricoles des trois provinces de Nouvelle-Calédonie.

Cette réunion a permis de faire le point sur les différentes actions de recherche qui ont été menées dans la zone, de discuter sur les problèmes qui se posent et sur les moyens à mettre en oeuvre afin d'améliorer les conditions d'utilisation des sols des petites îles du Pacifique. Ceci a également permis de mieux faire connaître notre laboratoire et les divers travaux qui y étaient réalisés, auprès des chercheurs des petits archipels de la région et auprès de la Commission du Pacifique Sud (C.P.S.). A cette occasion, les premières bases de relations plus suivies ont été posées.

### 122- Conférence Internationale sur l'écologie des milieux sur roches ultramafiques

Suite à la première conférence sur l'écologie des milieux sur roches ultramafiques, qui s'est tenue à Davis (U.S.A.) en 1991, T. Jaffré a été pressenti pour organiser une seconde conférence sur ce thème, à Nouméa. En effet, la Nouvelle-Calédonie, par ses sols, sa flore, sa faune, était particulièrement intéressante pour servir de support à cette manifestation.

J'ai accepté d'organiser avec Tanguy Jaffré, en 1995, la "Seconde Conférence Internationale sur l'écologie des milieux sur roches ultramafiques" (29 juillet au 5 août 1995). Outre les thèmes relatifs à l'écologie et à la botanique, qui avait été déjà largement abordés lors de la première édition, cette conférence a été également l'occasion d'aborder plus en

profondeur certains thèmes comme la pédologie, l'utilisation agricole des sols et la réhabilitation des terrains miniers, des thèmes majeurs pour la Nouvelle-Calédonie. Ces thèmes ont permis de valoriser les travaux menés par l'IRD dans ces domaines.

Cette conférence a réuni une centaine de participants provenant d'une quinzaine de pays différents et a donné lieu à la publication des Actes de la Conférence (Jaffré et al., 1997).

## 2- Formation

---

### 21- Encadrement de thèses et DEA

#### *Encadrement de thèse :*

**Céline Duwig** (1994-1998) : Etude des transferts d'eau et de nitrate dans les sols ferrallitiques de Maré (Nouvelle-Calédonie) : risques de pollution des lentilles d'eau douce ; thèse soutenue le 8 septembre 1998 ; directeur de thèse : M. Vauclin, Laboratoire des Transferts en Hydrologie et Environnement, Grenoble. Réalisation de 6 publications en commun (Duwig et al., 1998, 1999, 2000, 2001, 2003a, 2003b). Recrutement de Céline Duwig par l'IRD comme CR2 en 2001.

**Cécile QUANTIN** (1998-2001) : Mécanismes de remobilisation biologique et physico-chimique des éléments en traces, dans des sédiments et des sols ; thèse soutenue le 3 mai 2001 ; directeur de thèse : J. Berthelin, Centre de Pédologie Biologique, CNRS-Nancy. Réalisation de 4 publications en commun (Quantin et al., 2001, 2002a, 2002b, Becquer et al., 2003) ainsi que 2 publications soumises (Becquer et al., 2004a, 2004b). Recrutement de Cécile Quantin comme Maître de Conférence par l'Université de Paris XI Orsay en 2002.

Participation au comité de thèse de **Jun Dai** : Essais de la localisation et de la spéciation des métaux lourds sur leur impact biologique dans les sols pollués du Nord de la France ; thèse soutenue le 22 janvier 2003 ; directeur de thèse : P. Lavelle, UMR 137 IRD / Univ. Paris VI et XII. Réalisation de 3 publications en commun (Dai et al., 2004a, 2004b ; Becquer et al., 2005).

**Diego LANG BURAK** (2004-2007) : Distribuição e biodisponibilidade dos metais pesados em solos de uso agrícola da região de Paracatú-Vazante (MG, Brasil) [*Distribution et biodisponibilité des métaux lourds dans les sols à usage agricole de la région de Paracatú-Vazante (MG, Brésil)*] ; directeur de thèse : M. Fontes, Laboratoire des Sols, Université Fédérale de Viçosa.

**Robélio Leandro MARCHEAO** (2004-2007) : Incidência dos sistemas alternando cultivo/pecuária nas características física-químicas e na biodiversidade da macrofauna de Ferralsols do Cerrado [*Incidence des systèmes intégrant agriculture et élevage sur les caractéristiques physico-chimiques et la biodiversité de la macrofaune de Ferralsols do Cerrado*] ; directeurs de thèse : Luiz Carlos Balbino, Embrapa Arroz-Feijão, Goiânia (GO).

**Pedro Rodolfo S. VENDRAME** (2005-2008) : Especificação do alumínio nos Latossolos sob pastagens do Cerrado: incidência sobre a atividade e a biodiversidade da macrofauna do solo [*Spéciation de l'aluminium dans les Latossolos sous pâturages du Cerrado : incidence sur l'activité et la biodiversité de la macrofaune du sol*] ; directeur de thèse : Osmar Brito, Université d'Etat de Londrina (UEL).

Participation à l'encadrement (sur travaux réalisés sur sols de Niquelândia, Brésil) et au comité de thèse de **Vanessa CHARDOT** (2003-2006) ; Altération des minéraux dans la rhizosphère des plantes hyperaccumulatrices et conséquences sur la biodisponibilité des métaux ; directeurs de thèse : Guillaume Echevarria, Jean-Louis Morel, ENSAIA Nancy.

**Encadrement de Mestrado, DEA, DAA, ingénieur agronomes :**

**Igor DUBUS** (1996-1997) (Volontaire de l'Aide Technique), affecté au Laboratoire d'Agropédologie de Nouméa. Réalisation de 1 publication en commun (Dubus et Becquer, 2001).

**Sébastien ROTTE-CAPET** (DEA "Géosciences de l'Environnement", Université Aix-Marseille III). Titre : Mobilisation/immobilisation du nickel (et des autres métaux associés : Cr, Co, Mn) dans les sols oxydiques de Nouvelle-Calédonie ; Co-responsable de stage : Christian Mustin ; DEA soutenu en juin 2001. Une publication commune soumise (Becquer et al., 2004a).

**François MONTAGNON** (DEA "Géosciences de l'Environnement", Université Aix-Marseille III). Titre : Distribution des teneurs en Cd, Pb et Zn dans les sols de la région de Paracatú-Vazante (Minas Gerais, Brésil). Co-responsable de stage : Eder de Souza Martins. DEA soutenu en juin 2003.

**Pedro Rodolfo S. VENDRAME** (2003-2004) (Mestrado d'Agronomie de l'Université d'Etat de Londrina). Titre : Determinação da acidez e dos teores de alumínio das pastagem em Latossolos dos Cerrados [*Détermination de l'acidité et des teneurs en aluminium des latosols du Cerrado sous pâturages*] ; responsable du mestrado : Osmar Brito, Université de Londrina.

**Paula BERTONCINE SASSO** (2003) (Mémoire de fin d'étude d'ingénieur agronome de l'Université d'Etat de Londrina). Titre : Relação entre diferentes propriedades do solo e os teores trocáveis de alumínio em latossolos da região do Distrito Federal [*Relation entre différentes propriétés du sol et les teneurs en aluminium échangeable de latosols de la région du District Fédéral*] ; responsable du mestrado : Osmar Brito, Université de Londrina.

**Maria Inês LOPES DE OLIVEIRA** (2005-2006) (Mestrado d'Agronomie de l'Université d'Etat de Brasília). Titre : Influência dos sistemas de integração lavoura-pecuária sobre as características químicas do solo e o ciclagem dos nutrientes em Latossolos do Cerrado. [*Influence des systèmes intégrants agriculture et élevage sur les caractéristiques chimiques du sol et le recyclage des nutriments dans un Latosol du Cerrado.*] ; responsable du mestrado : Wanceslaw Godaert, Université de Brasília.

**Jérémy GARNIER** (2005) (deuxième année de Master "Sciences de la Terre et de l'Univers", spécialité "Hydrologie, hydrogéologie, sols" de l'Université de Paris-Sud XI). Titre : Spéciation du chrome dans les sols du complexe ultramafique de Niquelândia (Goias, Brésil) ; responsable du master : Cécile Quantin, Université de Paris-Sud XI.

Outre l'encadrement d'étudiants de troisième cycle, j'ai également été impliqué dans la formation d'étudiants de premier et deuxième cycle de l'Université Française du Pacifique pour des stages de courte durée (1-2 mois) et des étudiants brésiliens de "graduação" (1er et 2ème cycles universitaires).

## **Encadrement de Mestrado, DEA, DAA, ingénieur agronomes :**

### **Thèses**

**Céline DUWIG**, 8 septembre 1998 à l'Université de Grenoble. Etude des transferts d'eau et de nitrate dans les sols ferrallitiques de Maré (Nouvelle-Calédonie) : risques de pollution des lentilles d'eau douce.

**Cécile QUANTIN**, le 3 mai 2001 à l'Université de Nancy I. Mécanismes de remobilisation biologique et physico-chimique des éléments en traces, dans des sédiments et des sols.

**Jun DAI**, le 22 janvier 2003 à l'Université de Paris VI. Essais de la localisation et de la spéciation des métaux lourds sur leur impact biologique dans les sols pollués du Nord de la France.

**Stamatia MASSOURA**, le 26 février 2004 à l'INPL de Nancy. Spéciation et phytodisponibilité du nickel dans les sols.

**Eduardo Rodolfo HERMANN**, le 24 février 2005 à l'Université d'Etat de Londrina. *Resposta de três variedades de cana-de-açúcar cultivadas em solo ácido submetido à calagem e gessagem.*

### **Mestrados, DEA/DAA**

**Stamatia MASSOURA**, juin 2000 à l'INPL de Nancy [DEA Sciences Agronomiques de l'INPL/ENSAIA Nancy]. Biodisponibilité du nickel d'origine géochimique dans le sol

**Pedro Rodolfo S. VENDRAME**, le 25 février 2005 à l'Université d'Etat de Londrina. *Caracterização mineralógica, química e especiação do alumínio em solos sob pastagem no cerrado.*

**Eurâimi DE QUEIROZ CUNHA**, le 28 février 2005, à l'Université Fédérale de Goiania. *Efeito da associação de culturas anuais e forrageiras no sistema Santa Fé sobre os atributos do solo em plantio directo.*

## **22- Formation des ingénieurs et techniciens**

Les implications des programmes de recherche dans le développement agronomique et les relations étroites entretenues, en Nouvelle-Calédonie, avec les services ruraux locaux m'ont conduit à participer à diverses actions de formation ;

- formation, au sein du laboratoire, de deux jeunes ingénieurs calédoniens (L. L'Huillier ; S. Edighoffer) mis à la disposition de l'IRD pour développer des travaux dans le cadre du programme sur les sols ferrallitiques du sud de la Nouvelle-Calédonie ;

- session de formation techniques des ingénieurs et techniciens agronomes néo-calédoniens et visites de terrains sur des thèmes divers (initiation à la reconnaissance des sols ; information sur la fertilisation et les amendements ; gestion de l'eau) ;

- session de formation de professeurs de sciences naturelles des lycées et collèges de Nouméa et d'enseignants du Lycée Agricole de Pouembout ;

- session de formation des ingénieurs de la SLN (Société Le Nickel) sur la diversité des sols dans les paysages sur roches ultramafiques.



## Liste des publications



## Articles

---

- 88-1 Ahmadi N., Becquer T., Larroque C. et Arnaud M., 1988. Variabilité génétique du riz (*Oryza sativa* L.) à Madagascar. *L'Agronomie Tropicale* 43(3):209-221.
- 90-1 Becquer T., Merlet D., Boudot J.P., Rouiller J. et Gras F., 1990. Nitrification and nitrate uptake:leaching balance in a declined forest ecosystem in eastern France. *Plant and Soil*, 125:95-107.
- 92-1 Becquer T., Boudot J.P., Merlet D. et Rouiller J., 1992. Incidence des cycles de l'azote et du soufre sur le bilan de protons d'un écosystème forestier dépérissant. Relation avec la toxicité aluminique. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 314 Série II, 527-532.
- 94-1 Boudot J.P., Becquer T., Merlet D. et Rouiller J., 1994. Aluminium toxicity in declining forests : a general overview with a seasonal assessment in the Vosges mountains (France). *Ann. Sci. For.*, 51, 27-51.
- 95-1 Becquer T., Bourdon E. et Pétard J., 1995. Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 321, Série IIa, 585-592.
- 98-1 Duwig C., Becquer T., Clothier B.E. et Vauclin M., 1998. Nitrate leaching through oxisols of the Loyalty Islands (New Caledonia) under intensified agricultural practices. *Geoderma*, 84(1-3) : 29-43.
- 99-1 Duwig C., Becquer T., Clothier B. et Vauclin M., 1999. A simple dynamic method to estimate anion retention in unsaturated soil. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes*, 328, 759-764.
- 00-1 Duwig C., Becquer T., Vogeler I., Vauclin M. et Clothier B., 2000. Water dynamics and nutrient leaching through a cropped Ferralsol in the Loyalty Islands (New Caledonia). *J. of Env. Quality*, 29, 1010-1019.
- 01-1 Becquer T., Pétard J., Duwig C., Bourdon E., Moreau R. et Herbillon A.J., 2001. Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia. *Geoderma*, 103 (3-4), 291-306.
- 01-2 Dubus I.G. et Becquer T., 2001 - Phosphorus sorption and desorption in oxide-rich Ferralsols of New Caledonia. *Aust. J. Soil Res.*, 39(2), 403-414.
- 01-3 Quantin C., Becquer T., Rouiller J. H. et Berthelin J., 2001. Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. *Biogeochemistry*, 53(3), 323-340.
- 02-1 Becquer T., Rigault F. et Jaffré T., 2002. Nickel bioavailability assessed by ion exchange resin in the field. *Communications in Soil Sciences and Plant Analysis*, 33 (3-4), 439-450.
- 02-2 Quantin C., Becquer T. et Berthelin J., 2002. Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in Ferralsols from New Caledonia. *C. R. Geoscience* 334, 273-278.
- 02-3 Quantin C., Becquer T., Rouiller J.H. et Berthelin J., 2002 Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. *Soil Science Society of America Journal*, 66, 1797-1804.
- 03-1 Becquer T., Quantin C., Sicot M. et Boudot J.P., 2003. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *The Science of the Total Environment*, 301 (1-3), 251-261.
- 03-2 Duwig C., Normand B., Vauclin M., Vachaud G., Green S. R. et Becquer T., 2003. Evaluation of the WAVE-model 2003. Evaluation of the WAVE model for predicting nitrate leaching for two contrasted soil and climate conditions. *Vadose Zone J.*, 2, 76-89.
- 03-3 Duwig C., Becquer T., Charlet L. et Clothier B.E., 2003. Estimation of nitrate retention in a Ferralsol using a transient flow method. *European Journal of Soil Science*, 54 (2), 505-515.

- 04-1 Dai J., Becquer T., Rouiller J.H., Reversat G., Bernhard-Reversat F. et Lavelle P., 2003 Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DTPA-extractable metals in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 36(1), 91-98.
- 04-2 Dai J., Becquer T., Rouiller J.H., Reversat G., Bernhard-Reversat F. et Lavelle P., 2003. Influence of heavy metals (zinc, cadmium, lead and copper) to some micro-biological characteristics of soils. *Applied Soil Ecology*, 25(2), 99-109.
- 05-1 Becquer T., Dai J., Quantin C. et Lavelle P. Sources of bioavailable heavy metals for earthworms from a Zn-, Pb- and Cd-contaminated soil. *Soil Biology and Biochemistry* (in press)
- 05-2 Becquer T., Quantin C., Rotté-Capet S., Ghanbaja J., Mustin, C. and Herbillon A.J. Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *European Journal of Soil Science*. (in press).

## Ouvrages et chapitres d'ouvrages

---

- 91-1 Becquer T., 1991. Production endogène de protons par les cycles de l'azote et du soufre dans deux sapinières vosgiennes : bilans saisonniers et incidence sur la toxicité de l'aluminium. Thèse de l'Université de Nancy I., 12 mars 1991, 131p.
- 92-2 Boudot J.P., Becquer T., Merlet D. et Rouiller J., 1992. Acidification des sols, toxicité aluminique et dépérissement forestier. In : G. Landmann (ed), *Les recherches en France sur les écosystèmes forestiers*. Ministère de l'Agriculture et de la Forêt, Paris, pp 29-30.
- 95-2 Boudot J.P., Becquer T., Merlet D., Rouiller J., Ranger J., Dambrine E., et Mohamed D.A., 1995 Potential role of aluminium toxicity in nutrient deficiencies as related to forest decline : an assessment of soil solution data from the Vosges mountains. In : G. Landmann and M. Bonneau (eds), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountains*. Springer, Berlin, Heidelberg, New-York, 270-285.
- 97-1 Jaffré T., Reeves R.D. et Becquer T. (eds), 1997. *Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères*. Actes de la Deuxième Conférence Internationale sur l'Ecologie des Milieux Serpentiniques. 31 juillet - 5 août 1995, Nouméa, Nouvelle-Calédonie. Doc. Sci., Tech. III2, 306p. ORSTOM, Nouméa, Nouvelle-Calédonie.

## Communications dans des congrès internationaux

---

- 89-1 Gras F., Becquer T., Merlet D. et Adrian M., 1989. Decline of the Vosgian forest: respective effects of nitrification and chemical atmospheric stress on the release of aluminium and nutrients in an acid brown soil. I.U.F.R.O. Symposium "Management of nutrition in forests under stress", Freiburg, W. Germany - September 18-21 1989. (affiche)
- 91-2 Becquer T., Herbillon A., Merlet D., Boudot J.P. et Rouiller J., 1991. Importance of the nitrogen and sulfur cycles in the proton budget in a declining fir forest and its relation with aluminium toxicity. First European Symposium on Terrestrial Ecosystems : Forests and Woodlands, Florence, Italy, 20-24 th may 1991. (affiche)
- 96-1 Duwig C., Becquer T., Clothier B.E. et Vauclin M., 1996. Nitrate leaching in the Loyalty Islands (New Caledonia) under intensified agricultural practices. First International Conference on Contaminants in the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region, 18-23 février 1996, Adélaïde, Australie (communication)
- 96-2 Duwig C., Bourdon E., Becquer T., de Blic Ph., Clothier B.E. et Vauclin M., 1996. Soil structure and water movement on Mare (Loyalty Islands, New Caledonia). Western Pacific Geophysics Meeting, 23-27 juillet 1996, Brisbane, Australie (communication).

- 97-2 Becquer T., Bourdon E. et L'Huillier L., 1997. Disponibilité du nickel dans les sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. In : R. Prost (ed.). Contaminated Soils. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris, May 15-19, 1995. Les Colloques, n° 85, INRA. (affiche)
- 97-3 Becquer T., Bourdon E. et L'Huillier L., 1997. Mobilité du nickel dans les sols ferrallitiques ferritiques du Sud de la Nouvelle-Calédonie. In : T. Jaffré, R.D. Reeves, T. Becquer (eds). Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères. Actes de la Deuxième Conférence Internationale sur l'Ecologie des Milieux Serpentiniques. 31 juillet - 5 août 1995, Nouméa, Nouvelle-Calédonie. Doc. Sci., Tech. III2, 306p. (communication)
- 97-4 Bonzon B., Edighoffer S., L'Huillier L., Bourdon E. et Becquer T., 1997. Facteurs de fertilité et conditions de mise en valeur des sols ferrallitiques ferritiques du Sud de la Grande Terre : Problématique de leur étude. In : T. Jaffré, R.D. Reeves, T. Becquer (eds). Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères. Actes de la Deuxième Conférence Internationale sur l'Ecologie des Milieux Serpentiniques. 31 juillet - 5 août 1995, Nouméa, Nouvelle-Calédonie. Doc. Sci., Tech. III2, 306p. (communication)
- 97-5 Bourdon E., Becquer T., Edighoffer S. et Bonzon B., 1997. Caractérisation du comportement physique de deux types de faciès de sol ferrallitique ferritique issus de roches ultramafiques. In : T. Jaffré, R.D. Reeves, T. Becquer (eds). Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères. Actes de la Deuxième Conférence Internationale sur l'Ecologie des Milieux Serpentiniques. 31 juillet - 5 août 1995, Nouméa, Nouvelle-Calédonie. Doc. Sci., Tech. III2, 306p. (communication)
- 97-6 Corniaux C., Becquer T., Danflous J.P., Duwig C., Vernier Ph. et Dulieu D., 1997. Preservation of the environment on coral islands and intensification of agriculture : applied study on Maré, Loyalty Islands, New Caledonia. Applications of Systems Approaches at the Farm and Regional Levels, Vol. 1 (eds P.S Teng, M.J. Kropff, H.F.M. ten Berge, J.B. Dent, F.P. Lansian et H.H. van Laar). Proceedings of the Second International Symposium on Systems Approaches for Agriculture Development (SAAD), 6-8 décembre 1995, IRRI, Manila, Philippines. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht and IRRI. (communication)
- 97-7 Quantin P., Bourdon E. et Becquer T., 1997. Minéralogie et contraintes édaphiques des sols "ferritiques" dérivés de roches ultrabasiqes en Nouvelle-Calédonie. In : T. Jaffré, R.D. Reeves, T. Becquer (eds). Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères. Actes de la Deuxième Conférence Internationale sur l'Ecologie des Milieux Serpentiniques. 31 juillet - 5 août 1995, Nouméa, Nouvelle-Calédonie. Doc. Sci., Tech. III2, 306p. (communication)
- 98-2 Becquer T., Bourdon E., L'Huillier L., Quantin P. et Herbillon A., 1998. Sources du nickel biodisponible dans les sols ferrallitiques ferritiques du Sud de la Nouvelle-Calédonie. XVIe Congrès Mondial de Science du Sol, 20-26 août 1998, Montpellier, France. (affiche)
- 98-3 Dubus I., Becquer T., Bonzon B. et Calvet R., 1998. Phosphorus sorption in two Geric Ferralsols of New Caledonia. XVIe Congrès Mondial de Science du Sol, 20-26 août 1998, Montpellier, France. (affiche)
- 98-4 Duwig C., Vogeler I., Green S.R., Clothier B.E. et Becquer T., 1998. Measurement of reactive chemical transport through soil. XVIe Congrès Mondial de Science du Sol, 20-26 août 1998, Montpellier, France. (affiche)
- 98-5 L'Huillier L., Dupont S., Bonzon B., Dubus I., Becquer T. et Bourdon E., 1998. Carence et fixation du phosphore dans les sols ferrallitiques ferritiques du sud de la Nouvelle-Calédonie. Congrès Mondial de Science du Sol, 20-26 août 1998, Montpellier, France. (communication)
- 99-2 Quantin C., Becquer T., Belgy G., Munier-Lamy C. et Berthelin J., 1999. Role of ferri-reducing bacteria in trace element mobility in soil and river sediment. 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Vienne, Autriche, 11-15 juillet 1999. (communication)
- 00-2 Quantin C., Becquer T., Rouiller J.H. et Berthelin J., 2000 – Influence of organic matter on trace elements mobilization by reducing bacteria in New Caledonia Oxisol. 10th International Meeting

- of the International Humic Substances Society, 24-28 juillet 2000, Toulouse, France. (communication)
- 01-4 Becquer T., Quantin C., Jeanroy E., Ghanbaja J. et Herbillon A. J., 2001. Sources of trace metals in a waterlogged Ferralsol of New Caledonia. Geotrop 2001, 7-11 May 2001, Townsville, Australia. (affiche)
- 01-5 Duwig C., Becquer T., Vauclin M., Clothier B.E., 2001. Nitrate retardation in a Ferralsol from New Caledonia : consequence on nitrate leaching beyond the rootzone using the WAVE model. Soil Structure, Water and solute transport. An international symposium organized by IRD in memory of Michel Rieu, 8-10 Octobre, Paris. (communication)
- 01-6 Quantin C., Becquer T., Rouiller J.H. et Berthelin J., 2001. Influence of organic matter on trace element solubilization by microbial reduction in a New Caledonia Ferralsol . Geotrop 2001, 7-11 May 2001, Townsville, Australia. (communication)
- 01-7 Quantin C., Becquer T., Rouiller J.H., Ghanbaja J. et Berthelin J., 2001. Mn-oxide: a source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in a Ferralsol in New Caledonia. ICOBTE 2001, 29 July – 2 August 2001, Guelph, Canada. (communication)
- 02-4 Dai J., Becquer T., Rouiller J.H., Reversat G., Bernhard-Reversat F. et Lavelle P., 2002. Relationships between heavy metals accumulation in two earthworm species with total and DTPA-extractable metals of the soils. 7th International Symposium on Earthworm Ecology, 1-7 September 2002, Cardiff, UK. (affiche)
- 02-5 Duwig C., Normand B., Green S.R., Vauclin M., Vachaud G. et Becquer T., 2002. Evaluation of the WAVE-model for nitrate leaching on two contrasted field situations. Third International Conference on Water Resources and Environment Research (ICWRER), 22-25 Juillet, Dresden. (communication)
- 03-6 Becquer T., Quantin C., Sicot M. et Boudot J.P., 2003. Chromium availability in soils developed on ultramafic rocks from New Caledonia. International meeting "Preservation and ecological restoration in tropical mining environments, 15-20 July 2003, Nouméa, New Caledonia (affiche)
- 03-7 Becquer T., Quantin C., Sicot M. et Boudot J.P., 2003. Metal concentrations in soils developed on ultramafic rocks from New Caledonia. International meeting "Preservation and ecological restoration in tropical mining environments, 15-20 July 2003, Nouméa, New Caledonia (affiche)
- 03-8 Massoura S., Echevarria G., Becquer T., Ghanbaja J., Leclerc-Cessac E. et Morel J.L., 2003. Speciation of Ni and consequences on its phytoavailability in ultramafic soils. 4th International Conference on Serpentine Ecology, 21-26 April 2003, Havana, Cuba. (communication)
- 03-9 Massoura S., Echevarria G., Becquer T., Ghanbaja J., Leclerc-Cessac E. et Morel J.L., 2003. Speciation of Ni and consequences on its bioavailability in soils. ICOBTE 2003, 15-19 June 2003, Uppsala, Sweden. (communication)
- 03-10 Quantin C., Becquer T. et Berthelin J., 2003. Bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol : impact on oxide weathering and metal redistribution. International meeting "Preservation and ecological restoration in tropical mining environments, 15-20 July 2003, Nouméa, New Caledonia. (affiche)
- 03-11 Quantin C., Becquer T., Rouiller J. H. and Berthelin J., 2003. Impact of bacterial activity on metal mobilisation and redistribution in New Caledonia soils. SUITMA 2003, 9-11 juillet 2003, Nancy, France. (communication)
- 03-12 Quantin C., Becquer T., Rouiller J. H. and Berthelin J., 2003. Oxide weathering and metal mobilisation by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. Monte Verita Workshop "Controls on the mobility and bioavailability of metals in soils and groundwater", 2-7 mars 2003, Ascona, Suisse. (communication)
- 04-3 Becquer T., Dai J., Quantin C. et Lavelle P., 2004. Sources of bioavailable heavy metals for earthworms from a Zn-, Pb- and Cd-contaminated soil. XIVth International Colloquium on Soil Zoology and Ecology, Rouen, France, August 30th to September 3rd 2004. (affiche)

- 04-4 Burak D.L., Becquer T., Fontes M.P.F. et Martins E.S., 2004. Spatial distribution of Zn in Oxisols in the region of Unaí, MG. 4th International Symposium Environmental Geochemistry in Tropical Countries, Buzios, Brazil, 25-29 October 2004. (affiche)
- 04-5 Burak D.L., Montagnon F., Becquer T., Martins E.S., Reatto A. et Fontes M.P.F., 2004. Distribution of Pb, Zn and Cd in a toposequence developed under calcareous formations in Paracatu, MG. 4th International Symposium Environmental Geochemistry in Tropical Countries, Buzios, Brazil, 25-29 October 2004. (affiche)
- 05-4 Garnier J., Quantin C., Martins E.S. et Becquer T., 2005. Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. Seventh International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7), Aix-en-Provence, France, 23-27 août 2005. (affiche)
- 05-5 Massoura S.T., Echevarria G., Becquer T., Ghanbaja J., Leclerc-Cessac E., Morel J.-L., 2005. Nickel Bearing Phases and Availability in Natural and Anthropogenic Soils. ICOBTE 2005, 3-7 April 2005, Adelaide, Australia. (affiche)





**Partie II**  
**Mémoire de recherche :**

**Sources et dynamique des métaux  
dans les sols développés sur massifs  
ultramafiques de Nouvelle-Calédonie.**



# 1- Introduction

---

En Nouvelle-Calédonie, les écosystèmes développés sur roches ultramafiques occupent 5500 km<sup>2</sup>, ce qui représente environ un tiers de la surface de la Grande Terre. Les sols sont généralement caractérisés par des teneurs excessives en métaux tels que le nickel, le chrome, le manganèse ou le cobalt, par un excès de magnésium (Mg) par rapport au calcium (Ca) et par un faible niveau de nutriments (N, P, K, Ca....). Ces caractéristiques chimiques des sols sur roches ultramafiques expliquent le développement d'écosystèmes particuliers qui ont été largement étudiés à travers le monde pour leurs particularités floristiques, édaphiques et physiologiques (Brooks, 1987 ; Jaffré, 1980 ; Jaffré et al., 1997). Diverses plantes hyperaccumulatrices adaptées aux métaux et à la faible fertilité des sols s'y développent (Lee et al, 1977 ; Jaffré, 1980).

Du fait de l'importance économique des métaux, diverses prospections géologiques ont été menées par le BRGM et les compagnies minières et ont abouti à une bonne connaissance du massif ultramafique. Le profil d'altération a également été étudié et décrit en détail afin de mieux comprendre les processus d'altération et les conditions d'accumulation des métaux au sein de ce profil (Trescases, 1975). Par contre, assez peu d'études pédologiques détaillées ont été réalisées (Latham, 1985 ; Schwertman et Latham, 1986) pour mieux comprendre la variabilité et la répartition des sols sur ces massifs ultramafiques. De plus, les conditions édaphiques (Jaffré et Latham, 1974 ; Lee et al, 1977) de ces milieux sont encore mal connues, ce qui peut induire des difficultés lors de leur utilisation agricole ou lors de la réhabilitation des sites miniers.

Du fait de la proximité de Nouméa et du manque de terres arables, l'exploitation agricole de ces terres se développe depuis les années 80, notamment pour des productions maraîchères et fruitières. Les métaux présents dans les sols peuvent devenir toxiques pour les plantes cultivées, ces effets pouvant s'ajouter à d'autres problèmes liés à leur faible fertilité (nécessité de fertilisation phosphatée), et ainsi limiter les possibilités de mise en valeur agricole de ces milieux. Les études entreprises par l'ORSTOM ont été menées en collaboration notamment avec le Centre de Pédologie Biologique du CNRS à Nancy où j'ai été affecté durant 4 ans (1997-2001). Elles ont été financées par une convention Province Sud - ORSTOM (1996-1999) sur "l'étude de l'influence sur le comportement des plantes cultivées des contraintes chimiques et physiques des sols dérivés des massifs ultrabasiques" puis par le Programme GESSOL (Fonctions Environnementales des Sols et Gestion du Patrimoine Sol) du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, programme 1999-2000 et 2000-2002 : "Caractérisation de la biodisponibilité des éléments métalliques en traces dans les sols et validation de méthodes de mesures fiables (Projet commun ENSAIA/INRA, IRD/CPB/CNRS et Univ. Pau/CNRS). Ces études visent à évaluer la mobilité et la disponibilité des métaux dans les sols et à étudier les mécanismes impliqués dans leur mobilisation. Les divers axes de recherche ont eu pour objectifs :

- de localiser les divers métaux au sein des principales phases minérales (Cr et Ni en substitution dans les oxydes de fer ; oxyde mixte de Mn, Co et Ni) et de montrer l'importance des oxydes de manganèse comme source potentielle de nickel biodisponible.;

- de mettre en évidence et de comprendre la variabilité de la disponibilité des métaux, notamment du nickel, en fonction des conditions pédologiques, et l'augmentation de sa biodisponibilité dans les zones alluvio-colluviales temporairement engorgées ;
- de préciser le rôle des conditions d'oxydo-réduction et de la disponibilité du carbone organique dans la mobilisation de Ni, Mn et Co dans ces sols temporairement engorgés ;

## 2- Résultats principaux

---

### 21- Les sources minéralogiques des métaux

La minéralogie et la localisation des métaux au sein des divers minéraux du sol et des altérites dérivés de roches ultramafiques ont été étudiées depuis longtemps (Decarreau et al., 1987 ; Gérard et Herbillon, 1983 ; Nalovic et Quantin, 1972). L'origine des métaux en traces facilement disponibles pour les plantes est cependant encore incertaine. Dans les sols tropicaux développés sur ces roches, les sols sont souvent largement dominés par les oxyhydroxydes de fer, qui peuvent atteindre des teneurs de 60 % de fer total, et les oxydes de manganèse. Les éléments traces (Ni, Cr, Co) peuvent être associés (en substitution ou adsorbés) aux oxydes et hydroxydes et leur dynamique liée à celle du fer (Trolard et al., 1995 ; Gasser et al., 1996). Toutefois, l'existence et le rôle de silicates nickélicifères, les talcs, abondants dans ces sols, ou de talcs hydratés de la famille des kérolites-pimélites doivent également être précisés.

Des échantillons de sol ont donc été prélevés dans 3 profils d'une toposéquence située dans la station forestière de Ouénarou. Ces profils correspondent, de l'amont vers l'aval, à une zone de piedmont (OUE 1), une zone de glacis colluvio-alluvial (OUE 3) et une zone alluvio-colluviale temporairement engorgée (OUE 4). Les caractéristiques principales de ces sols sont décrits en détail par Becquer et al. (2001) en Annexe 1.

Les études réalisées couplent des extractions chimiques sélectives, des analyses minéralogiques (DRX, IR) et des observations en microscopie à transmission couplées à des microanalyses (EDXS) (Becquer et al., 2004 - Annexe 2)

#### 211- Extractions chimiques

Divers extractants ont été utilisés afin de caractériser les sources de métaux, des plus labiles aux plus résistantes (Becquer et al., en préparation) :

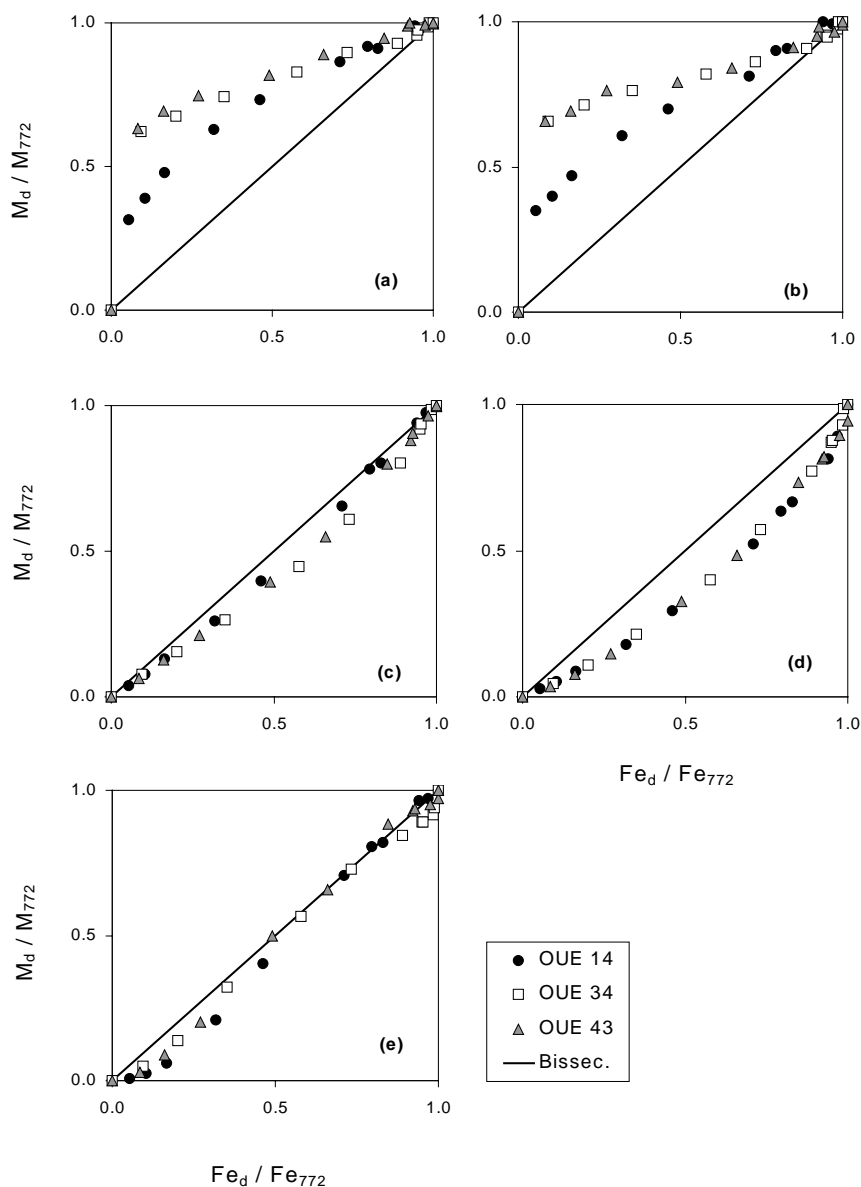
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [1 g de sol + 25 ml  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M agité pendant 1 heure à 20°C] qui extrait les cations adsorbés sur les oxydes de fer ou complexés par la matière organique (Mc Bride, 2000);
- $\text{NH}_2\text{OH HCl}$  [1 g de sol + 25 ml  $\text{NH}_2\text{OH HCl}$  0,1 M à pH 2 agité pendant 30 minutes à 20°C] qui extrait les oxydes de manganèse (Chao, 1972).
- le citrate-bicarbonate-dithionite (CBD), au cours d'extractions réalisées à 20°C [125 mg de sol + 350 mg de dithionite + 35 ml de citrate bicarbonate]. La dissolution par le CBD a également été réalisée en cinétique après divers temps d'agitation (0,75 ; 1,5 ; 3 ; 6 ; 12 ; 24 ; 48 ; 96 ; 192 ; 384 ; 772 heures) (d'après Holmgren, 1967).

La solubilisation de différents métaux (Fe, Al, Cr, Mn, Ni et Co) a été déterminée à la suite de l'action de ces divers extractants. Bien que ces extractions ne soit pas totalement sélectives, elles donnent des informations importantes pour la compréhension du

comportement des éléments en traces. Les résultats obtenus sont complétés par diverses analyses minéralogiques (DRX, IR) et des observations MET couplées à des micro-analyses.

Les fractions échangeables sont peu importantes (voir à ce sujet le § 2 sur la disponibilité des métaux).

L'hydroxylamine hydrochloride ( $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ ) permet d'extraire de 20 à 60 % du manganèse total des échantillons. Il solubilise aussi des quantités importantes de Co et Ni. Il extrait toutefois une petite quantité de Fe, ce qui confirme son manque de spécificité vis à vis des oxydes de Mn. Malgré ce biais, on peut estimer que des quantités importantes de Ni et Co sont présentes dans les oxydes de Mn. Dans la zone colluvio-alluviale, cet (ces) oxyde(s) de (Ni, Co, Mn) a des teneurs molaires relatives pour 1 mole de Ni de 5-12 moles de Co et de 40-75 moles de Mn. Pour OUE 1-4, les oxydes de (Mn, Co) ne semblent pas contenir de Ni.



**Figure 5.** Relation entre les cinétiques de dissolution de Mn (a), Co (b), Al (c), Cr (d), et Ni (e) avec celle de Fe au cours d'extraction en cinétique par le CBD-CB [l'indice "d" de  $M_d$  et  $Fe_d$ , correspond à la proportion de métal ou de fer solubilisé à un moment donné et "772", ces mêmes quantités à la fin de l'extraction après 772 heures].

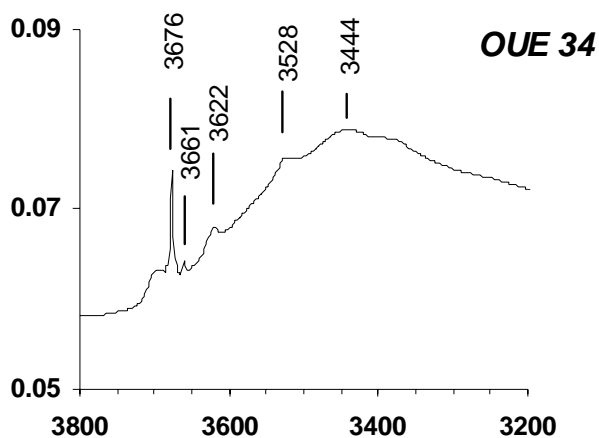
Le Mn et le Co sont extraits dans des proportions importantes dès les premières étapes de la cinétique d'extraction par le CBD (Figure 5), correspondant à une phase plus réductible : les oxydes de Mn. Les cinétiques de solubilisation de Fe et Ni sont sensiblement identiques et permettent de solubiliser plus de 90 % de Ni total. La congruence de leur solubilisation indique que ces deux éléments proviennent de la même phase minérale : les oxydes de fer. La cinétique de dissolution du Cr est sensiblement identique à celle du Ni, avec un léger retard, les oxydes de fer riches en Cr étant plus résistant à la réduction.

D'après ces premiers résultats, le Ni et le Cr semblent essentiellement associés aux oxydes de fer. Toutefois, une fraction non négligeable de Ni (4-85 mg kg<sup>-1</sup> de Ni) et environ 18-46 % du Co total sont associés aux oxydes de Mn. Ces deux phases minérales sont susceptibles d'être réduites lorsque le sol est engorgé. Par contre, cette étude ne permet pas de mettre en évidence dans ces sols une fraction nickélique associée à des minéraux silicatés facilement altérables.

### 212- Analyses minéralogiques

Les études minéralogiques par DRX ont montré que ces sols, qui contiennent plus de 50 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sont dominés par la goéthite alors que l'hématite est très peu abondante. Les oxydes de manganèse, qui sont visibles dans OUE 4 lors des observations morphologiques de terrain (concrétions noires), ne sont pas détectables par DRX sur les échantillons totaux. Les teneurs en SiO<sub>2</sub> totales sont faibles (9-11 % pour OUE 1 et OUE 4 et 16 % pour OUE 3) c'est pourquoi les silicates ont été étudiés après déferrification des échantillons. Le talc est le minéral silicaté dominant, mais des traces de quartz, chlorite et mica ont également été détectées.

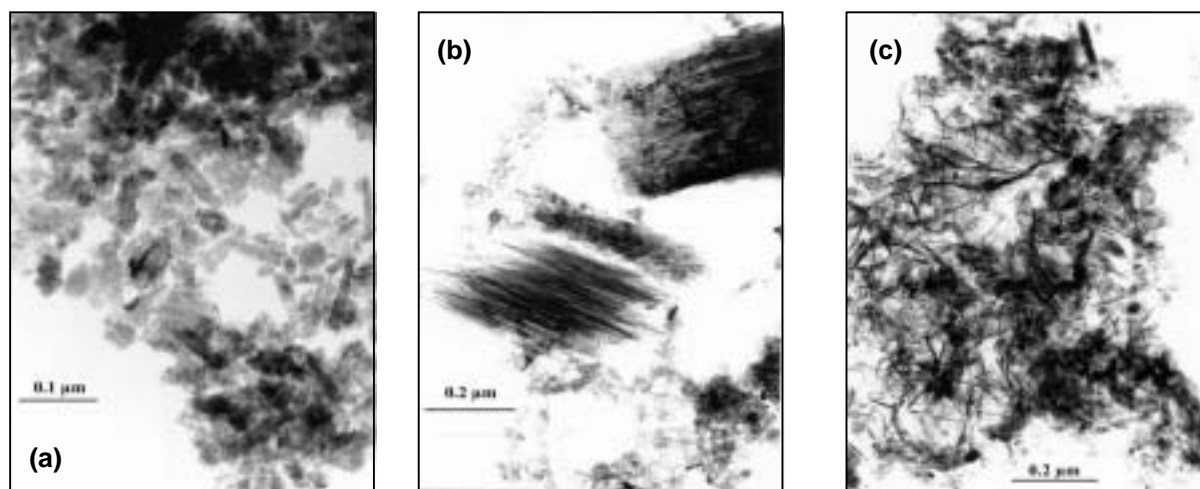
Des échantillons déferrifiés ont été analysés par spectrométrie Infra Rouge (IR) afin d'observer si du Ni est associé aux silicates, principalement le talc. La partie haute fréquence des spectres (Figure 6) correspondant aux pics à 3676 cm<sup>-1</sup>, à 3662 cm<sup>-1</sup> et à 3647 cm<sup>-1</sup> correspondent aux bandes vibratoire des OH de talc-Ni ; en effet, ces trois bandes correspondent à la vibration des OH dans trois environnements ioniques au sein des couches octaédriques à savoir les environnements MgMgMg, MgMgNi et MgNiNi, respectivement (Wilkins and Ito, 1967). L'intensité respective de ces bandes permet de mesurer le rapport atomique Mg / Mg + Ni de ces talcs. Les résultats obtenus indiquent un ratio maxima de 0,97 dans le profil OUE 3, indiquant que le talc contient moins de 3 % de Ni. Dans ce cas, les silicates nickéliques représenteraient au maxima 4 % du Ni total du sol.



**Figure 6.** Agrandissement de la zone 3550-3780 cm<sup>-1</sup> du spectre IR correspondant aux bandes vibratoire des OH de talc-Ni.

### **213- Caractérisations des phases minéralogiques porteuses par MET-EDXS**

Des observations en Microscopie électronique à Transmission (MET) associées à des microanalyses par spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDXS) ont été effectuées sur les différentes familles de particules que nous avons pu observer. Ceci nous a permis de confirmer que les goethites étaient les principales phases porteuses de Ni et Cr. Deux formes distinctes morphologiquement ont pu être observées : une forme granulaire dominante en haut de toposéquence et une forme fibreuse, plus abondante dans les zones engorgées (Figure 7). Cette dernière est significativement plus riche en Ni que la première. Un oxyde de Mn, riche en Co et Ni, décrit précédemment par Manceau et al. (1987) dans des saprolites de Nouvelle-Calédonie, et correspondant à un interstratifié de lithiophorite-asbolane a été observé et analysé dans les sols engorgés.



**Figure 7.** Caractérisation des phases porteuses de métaux par observation en Microscopie électronique à Transmission : (a) goethite granulaire ; (b) goethite fibreuse ; (c) oxyde de manganèse.

## **22- Disponibilité des métaux**

La détermination de la biodisponibilité des éléments métalliques est un point essentiel dans la compréhension du fonctionnement des sols à fortes teneurs en métaux. Diverses voies ont été explorées afin d'estimer la biodisponibilité des métaux : des extractions avec des réactifs chimiques ; des mesures au champs avec des résines échangeuses d'ions et des suivis de cinétiques d'échanges isotopiques. Dans le cas du Cr, du Mn et du Co, seules des extractions chimiques ont été réalisées.

### **221- Estimation par des extractions chimiques**

Pour le nickel, les résultats initiaux montrent que pour des teneurs similaires en NiO total (environ 1 %), les teneurs en Ni extrait par KCl 1 M ou DTPA (DTPA 0.005 M + CaCl<sub>2</sub> 0.01 M tamponné à pH 5.3) varient fortement en fonction des profils ou des horizons des sols (Becquer et al., 1995 – Annexe 3). Elles sont très faibles sur piedmont, respectivement de 0 à 1 µg g<sup>-1</sup> et 0 à 4µg g<sup>-1</sup> de sol, alors qu'elles peuvent atteindre 60 et 120 µg g<sup>-1</sup> de sol dans les horizons de surface des terrasses alluviales. La forte teneur en Ni extractible dans les horizons de surface souligne le rôle important joué par la matière organique, l'essentiel de la capacité d'échange cationique étant dû à la phase organique dans ces sols (Becquer et al., 2001 – Annexe 1). Cependant, dans les horizons de surface du piedmont, les teneurs en Ni

extractible restent proche de zéro malgré des teneurs importante de carbone. La matière organique semble donc insuffisante pour expliquer à elle seule la disponibilité du Ni.

Le chrome a fait l'objet de peu d'investigation dans ces milieux. Il a différents degré de toxicité en fonction de son état d'oxydation : le Cr(III), essentiellement présent sous forme de  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ , au pH du sol, est relativement bénin et il est généralement fortement adsorbé par le sol, alors que le Cr(VI), présent sous forme de  $\text{HCrO}_4^-$ , est très toxique et soluble (Fendorf, 1995). Le Cr(III) et le Cr(VI) échangeables ont été extrait respectivement par du KCl 1 M et du  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.1 M (Becquer et al., 2003 – Annexe 4). Les quantités de Cr extraites par le KCl sont extrêmement faibles comparées aux teneurs totales en métal. Elles atteignent au maximum  $6.5 \text{ mg kg}^{-1}$  de sol dans OUE 3-4. Par contre, les teneurs en Cr(VI) atteignent  $83 \text{ mg kg}^{-1}$  de sol. La teneur de Cr(VI) est plus faible dans l'horizon de profondeur du profil temporairement engorgé (OUE 4-3) que dans ceux de OUE 1 et OUE 3. En conditions réductrices, le Cr(VI) peut en effet être réduit en Cr(III) par la matière organique ou le Fe(II) (Fendorf, 1995).

La disponibilité du Mn et du Co a été également relativement peu étudiée, bien que leur toxicité pour les plantes ait été démontrée (Taylor et al., 1991 ; Chatterjee and Chatterjee, 2000). Nous avons fait quelques extractions avec des réactifs chimiques pour évaluer la biodisponibilité de ces éléments présents en quantité importante dans les sols. Dans l'horizon de surface de OUE 4, les quantités extraites par KCl atteignent respectivement  $135$  et  $8 \text{ mg kg}^{-1}$  de sol pour Mn et Co. Ceci correspond à des pourcentages de 2,4 % pour Mn et 1,3 % pour Co des teneurs totales, des quantités relatives nettement supérieures à celles observées pour les autres cations métalliques, Ni (0,3 %) et Cr(III) (0,02 %). Les teneurs en  $\text{Mn}^{2+}$  échangeables sont par ailleurs équivalentes à celles de  $\text{Ca}^{2+}$  échangeable ( $1.08 \text{ mmol kg}^{-1}$  de sol pour  $\text{Mn}^{2+}$  et moins de  $1 \text{ mmol kg}^{-1}$  pour  $\text{Ca}^{2+}$ ). Il y a toutefois des différences importantes entre les divers profils de sol : les quantités de métaux extraites sont très faibles dans l'échantillon de piedmont OUE 1-4 alors qu'elles sont nettement plus élevées dans les profils OUE 3-4 et OUE 4-3.

### **222- Utilisation de résines échangeuses d'ions**

La biodisponibilité du Ni a également été évaluée par l'implantation de résines échangeuses d'ions dans divers milieux naturels. En ce qui concerne les éléments en traces, les tentatives d'utilisation de résines sont peu nombreuses (Hamilton et Westermann, 1991 ; Liang et Schoenau, 1995). Soane et Saunder (1959) sont parmi les premiers à avoir utilisé des résines échangeuses d'ions pour comparer l'extractibilité du Ni et du Cr dans des sols sur serpentine de Rhodésie.

Des résines échangeuses de cations ont été placées pendant 1 mois dans l'horizon de surface, à 10 cm de profondeur, dans 11 stations représentant une large variabilité des conditions pédologiques rencontrés sur les massifs ultramafiques (Becquer et al., 2002) : des sols bruns hypermagnésiens sur serpentines et divers types de sols oxydiques développés sur péridotites (sols peu profonds de crête, sols de piedmont, de glaciais colluvial, alluvial temporairement engorgés, sur gravillons ferrugineux...). Les feuilles de diverses plantes ont été collectées et cinq plantes relativement ubiquistes ont été sélectionnées afin de comparer les teneurs foliaires de Ni avec ses concentrations sur les résines. Des corrélations significatives ( $r^2$  généralement supérieur à 0,7) ont été obtenues dans les divers cas. Les résines échangeuses d'ions apparaissent comme un test fiable pour évaluer la disponibilité du Ni dans les sols.



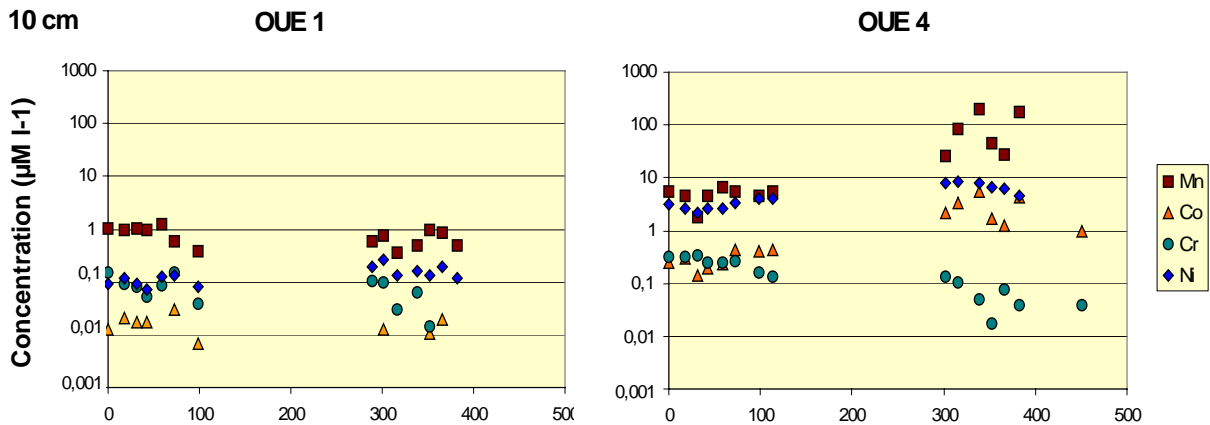
### **223- Cinétique d'échange isotopique**

Les techniques d'échange isotopique, développées initialement pour le phosphore, permettent de mesurer la quantité d'ions transférée de la phase solide vers la solution du sol en un temps donné et donc d'évaluer la disponibilité de l'élément (Fardeau, 1993). Des méthodes d'échanges isotopiques des métaux ont récemment été développées pour le Ni (Echevarria et al, 1998) et le Zn (Sinaj et al., 1999) et ont donné des résultats satisfaisants pour estimer le "pool" de métal phytodisponible. Toutefois, l'utilisation de produits radioactifs et de matériels spécifiques pour réaliser ces dosages limite les possibilités d'utiliser cette méthode. Cette méthode nécessite de plus d'être comparée aux méthodes plus classiques utilisées en routine ainsi qu'aux teneurs foliaires des végétaux afin de valider les procédures d'évaluation de la disponibilité des métaux les mieux adaptées à ces types de sol. Cette méthode permet de définir différents "pool" de Ni plus ou moins disponibles. Les résultats, en cours d'exploitation (thèse de S. Massoura), montrent que la fraction immédiatement disponible ( $E_{0-1min}$ ) est faible dans les sols de piedmont ( $2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) alors que ces valeurs atteignent  $7-31 \text{ mg kg}^{-1}$  dans les zones colluvio-alluviales. Ceci est confirmé par la faible solubilité du Ni dans l'horizon de surface du sol de piedmont ( $C_{Ni} = 12 \mu\text{g l}^{-1}$ ) alors qu'il atteint  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  dans les sols alluviaux. Le pouvoir fixateur du Ni ( $E_{0-1min}/C_{Ni}$ ) est relativement élevé dans les horizons de surface où le Ni peut être complexé par la matière organique. Par contre, en profondeur sa rétention est plus faible quel que soit le sol considéré.

### **23- Les solutions du sol**

La détermination de la disponibilité des métaux dans le sol est insuffisante pour analyser les problèmes de toxicité induits par la présence des métaux et leurs possibilités de transfert vers les eaux de surface ou souterraines. Pour les plantes et les micro-organismes, les "ions libres" dans la solution du sol sont considérés comme les responsables majeurs de la toxicité des métaux (Sauvé et al., 1997, 1998). L'étude de la solution du sol est donc une voie d'étude complémentaire de la précédente.

Dans les mêmes types de sol que précédemment, nous avons prélevé des solutions du sol le long d'une toposéquence correspondant à trois situations pédologiques contractées. En fonction du type de sol, les teneurs en Ni, Co, Mn peuvent être multipliées par un facteur de 10 à 100 lorsque l'on passe d'un sol bien oxygéné (OUE 1) à un sol temporairement engorgé (OUE 4) (Becquer et al., en préparation – Annexe 5) (Figure 8). Les teneurs moyennes qui sont respectivement de  $0,2$ ,  $0,1$  et  $0,9 \mu\text{M l}^{-1}$  pour Ni, Co et Mn à  $10 \text{ cm}$  de profondeur dans le sol OUE 1 atteignent  $6,2$ ,  $1,4$  et  $42,1 \mu\text{M l}^{-1}$  dans OUE 4. En conditions réductrices, les oxydes de Mn et secondairement les oxydes de Fe, observés précédemment, sont réduits en partie et solubilisés. Les métaux qui leur sont associés (Ni, Co) se retrouvent sous une forme soluble dans la solution du sol. Sous culture, les concentrations de ces trois éléments sont peu différentes de celles observées sous végétation naturelle.

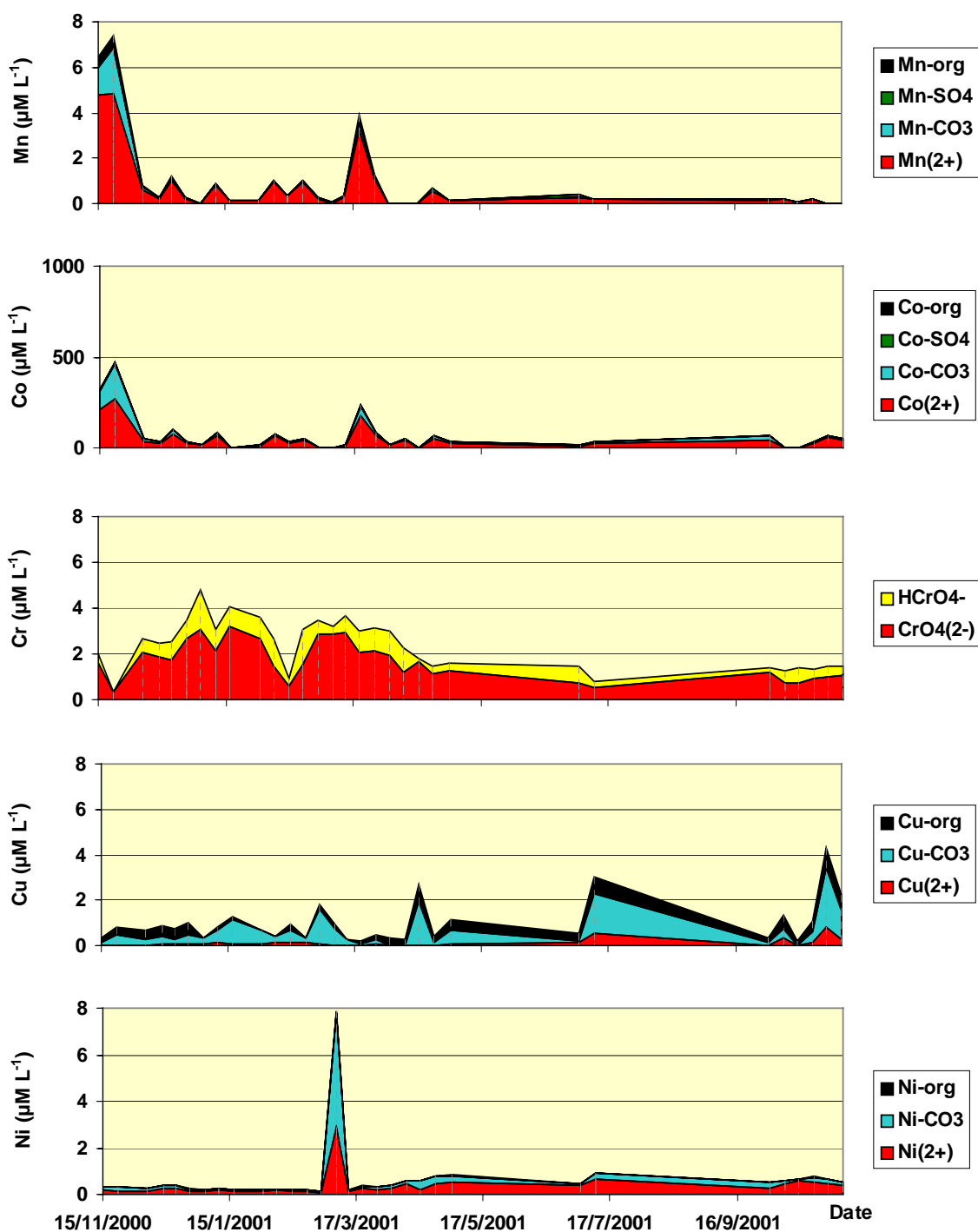


**Figure 8.** Evolution au cours du temps des teneurs en métaux des solutions du sol prélevées à 10 cm de profondeur dans les sites de piedmont (OUE 1) et de bas de pente (OUE 4).

Dans le cas du Cr (03-1), la concentration totale dans la solution du sol sous végétation naturelle reste faible ( $< 20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) du fait de la forte rétention du Cr(VI) par les oxydes de fer. Les concentrations totales de Cr atteignent  $700 \mu\text{g L}^{-1}$  dans la parcelle cultivée fortement fertilisée en phosphore (Becquer et al., 2003). Pour certaines solutions, les teneurs en Cr(VI) ont également été déterminées colorimétriquement par la méthode au s-diphénylcarbazide. Les résultats indiquent que le Cr est pratiquement en totalité sous la forme Cr(VI) dans les solutions du sol, du fait de l'échange du Cr(VI) avec le phosphate. Dans de telles conditions, des problèmes de toxicité pour les cultures sont à craindre.

L'étude de la spéciation des solutions (Figure 9) est en cours de réalisation avec le logiciel de spéciation géochimique WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) V. 6.0.9 (Tipping, 1994, 1998). Les constantes d'équilibres utilisées sont celles de la base de donnée MINTEQA2 rev. 1999. Les calculs ont été réalisés à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P_{\text{CO}_2} = 5 \times 10^{-2} \text{ atm}$ .

Les calculs de spéciation ont été réalisées sur les solutions prélevées sous culture. Les ions libres ( $\text{Mx}^{2+}$ ), qui sont généralement les formes les plus toxiques, sont les espèces dominantes en solution. Ils atteignent 75 % (Ni), 81 % (Co) et 84 % (Mn), mais seulement 9 % pour Cu, de la concentration totale des métaux. Les complexes formés avec le C organique sont généralement peu abondants, variant de moins de 1,5 % pour Co, Cr et Ni à 8 % pour Mn, hormis dans le cas du Cu, où ils atteignent 67 % de la concentration totale du Cu. Le Cr est en totalité sous formes de Cr(VI) avec essentiellement 2 espèces présentes  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ , la proportion entre ces 2 espèces variant en fonction du pH de la solution (Becquer et al., 2003).



**Figure 9.** Spéciation avec le programme WHAM des métaux dans les solutions du sol récoltées sous culture.

## 24- Mécanismes de mobilisation dans les zones engorgées

Les résultats précédents ont montré une disponibilité plus importante du nickel, du manganèse et du cobalt dans le profil OUE 4. Dans les milieux saturés ou momentanément saturés, des processus de réduction peuvent avoir lieu et agir sur les oxydes réductibles, les oxydes de fer et de manganèse, qui sont tous deux abondants dans ce sol. Dans ces processus, les bactéries du sol jouent indubitablement un rôle de premier plan (Berthelin,

1982 ; Berthelin et al., 1994). L'activité et la croissance des bactéries ferriréductrices nécessitent un couplage avec le cycle du carbone (Berthelin, 1982). En fait les processus de réduction peuvent faire intervenir des bactéries anaérobies facultatives ou strictement anaérobies qui utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie et comme donneurs d'électrons pour leur croissance et leur activité réductrice (Lovley et Phillips, 1988 ; Ehrlich, 1996).

Par leur action spécifique (activité oxydante ou réductrice vis à vis du fer et du manganèse, production de matière organique complexante), les microorganismes du sol ou de la rhizosphère (bactéries, champignons, mycorhizes) peuvent influencer la disponibilité chimique et biologique des métaux (Berthelin, 1982; Bousserhine et al., 1999). Les mécanismes actifs ou passifs de mobilisation / immobilisation, notamment les processus de mobilisation liés à l'activité des bactéries réductrices du fer et du manganèse, ainsi que la dynamique des processus de sorption et d'immobilisation aux sein des diverses phases du sol nécessitent donc d'être caractérisés.

La détermination des processus impliqués dans ces phénomènes a fait l'objet d'une partie de la thèse de Cécile Quantin intitulée : "Incidence de la biodégradation des matières organiques sur le devenir des métaux et des contaminants organiques dans un sol nickelifère et un sédiment de rivière", thèse soutenue en mai 2001 (directeur de thèse : J. Berthelin).

#### **241- Solubilisation**

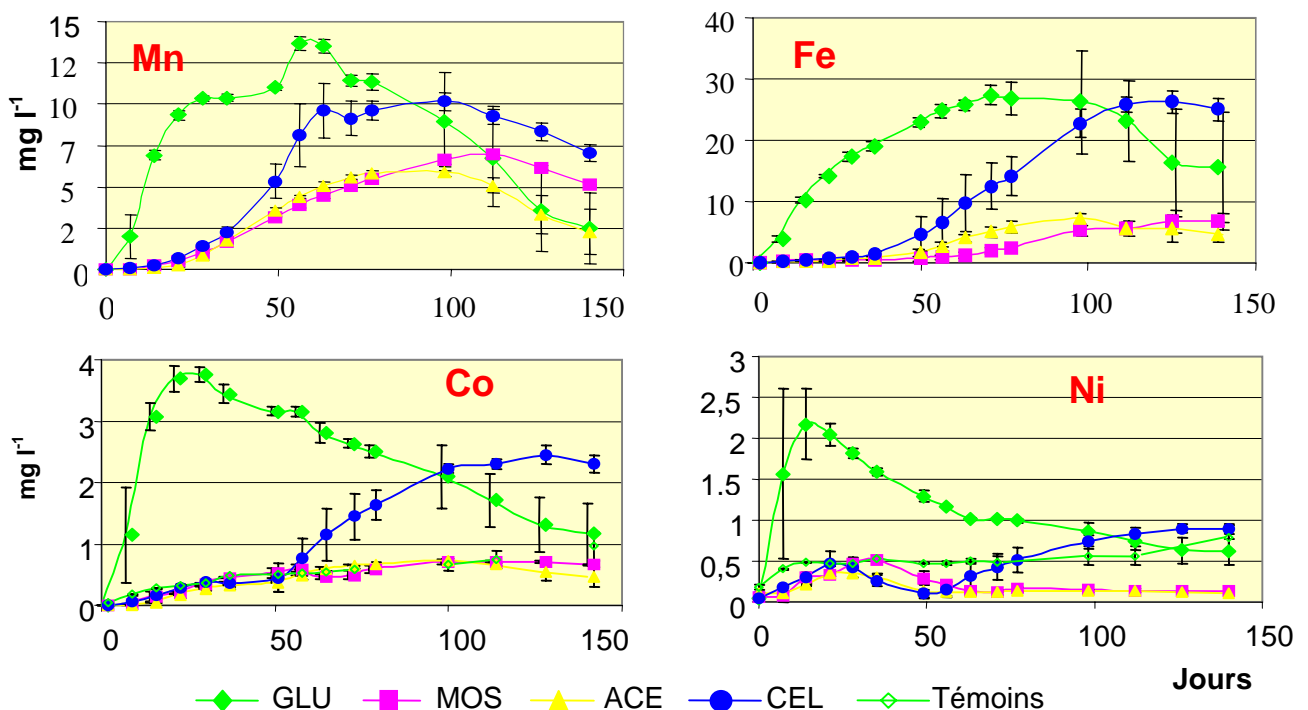
Des incubations en batch ont été réalisées au laboratoire sous atmosphère inerte (Quantin et al., 2001 – Annexe 6) sur l'échantillon OUE4-2 pour déterminer et quantifier les processus impliqués dans la mobilisation des métaux. Cet échantillon correspond à un horizon de sub-surface, riche en matière organique (2,6 % de C ; C/N = 21,7), du sol temporairement engorgé de bas de toposéquence. Un traitement avec la matière organique du sol comme unique source de carbone (MOS) a été comparé avec trois autres traitements où des apports complémentaires de matières organiques facilement minéralisables [glucose (GLU), acetate (ACE), cellulose(CEL)] ont été ajoutés. Des traitements biotiques et abiotiques ont été comparés dans chaque cas. Les activités métaboliques des microorganismes ont été suivies à la fois à travers la minéralisation du C (production de CO<sub>2</sub> et d'acides organiques solubles), l'évolution de paramètres physico-chimiques du milieu tels que pH et Eh, ainsi que par le suivi des concentrations des divers métaux.

La minéralisation de la matière organique atteint des valeurs élevées dans le cas des traitements biotiques, bien que le C/N soit peu favorable à sa biodégradation, alors qu'elle est pratiquement nulle dans les traitements abiotiques. L'apport de glucose ou de cellulose ont un effet très significatif sur la minéralisation, avec toutefois des cinétiques sensiblement différentes, alors que l'acétate n'a pas d'effet significatif sur la production de CO<sub>2</sub>. Une part prépondérante de la matière organique apportée est transformée en acides organiques, indiquant la présence d'une communauté importante de bactéries fermentatives qui peuvent être majoritairement impliquées dans les processus de réduction.

En conditions biotiques, on observe une rapide diminution de l'Eh et une alcalinisation du milieu, compatible avec la consommation de protons durant la réduction des oxydes de fer et de manganèse (Quantin, 2001).

La solubilisation des métaux est plus forte et rapide dans le traitement GLU. Les teneurs en fer et en manganèse soluble augmentent rapidement dans la solution (Figure 10),

parallèlement à la diminution du Eh. Dans le cas du traitement MOS, l'Eh baisse peu et la solubilisation de Fe et Mn est limitée. La solubilisation de Fe et Mn est nettement accrue par l'apport de carbone exogène dans les traitements GLU et CEL. Dans le traitement CEL, la solubilisation est sensiblement équivalente à celle de GLU, mais toutefois avec un temps de latence plus important. Le traitement ACE, bien que légèrement plus efficace que SOM, induit une solubilisation de Fe et Mn sensiblement moindre que les deux autres sources de carbone exogène. Dans cet échantillon, les principaux accepteurs d'électrons étant le Mn(IV) et le Fe(III) des oxydes, la solubilisation de Mn et Fe à travers le processus de réduction apparaît comme le résultat direct de l'activité bactérienne anaérobie, le disponibilité du C contrôlant l'intensité et la cinétique du processus. L'addition du glucose stimule les communautés microbiennes couplant fermentation du glucose et réduction de Fe(III) (Lovley, 1987) et les communautés utilisant les produits du métabolisme de ces fermentations pour réduire Fe(III) (Lovley et Phillips, 1988 ; Markwiese et Colberg, 2000). L'addition de cellulose stimule dans un premier temps les communautés cellulolytiques anaérobies, puis les produits de dégradation de la cellulose vont favoriser des communautés semblables à celles stimulées par l'apport de glucose. L'acétate (composé non fermentescible) ne stimule pas l'activité minéralisatrice mais permet le développement de communautés à système de respiration anaérobie du Fe(III), qui ont une activité ferri-reductrice non négligeable. Enfin, les communautés utilisant uniquement les MO du sol ont une moins grande aptitude à réduire le fer que les autres communautés, mais leur activité ferri-reductrice est toutefois très significative. A la fin de la période d'incubation (70-100 jours), on observe généralement une décroissance des concentrations de Fe et de Mn, attribuable à une réprécipitation des éléments préalablement solubilisés.



**Figure 10.** Evolution des teneurs en Mn, Fe, Ni et Co dans les solutions à la suite de l'apport de diverses sources de matière organique (MOS = matière organique du sol ; GLU = glucose ; ACE = acétate ; CEL = cellulose) lors d'expérimentation réalisées en batch au laboratoire. Les résultats sont comparés à un témoin abiotique (Témoins) (d'après Quantin, 2001).

Parallèlement, la solubilisation des métaux, qui est également pratiquement nulle en conditions abiotiques, augmente fortement en conditions biotiques. Les quantités de Ni et Co solubilisés sont plus importantes en présence de glucose et de cellulose, que pour les traitements SOM et ACE. Les cinétiques de solubilisation de Ni et Co ont des formes similaires à celles de Fe et Mn, au moins dans la phase initiale (Figure 10). Cette solubilisation congruente peut être mise en relation avec l'activité des bactéries ferriréductrices. Dans le traitement SOM, la solubilisation de Fe est très faible. Le Ni et le Mn en solution sont présents dans des proportions de l'ordre de 1 mole de Ni pour 50 moles de Mn. Ces valeurs, proches de celles obtenues pour les oxydes de Mn extraits par l'hydroxylamine, semblent indiquer que les oxydes de Mn observés précédemment constituent la principale source de Ni très disponible. Toutefois, les teneurs de Ni et Co chutent plus tôt que celles de Fe et Mn, entre le 10<sup>ème</sup> et le 20<sup>ème</sup> jour, pour se stabiliser ensuite à des teneurs relativement faibles. Cette diminution des concentrations de Ni et Co pourrait correspondre à des phénomènes de précipitation ou d'adsorption à la surface des oxydes de fer. En effet, après le 10<sup>ème</sup> jour on observe une augmentation du pH (annexe 6) qui est favorable à ces deux mécanismes. Un équilibre s'instaure alors entre la solubilisation des métaux, fonction de l'activité ferri-reductrice, elle-même sous contrôle de la disponibilité des ressources carbonées, et les mécanismes de sorption/précipitation.

#### **242- Réorganisation des phases porteuses lors de la sorption/précipitation**

Après une incubation de 140 jours, le sol a été analysé afin de réaliser une compartimentation des métaux dans la phase solide (spéciation du solide). Pour ce faire, nous avons réalisé des extractions sélectives séquentielles (ESS) en suivant un protocole adapté de Leleyter et Probst (1999) (Quantin et al., 2002 – Annexe 7), en huit étapes (Tableau).

Soil fraction (Abbreviation)	Extractant	Volume	Conditions
1- Water soluble (WAT)	ultra pure water	10 ml	20°C, 30', end-over-end shaking
2- Exchangeable (EXCH)	0.1M KCl	10 ml	20°C, 2h, end-over-end shaking
3- Acido-soluble (ACI)	1M NaCOOCH <sub>3</sub>	10 ml	20°C, 4h, end-over-end shaking
4- Bound to Mn oxides (MNOX)	0.1M NH <sub>2</sub> OH.HCl	10 ml	20°C, 30m', end-over-end shaking
5- Bound to amorphous Fe oxides (FEOX1)	0.2M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O + 0.2M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 3	10 ml	20°C, 4h, end-over-end shaking in the dark
6- Bound to crystalline Fe oxides (FEOX2)	CB: Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> , 2H <sub>2</sub> O (78.4g l <sup>-1</sup> ) + NaHCO <sub>3</sub> (9.82g/l); Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 7	50 ml CB	80°C, 15' in CB and 30' after adding
7- Oxidizable fraction (associated with organics and sulphurs) (OXID)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2) 3.2M NH <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub> (20% v/v HNO <sub>3</sub> )	1) 3 ml - 5 ml 2) 5 ml	1) 85°C, 5h or 16h 2) 85°C, 30'
8- Residual <sup>(*)</sup> (RES)	diacid attack		

<sup>(\*)</sup> 100 mg

Les résultats confirment l'association initiale des métaux avec les oxydes de Fe et Mn. Après incubation et à la suite de la solubilisation des métaux associés aux oxydes par réduction bactérienne, les ESS montrent une redistribution importante des métaux dans les divers compartiments géochimiques du sol. On observe ainsi une augmentation importante des phases les plus labiles (hydrosoluble et échangeable), ainsi que des oxydes de Fe amorphes ou mal cristallisés. Cette dernière phase agit comme une puissante phase adsorbante qui favorise la co-précipitation des métaux avec les oxydes de Fe. La quantité d'oxydes de Mn a diminué. Par contre, les teneurs en oxydes de Fe bien cristallisés ou les teneurs résiduelles ont été peu modifiées montrant la faible incidence de la réduction bactérienne sur ces phases.

### 3- Conclusion

---

Cette étude a permis d'identifier les phases porteuses des métaux (Ni, Cr, Co, Mn) potentiellement toxiques dans ces sols. Le rôle clé de la réduction bactérienne sur la solubilisation des oxydes de Mn (et de Fe amorphe ou mal cristallisé) porteur de Ni et Co dans les zones temporairement engorgées a également été démontré. Dans ces conditions, la disponibilité du carbone joue un rôle majeur dans la régulation de l'activité biologique et donc dans l'intensité du processus de réduction / solubilisation / réorganisation. Ces observations et ces mécanismes étudiés au laboratoire ont été confirmés par les études de terrain réalisées à l'aide de résines échangeuses d'ion ou grâce à l'analyse des solutions du sol. Ces résultats confirment que ces métaux peuvent atteindre des concentrations susceptibles de présenter des risques de phytotoxicité pour les cultures et favoriser l'accumulation de métaux dans les chaînes alimentaires. Dans le cas du Cr, les pratiques agricoles, notamment la fertilisation phosphatée, peuvent avoir une incidence importante.

### Littérature citée

- Becquer T., Pétard J., Duwig C., Bourdon E., Moreau R. et Herbillon A.J., 2001. Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia. *Geoderma*, 103 (3-4), 291-306.
- Becquer T., Quantin C., Sicot M. et Boudot J.P., 2003. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *The Science of the Total Environment*, 301 (1-3), 251-261.
- Becquer T., Rigault F. et Jaffré T., 2002. Nickel bioavailability assessed by ion exchange resin in the field. *Communications in Soil Sciences and Plant Analysis*, 33 (3-4), 439-450.
- Berthelin J., 1982. Processus microbiens intervenant dans les sols hydromorphes des régions tempérées. Incidence sur la pédogénèse. *Pédologie*, 32, 313-328.
- Berthelin J., Leyval C. et Toutain F., 1994. Biologie des sols. Rôle des organismes dans l'altération et l'humification. In : "Pédologie" Vol. 2 "Constituants et Propriétés des sols". 2ème édition, M. Bonneau et B. Souchier (eds), Masson, Paris, Chapitre VII, 143-237.
- Bousserrhine N., Gasser U.G., Jeanroy E. et Berthelin J., 1999. Bacterial and chemical reductive dissolution of Mn-, Co-, Cr-, and Al-substituted goethites. *Geomicrobiol. J.*, 16, 245-258.

- Brooks, R.R., 1987. *Serpentine and its vegetation : a multidisciplinary approach*. Portland, OR, Diocorides Press.
- Chao, T.T. 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society of America Proceedings*, 36, 764-768.
- Chatterjee, J. and Chatterjee, C., 2000. Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. *Environmental Pollution*, 109: 69-74.
- Decarreau A., Colin F., Herbillon A., Manceau A., Nahon D., Paquet H., Trauth-Badaud D., et Trescases J.J. 1987. Domain segregation in Ni-Fe-Mg-smectites. *Clays and Clay Minerals*, 35, 1-10.
- FAO 1998. *World reference base for soil resources*, FAO, ISRIC and ISSS, Rome.
- Echevarria G., Morel J.-L., Fardeau J.-C. et Leclerc-Cessac E., 1998. Assessment of phytoavailability of nickel in soils. *J. Environ. Qual.*, 27, 1064-1070.
- Ehrlich H.L., 1996. *Geomicrobiology*, 3rd ed. Marcel Dekker Publ., New York.
- Fardeau, J.C., 1993. Le phosphore assimilable des sols : sa représentation par un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments. *Agronomie*, 13, 317-331.
- Fendorf S. E., 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67, 55-71.
- Gasser U. G., Jeanroy E., Mustin C., Barres O., Nüesch R., Berthelin J. et Herbillon A.J., 1996. Properties of synthetic goethites with Co for Fe substitution. *Clay Minerals*, 31, 465-476.
- Gérard P. et Herbillon A.J., 1983. Infrared studies of Ni-bearing clay minerals of the kerolite-pimelite series. *Clays and Clay Minerals*, 31, 143-151.
- Hamilton M. A. et Westermann D.T., 1991. Comparison of DTPA and resin extractable soil Zn to plant Zn uptake. *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.*, 22(5-6), 517-528.
- Holmgren, G.G.S. 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Science Society of America Proceedings*, 31, 210-211.
- Jaffré, T., 1980. *Végétation des roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie*. Paris, ORSTOM.
- Jaffré T et Latham M, 1974 Contribution à l'étude des relations sol-végétation sur un massif de roches ultrabasiques de la côte Ouest de la Nouvelle-Calédonie: le Boulinda. *Adansonia*, sér. 2, 14(3), 311-336.
- Jaffré T., Reeves R.D. et Becquer T. (eds), 1997. *Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères*. Actes de la Deuxième Conférence Internationale sur l'Ecologie des Milieux Serpentiniques. 31 juillet - 5 août 1995, Nouméa, Nouvelle-Calédonie. Doc. Sci., Tech. III2, 306p. ORSTOM, Nouméa, Nouvelle-Calédonie.
- Latham M., 1985. Altération et pédogénèse sur roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie. Génèse et évolution des accumulations du fer et de la silice en relations avec la formation du modelé., Université de Dijon.
- Lee J., Brooks R.R., Reeves R.D., Boswell C.R. et Jaffré T., 1977. Plant-soil relationships in a New Caledonian serpentine flora. *Plant and soil*, 46(3), 675-680.
- Leleyter L. et Probst J.-L., 1999. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 73(2), 109-128.
- Liang J. et Schoenau J. J., 1995. Development of resin membranes as a sensitive indicator of heavy metal toxicity in the soil environment. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 59, 265-275.
- Lovley D.R., 1987. Organic matter mineralization with the reduction of ferric iron: a review. *Geomicrobiol. J.*, 5(3-4), 375-399.
- Lovley D.R. et Phillips E.J.P., 1988. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. *Appl. Environ. Microbiol.*, 54(6), 1472-1480.
- Manceau A., Llorca S. et Calas G., 1987. Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 105-113.
- Markwiese J.T. et Colberg P.J.S., 2000. Bacterial reduction of copper-contaminated ferric oxide: copper toxicity and the interaction between fermentative and iron-reducing bacteria. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 38, 139-146.



- Mc Bride, M.B., 2000. Chemisorption and precipitation reactions. In: Sumner, M.E., (ed.), Handbook of soil science. CRC Press, Boca Raton, USA, pp. B265-B302.
- Nalovic L. et Quantin P., 1972. Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites. Interprétation d'observations à l'aide de la microsonde de Castaing. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., X, 389-410.
- Quantin C., Becquer T., Rouiller J. H. et Berthelin J., 2001. Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. Biogeochemistry, 53(3), 323-340.
- Quantin C., Becquer T. et Berthelin J., 2002. Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in Ferralsols from New Caledonia. C. R. Geoscience 334, 273-278.
- Quantin C., Becquer T., Rouiller J.H. et Berthelin J., 2002 Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. Soil Science Society of America Journal, 66, 1797-1804.
- Sauvé, S., Dumestre, A., McBride, M. et Hendershot, W., 1998. Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. Environmental Toxicology and Chemistry, 17(8), 1481-1489.
- Sauvé, S., McBride, M.B. et Hendershot, W.H., 1997. Speciation of lead in contaminated soils. Environmental Pollution, 98(2), 149-155.
- Schwertmann U. et Latham M., 1986. Properties of iron oxides in some New Caledonian Oxisols. Geoderma, 39, 105-123.
- Sinaj, S. Mächler, F. et Frossard, E., 1999. Assessment of isotopically exchangeable zinc in polluted and non polluted soils. Soil Science Society of America Journal, 63, 1618-1625.
- Soane B. D. et Saunder D.H., 1959. Nickel and chromium toxicity of serpentine soils in Southern Rhodesia. Soil Science, 88, 322-330.
- Tipping, E., 1994. WHAM - a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. Comp. Geosci. 20 6, pp. 973-1023.
- Tipping, E., 1998. Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. Aquat. Geochem. 4, pp. 3-48.
- Taylor, G.J., Stadt, K.J. and Dale, M.R.T., 1991. Modelling the phytotoxicity of aluminium, cadmium, copper, manganese, nickel and zinc using the Weibull frequency distribution. Can. J. Bot., 69: 359-367.
- Treescases J.J., 1975. L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale. Formation des gisements nickélicifères de Nouvelle-Calédonie.
- Trolard F., Bourrie G., Jeanroy E., Herbillon A.J. et Martin H., 1995. Trace metals in natural iron oxides from laterites: a study using selective kinetic extraction. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(7), 1285-1297.
- Wilkin R.W.T. et Ito J., 1967. Infrared spectra of some synthetic talcs. American Mineralogist, 52, 1649-1661.



## **Partie III**

### **Projet scientifique :**

**Biodisponibilité des nutriments  
et des éléments potentiellement toxiques  
(Aluminium, Eléments Traces Métalliques)  
dans les éco-agrosystèmes brésiliens :  
incidences sur la végétation et la  
macrofaune des sols**



# 1- Etat des connaissances

---

L'importance de la disponibilité des éléments minéraux pour les plantes est connue des agronomes depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle. Beaucoup plus récemment, un intérêt accru a porté sur la disponibilité des éléments, minéraux ou organiques, susceptibles d'avoir des effets biotiques néfastes. En effet, la présence d'éléments qui peuvent présenter des risques de toxicité pour la biosphère est actuellement une des préoccupations majeure concernant la qualité des sols. L'aluminium, en relation avec l'acidification des sols, ainsi que les éléments traces métalliques (ETM), présents naturellement ou issus de pollutions, peuvent induire des toxicités pour les plantes et les animaux, lorsqu'ils sont biodisponibles. Les ETM font partie des polluants les plus dangereux pour l'ensemble des organismes vivants (Norseth, 1994). Lorsqu'ils sont en excès dans le milieu, ils peuvent être toxiques pour la plupart des organismes vivants : la faune et la flore aquatique, la microfaune et la microflore du sol, les végétaux et les animaux terrestres (Foy et al., 1978 ; Taylor et al., 1991 ; Giller et al., 1998). La toxicité de l'aluminium est généralement considéré comme le principal facteur limitant de la croissance des plantes dans les sols acides (Roy et al., 1988).

Il est toutefois maintenant bien admis que les teneurs totales d'un élément chimique ne sont pas un bon indicateur pour évaluer ses effets néfastes actuels. Bien que les teneurs totales en métaux lourds soient utilisées dans de nombreux pays pour évaluer la pollution des sols (Sheppard et al., 1992), elles sont insuffisantes pour fournir des informations correctes permettant d'estimer les quantités d'éléments métalliques absorbées par les plantes et pour prédire le transfert de ces métaux dans la chaîne alimentaire (Morel, 1997). Pour Al, en première approximation, ce sont généralement les teneurs échangeables qui servent d'estimation du niveau d'Al disponible pour les plantes et pour décider de la nécessité de corriger le sol par des amendements.

La mobilité de ces éléments est largement fonction des formes sous lesquelles ils se trouvent dans les sols, c'est à dire du mode d'association avec la phase organo-minérale. Les éléments inclus dans des minéraux sont évidemment moins mobiles que des éléments adsorbés à la surface des particules de sol par des forces électrostatiques. La solution du sol, interface entre sol et biosphère, joue un rôle majeur dans la biodisponibilité et la toxicité des éléments métalliques. Pour les plantes et les micro-organismes, les "ions libres" dans la solution du sol sont considérés comme les responsables majeurs de la toxicité des métaux (Sauvé et al., 1997, 1998). De très nombreux travaux ont été menés sur la phytotoxicité de l'aluminium : ils ont montré que l'aluminium échangeable ou la teneur total en Al des solutions ( $Al_T$ ) étaient des prédicateurs insuffisants de la toxicité de l'aluminium. Les formes considérées comme toxiques pour les plantes correspondent essentiellement aux espèces monomériques  $[Al^{3+}, Al(OH)^{2+}, Al(OH)_2^+, Al(OH)_4^-, AlSO_4^+]$  (Al labile) alors que certaines espèces, telles que les complexes de l'aluminium avec le fluor ( $AlF^{2+}, AlF_2^+, AlF_3$ ) ou les composés organiques, ne sont pas toxiques. Divers éléments, notamment les cations majeurs (Ca, Mg), limitent également la toxicité des ETM et de l'Al (Kinraide et al., 1994 ; Kinraide, 2003 ; Noble et al., 1988 ; Robertson, 1985).

Toutefois, si ces formes solubles semblent jouer un rôle central en ce qui concerne la toxicité pour les plantes et les micro-organismes, les résultats semblent moins clair en ce qui concerne la macrofaune des sols. Même si une abondante littérature a été produite récemment sur l'incidence des ETM et leur bioaccumulation par la macrofaune (Morgan et

Morgan, 1999 ; Kennette et al., 2002), les sources de métaux potentiellement toxiques pour ces organismes sont encore largement discutées. Si certaines expérimentations laissent supposer que la bioaccumulation des ETM se fait essentiellement à travers le derme à partir d'espèces solubles (Vijver et al., 2003), certains de nos résultats (Becquer et al., en préparation) laissent penser que la contribution de certaines fractions solides, telles que les fractions échangeables, acido-solubles ou les oxydes de fer ou manganèse, peuvent contribuer de façon non négligeable à la bioaccumulation des métaux. Par contre, peu de travaux se sont intéressés aux effets de l'Al sur la macro-faune des sols (Fischer et Molnár, 1997; Gestel et al., 2001; Phillips et Bolger, 1998; Rundgren et Nilsson, 1997), alors que celle-ci joue un rôle fondamental dans le fonctionnement des sols. De plus, ces travaux, menés au laboratoire, sur des sols artificiels riches en matière organique susceptible de complexer l'aluminium soluble, ont peu abordé les relations entre les effets de l'Al sur la macro-faune et sa spéciation.

Aujourd'hui encore, les bases scientifiques pour **définir la "biodisponibilité" ou la "bioaccessibilité"** d'un élément en vue d'évaluer les risques écologiques ou humains sont insuffisantes (Peijnenburg et Jager, 2003). Ces derniers auteurs définissent la "fraction biodisponible" comme "la fraction de la quantité totale d'un élément présent dans un compartiment spécifique de l'environnement qui, dans un court espace de temps, est soit disponible ou peut être rendu disponible pour le prélèvement par les (micro)organismes ou les plantes, à partir de l'environnement direct de l'organisme ou de la plante, ou par ingestion de nourriture". Cette définition implique deux séries de processus différents : i) des **processus physico-chimiques** de mobilisation, sorption... et ii) des **processus physiologiques** d'absorption, excrétion, bioaccumulation, toxicité. Les diverses interactions entre le sol et les organismes qui s'y développent peuvent être synthétisées dans le modèle conceptuel proposé ci-dessous (Figure 1).

L'étude de la **disponibilité environnementale** fait largement appel à la "spéciation" du solide et à l'étude des interactions entre les éléments et les constituants minéraux ou organiques du sol. L'étude de la **biodisponibilité environnementale** fera appel pour une large part à des études de spéciation en solution, notamment quand les organismes cibles sont des plantes ou des microorganismes. Dans le cas de la macrofaune des sols, l'importance de l'absorption des éléments toxiques, lors du passage des constituants organo-minéraux dans le tube digestif de ces organismes, par rapport à l'absorption par le derme d'éléments solubles reste une question largement débattue. L'évaluation de l'impact des éléments toxiques sur les organismes implique donc, outre des études sur les effets toxiques, des études portant à la fois sur la biodisponibilité et la bioaccumulation des éléments et sur les effets induits, tant en terme d'activité que de biodiversité sur divers organismes et plantes.

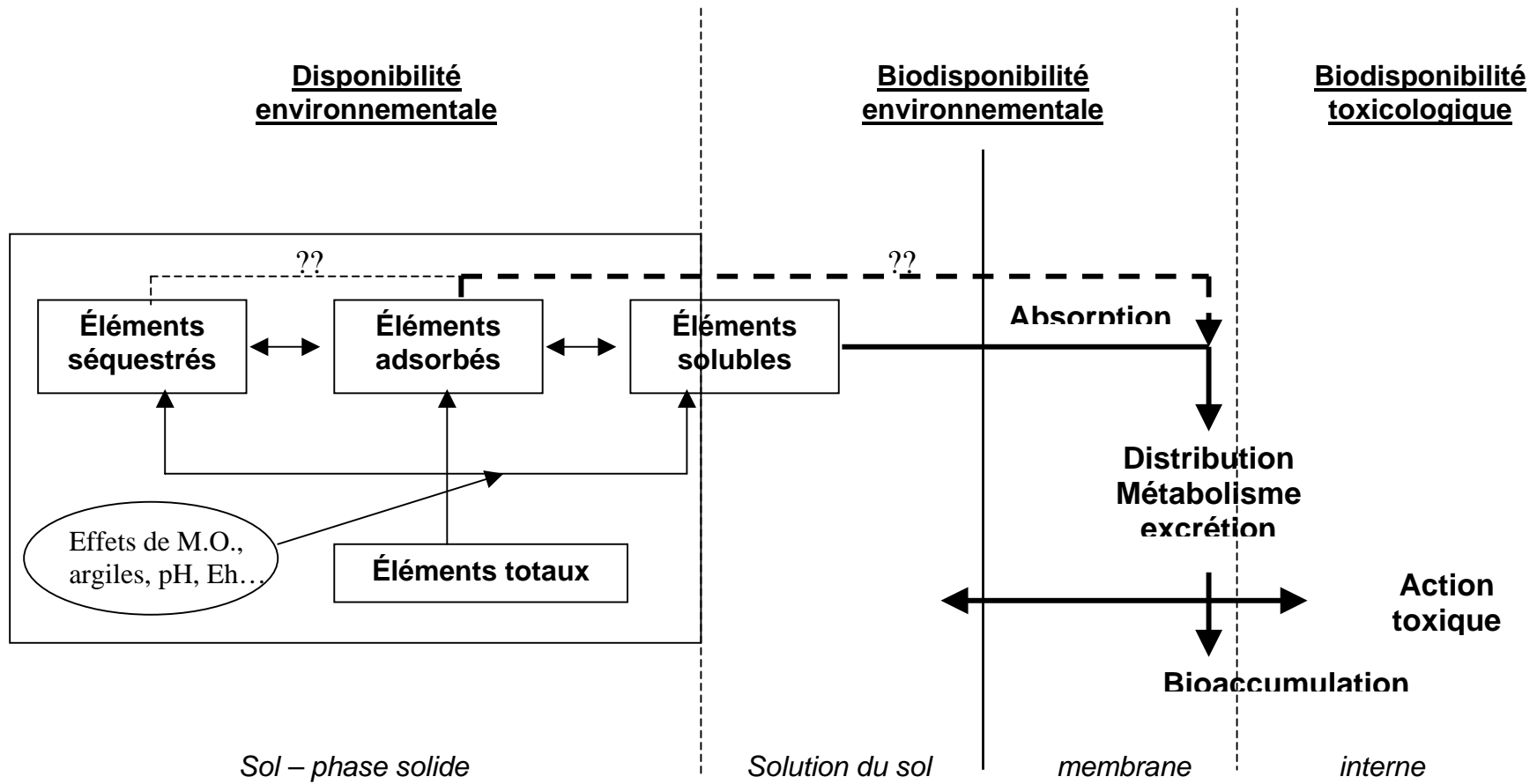
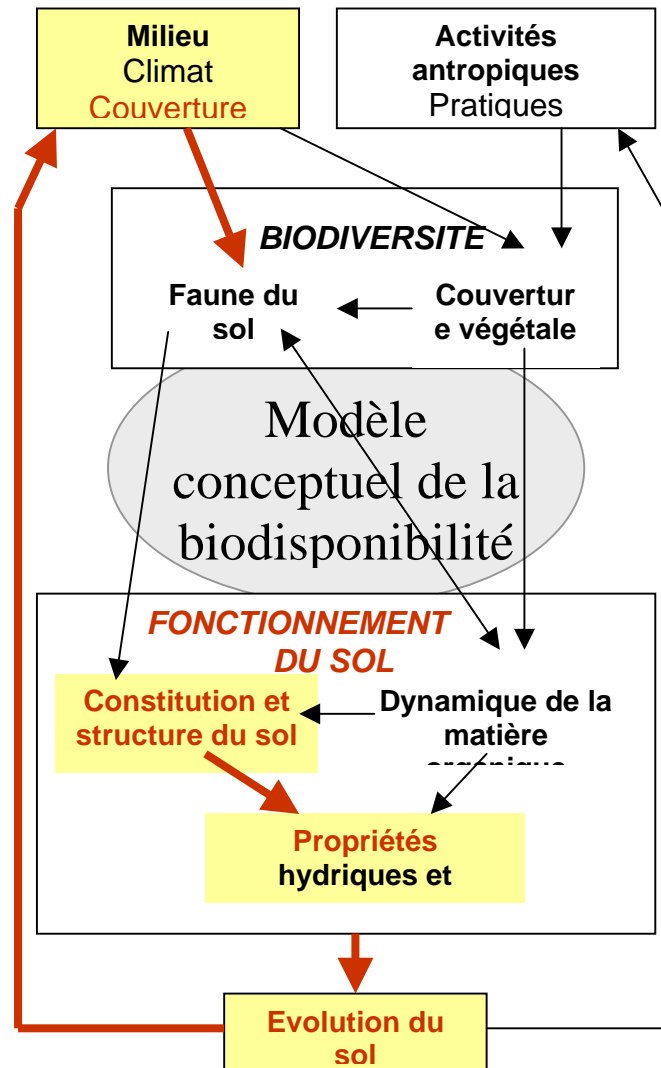


Figure 1. Modèle conceptuel de la biodisponibilité des éléments potentiellement toxiques (adapté d'après Lanno et al., 2004 et Peijnenburg et Jager, 2003).

## 2- Insertion au sein du projet de l'UMR 137 "BIOSOL"

L'objectif principal de l'UMR 137 (IRD / Paris VI / Paris XII) "Biodiversité et Fonctionnement du Sol" (BIOSOL) est de décrire et d'expliquer les relations existant entre les grands facteurs du milieu et leurs modifications locales ou globales par les activités humaines (niveau I), la biodiversité épigée (végétation et faune des herbivores principalement) et endogée (faune et microflore du sol, systèmes racinaires) (niveau II) et le fonctionnement du sol (niveau III) (Figure 2).



**Figure 2:** Cadre conceptuel de l'UMR 137 "Biodiversité et fonctionnement du sol" et relation avec l'étude de la biodisponibilité.

La biodisponibilité des éléments nutritifs et des éléments toxiques est un facteur clé du développement de la végétation et des organismes des sols. Sous climat tropical, l'accélération de la décomposition des résidus de culture par la minéralisation conduit souvent à une augmentation de la disponibilité des nutriments, mais aussi à des pertes d'éléments nutritifs et à une acidification des sols, qui favorise l'apparition de "stress



chimiques" pour les organismes vivants, liés à l'augmentation de la biodisponibilité des éléments toxiques (ETM, Al).

La biodisponibilité accrue de certains éléments, nutriments ou éléments toxiques, peut donc avoir un impact sur le fonctionnement des écosystèmes. Elle peut modifier qualitativement ou quantitativement les activités des organismes du sol, et influencer sur la capacité productive des plantes cultivées et donc sur l'importance des restitutions organiques. L'activité des organismes du sol joue un rôle clé dans le fonctionnement du sol en agissant sur des processus tels que la minéralisation, l'agrégation... Le maintien de la capacité de production du sol ou la restauration de systèmes de culture dégradés nécessitent donc de mieux connaître les cycles biogéochimiques des éléments minéraux, dans divers contextes pédologiques ou sous l'action de diverses pratiques agricoles.

Mon rôle au sein de l'UMR 137 est donc d'analyser les processus au niveau des constituants du sol et au niveau de la solution du sol, interface privilégiée entre le sol et les (micro)organismes du sol et les plantes (cf. disponibilité et biodisponibilité environnementales). Le modèle de la biodisponibilité proposé apparaît être un modèle pertinent pour l'étude des interrelations entre la biodiversité et le fonctionnement du sol.

### **3- Insertion au sein du projet Embrapa Cerrados / IRD**

---

Le Cerrado, qui recouvre environ 206 millions d'hectares, soit un peu plus de 24 % du territoire brésilien, est, en surface, le deuxième biome brésilien après l'Amazonie. Douze des vingt-six états brésiliens sont en partie couverts par le Cerrado. Considéré comme marginal pour la production agricole jusqu'aux années 1960, son utilisation agricole n'a cessé de se développer depuis. Aujourd'hui, environ  $49,5 \cdot 10^6$  ha sont couverts de pâturages cultivés et  $15,5 \cdot 10^6$  ha de cultures annuelles ou pérennes (soja, maïs, haricots, canne à sucre, café...). En peu de temps, la région Cerrado est devenue la troisième région productrice de grain du pays et elle abrite plus de 40 % du cheptel bovin national.

Les sols tropicaux sont, dans leur grande majorité, acides et pauvres en nutriments essentiels pour les plantes (Ritchey et al., 1982 ; Sanchez et al., 1982). L'exportation des nutriments par les productions végétales ou de viande aggrave souvent ce problème. Des carences en éléments majeurs (P, K, Ca, Si...) et en oligo-éléments (B, Mo, Zn...) ainsi que des toxicités dues à divers éléments tels que l'aluminium (Al) (van Raij, 1991) et les éléments traces métalliques (ETM) aggravent ces problèmes.

La préservation des surfaces naturelles nécessite de maintenir ou d'améliorer le potentiel des surfaces déjà cultivées en limitant les phénomènes de dégradation du milieu. Ces problèmes sont particulièrement aigus dans les systèmes d'exploitation où les possibilités de correction de ces déséquilibres par des apports d'intrants (amendements, fertilisants) sont limitées. C'est le cas, en particulier, dans des systèmes extensifs ou extractivistes comme les pâturages.

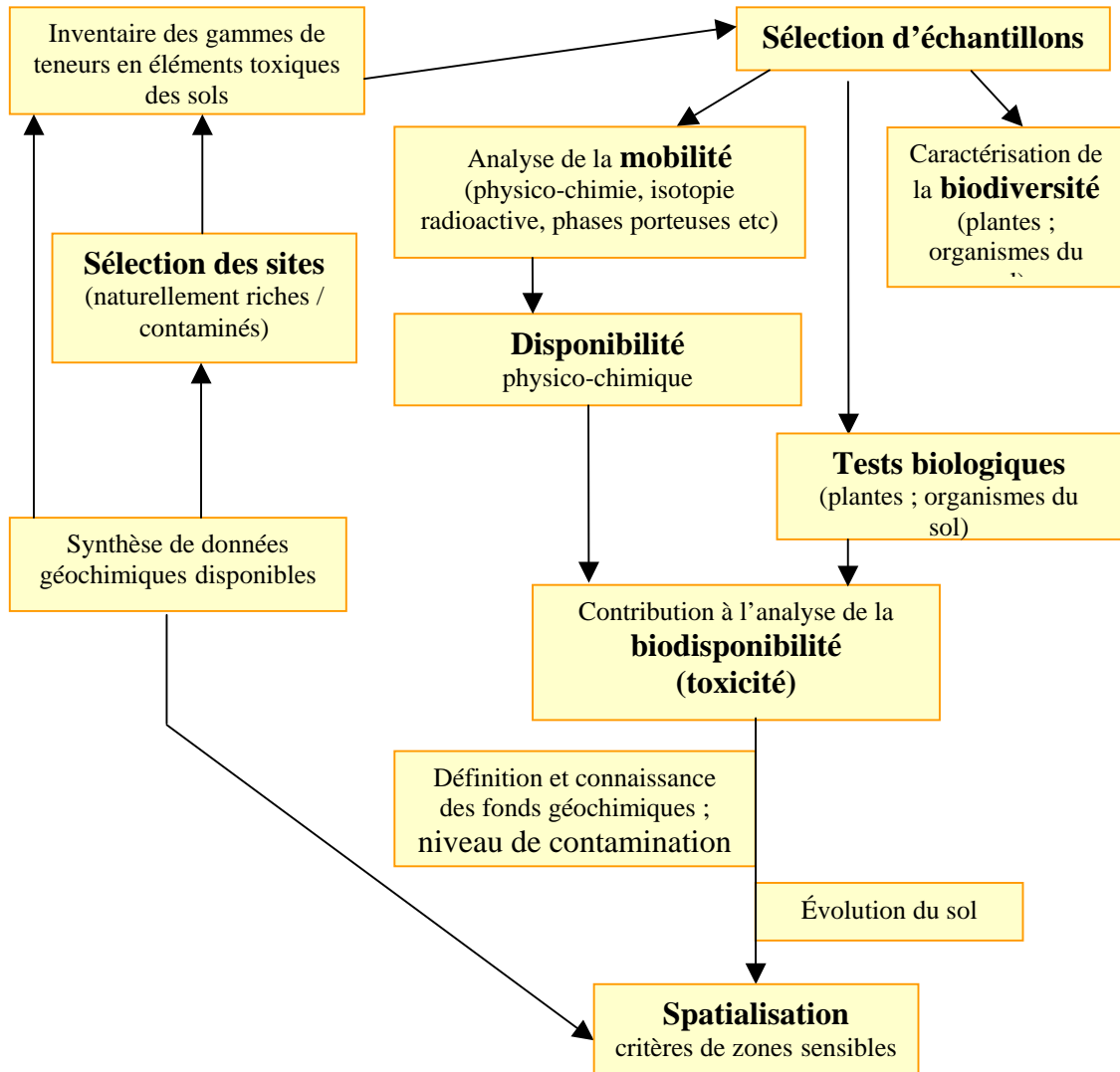
La faible disponibilité des nutriments et la présence d'éléments potentiellement toxiques dans les sols sont donc à l'origine d'importantes pertes, tant en qualité qu'en quantité, des productions agricoles, se traduisant par un coût économique très important, et par une dégradation progressive du sol (baisse de la fertilité chimique, acidification...). Cette dégradation est elle-même aggravée par la faible disponibilité des nutriments ou les effets toxiques de certains éléments sur les organismes du sol. En effet, ces propriétés sont

largement dépendantes de l'activité des organismes "ingénieurs" du sol tels que les vers de terre, les termites et les fourmis. Par ailleurs, des modes de gestion souvent inadaptés des sols agissent également sur les propriétés physiques. La conjonction de ces divers phénomènes conduit souvent à une baisse sensible de la fertilité des sols. La sensibilité des sols à divers stress chimiques et les conséquences sur la qualité des sols sont malheureusement encore peu connues.

Actuellement, divers systèmes de culture, basés sur la pratique de semis direct sous couverture végétale (SCV) (Séguy et al., 1996), ou intégrant l'agriculture et les pâturages dans une rotation des cultures (Oliveira et al., 1996) se développent rapidement dans le Cerrado. Ces systèmes, qui favorisent l'accumulation de résidus organiques à la surface et de matière organique dans le sol, sont considérés comme plus durables pour cette région. On observe notamment une compaction plus faible et une meilleure agrégation des horizons de surface. On ignore cependant pour une large part les mécanismes biogéochimiques impliqués dans cette durabilité. L'hypothèse d'une action de la macrofaune du sol est régulièrement avancée sans avoir jamais été testée véritablement. La disponibilité des nutriments et/ou des éléments potentiellement toxiques pourrait jouer un rôle majeur, soit directement sur la croissance des cultures, soit indirectement sur l'activité des organismes du sol.

Notre projet a donc pour objectif d'étudier les cycles bio-géochimiques des éléments minéraux, y compris les éléments toxiques tels que les ETM (éléments trace métalliques) et l'aluminium dans le système eau/sol/plantes. Les objectifs spécifiques du projet consistent (Figure 3) :

- à caractériser les relations qui existent entre l'organisation des couvertures pédologiques (type de sol, minéralogie, acidité, teneurs en ETM...) et la dynamique (mobilité, biodisponibilité) des éléments (Mestrado Pedro Vendrame, Mestrado Maria Inês de Oliveira, Thèse Diego Lang Burak),
- à relier les caractéristiques physico-chimiques des sols avec l'activité des organismes du sol, notamment de la macrofaune, que ce soit en fonction de la variabilité pédologique (thèse Pedro Vendrame) ou des usages des sols (thèse Robélio Leandro Marchão),
- à réaliser une synthèse des données pédologiques et géochimiques, à petites et moyennes échelles, à partir des fonds de données existantes (proposition de d'établissement d'un atlas pédogéochimiques de régions sensibles, cartes de contraintes, documents synthétiques concernant l'extension potentielle de certaines espèces végétales...) en vue de spatialiser les résultats acquis.



**Figure 3:** Démarche générale dans le cadre du projet Embrapa Cerrados / IRD.

## 4- Moyens matériels et humains

### 41- Les sites d'étude

Dans ce cadre, trois "sites" d'étude principaux sont prévus dans la région Cerrado (Figure 4) afin de prendre en compte l'influence de la diversité pédologique sur la disponibilité des éléments potentiellement toxiques.

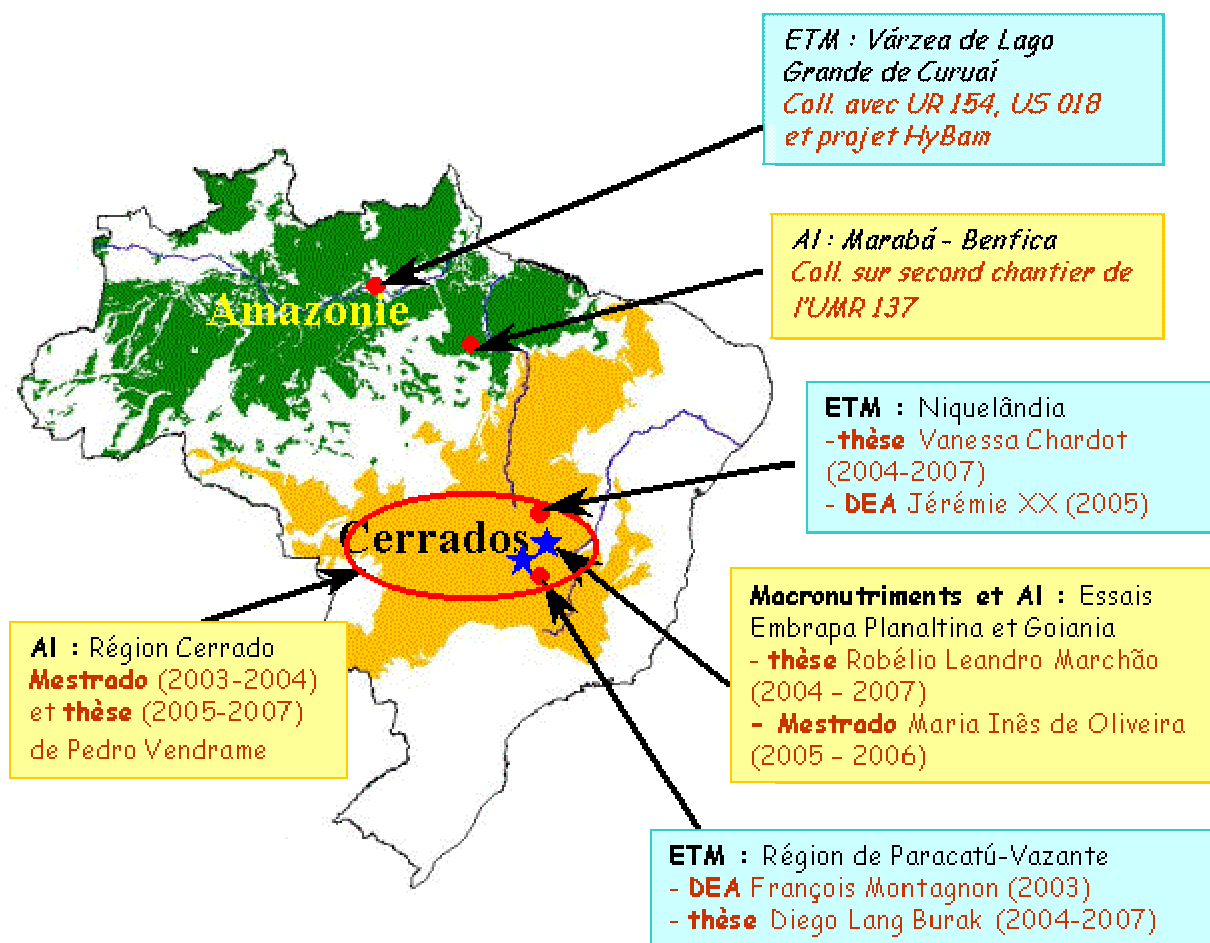
- un "site" correspondant à une très large gamme de Latosols (en visant à rechercher le maximum de variabilité minéralogique et texturale) sous pâturages dans la région Cerrado (80 points actuellement dans trois états: Goiás, Minas Gerais et Mato Grosso do Norte) en vue d'étudier la disponibilité de l'aluminium ;
- deux sites naturellement riches en ETM, essentiellement sous végétation naturelle et pâturages : le premier situé dans la région de Paracatu-Vazante est riche en Pb, Zn et Cd ; le second, situé dans la région de Niquelândia est riche en Ni et Cr.

Afin de suivre également l'influence des pratiques culturelles sur la dynamiques des éléments minéraux, nous avons également initié des travaux sur deux essais Embrapa permettant de comparer le Cerrado naturel avec des pâturages ou des cultures continues ou intégrés dans un système de rotation des cultures. Ces deux essais sont situés :

- sur le Centre Embrapa Cerrados à Planaltina ;
- sur le Centre Embrapa Arroz e Feijão à Goiania.

J'interviens également ponctuellement sur deux sites secondaire situés en Amazonie :

- à Marabá, sur le second site brésilien de l'UMR 137, pour étudier la dynamique de l'aluminium ;
- sur le site d'étude du projet Hybam, la Varzea Grande de Curuai, sur le fleuve Amazone.



**Figure 4** : carte de localisation des sites d'étude prévus et intégration des divers étudiants dans le projet.

#### 42- Méthodes succinctes

Diverses méthodes seront utilisées en fonction des diverses activités développées

**Activité 1 :** Sélection et caractérisation géochimique des sols:

- Sélection et caractérisation pédologique de sites d'étude présentant un gradient de stress chimique ou des pratiques agricoles contrastée. Cette sélection associe examens des informations disponibles (cartes, images satellites, bases de données

analytiques...), prospections de terrain et analyses physiques, chimiques et minéralogiques classiques.

- Détermination des teneurs totales en métaux (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb...).
- Caractérisation des phases porteuses des ETM à partir d'études minéralogiques, d'observations micromorphologiques (MEB, MET...) couplées à des analyses microchimiques (EDSX) et de méthodes d'extraction sélectives séquentielles et parallèles des constituants du sol (échange d'ions, complexation, dissolution acide, réduction...) [voir § 5 de la partie "Activités de Recherche" pour plus de détails].
- Analyse de la biodisponibilité de Al et ETM par des extractions chimiques, des méthodes isotopiques (Echevarria et al., 1998).

**Activité 2** : Caractérisation de la spéciation des métaux et de l'aluminium dans les solutions du sol :

- Collecte de solution sur le terrain, en utilisant des céramiques poreuses.
- Détermination des teneurs en aluminium et métaux libres dans les solutions du sol en associant des méthodes analytiques à l'utilisation de modèles géochimiques de spéciation. Des méthodes de laboratoire telle que la technique de la "membrane de Donnan", qui a été développée récemment (Cancès et al., 2003), seront également testées.

**Activité 3** : Incidence de la biodisponibilité des métaux et de l'aluminium sur les plantes et la macrofaune du sol.

- Echantillonnage des macro invertébrés du sol (d'une taille moyenne supérieure à 2 mm) selon la méthode standard TSBF (Anderson et Ingram, 1989) et comptage en fonction de l'espèce ou, plus fréquemment, des "morphotypes", pour déterminer le niveau de la biodiversité. Des méthodes statistiques d'ordination (analyses multivariées, analyses hiérarchiques) permettront de séparer les groupes en fonction de leur réponse à divers effets tels que un stress chimique, le niveau des réserves de matière organique ou la présence d'une litière superficielle, par exemple.
- Détermination de la bioaccumulation des ETM par les plantes ou les macro invertébrés du sol en fonction des conditions de sol.

**Activité 4** : Constitution d'une base de données et de connaissances

- Analyse critique des données pédologiques et géochimiques existantes et intégration dans une base de données de type VALSOL ;
- Intégration de données géochimiques nouvelles ;
- Production de cartes de régions sensibles ou présentant des limitations géochimiques de l'usage des terres par l'utilisation de SIG.

### 43- Les étudiants impliqués

Divers étudiants de thèse, Mestrado, DEA/DAA... participent au projet. Leur intégration dans le projet et leur participation aux travaux sur les divers sites d'étude est indiquée sur la Figure 4. Une liste plus détaillée est donnée ci-dessous.

#### Thèses

- **Diego LANG BURAK**  
Etudiant de *Doctorat d'Agronomie* de l'Université Fédérale de Viçosa (UFV)  
Période de travail : novembre 2003 –2007  
Thème de travail : Distribution et biodisponibilité des métaux lourds dans les sols à usage agricole de la région de Paracatú-Vazante (MG, Brésil).
- **Robélio Leandro MARCHEAO**  
Etudiant de *Doctorat d'Agronomie* de l'Université Fédérale de Goiânia (GO)  
Période de travail : mars 2004 – 2007  
Thème de travail : Incidence des systèmes intégrant agriculture et élevage sur les caractéristiques physico-chimiques et la biodiversité de la macrofaune de Ferralsols du Cerrado.
- **Vanessa CHARDOT**  
Etudiante de *Doctorat en sciences agronomiques* de l'ENSAIA Nancy (pour partie)  
Période de travail : Juin 2004-octobre 2007  
Thème du travail : Altération des minéraux dans la rhizosphère des plantes hyperaccumulatrices et conséquences sur la biodisponibilité des métaux.
- **Pedro Rodolfo S. VENDRAME**  
Etudiant de *Doctorat d'Agronomie* de l'Université d'Etat de Londrina (UEL)  
Période de travail : mars 2005 – décembre 2007  
Thème de travail : Spéciation de l'aluminium dans les Latosols sous pâturages du Cerrado : incidence sur l'activité et la biodiversité de la macrofaune du sol

#### Mestrado, DEA-DAA

- **François MONTAGNON**  
Etudiant du *DEA de Géosciences* de l'Université d'Aix-Marseille III  
Période de travail : février-juin 2003  
Thème de travail : Distribution des teneurs en Cd, Pb et Zn dans les sols de la région de Paracatú-Vazante (Minas Gerais, Brésil)
- **Christophe STEVENS**  
Etudiant du *DAA d'Agronomie* de l'INA-PG  
Période de travail : mars-septembre 2003  
Thème de travail : Capacité de recyclage des éléments minéraux par les systèmes de culture en semis direct sous couvert végétal
- **Pedro Rodolfo S. VENDRAME**  
Etudiant du *Mestrado d'Agronomie* de l'Université d'Etat de Londrina (UEL)  
Période de travail : juillet 2003 – février 2005  
Thème de travail : Détermination de l'acidité et des teneurs en aluminium des pâturages sur Latosols du Cerrado.

➤ **Paula BERTONCINE SASSO**

Etudiante **Ingénieur Agronome** de l'Université d'Etat de Londrina (UEL)

Période de travail : octobre 2003 – décembre 2003

Thème de travail : Relation entre différentes propriétés du sol et les teneurs en aluminium échangeable de latosols de la région du District Fédéral.

➤ **Maria Inês LOPES DE OLIVEIRA**

Etudiant du **Mestrado d'Agronomie** de l'Université Fédérale de Brasília (UnB)

Période de travail : mars 2005 – février 2007

Thème de travail : Influence des systèmes intégrant agriculture et élevage sur les caractéristiques chimiques du sol et le recyclage des nutriments dans un Latosol du Cerrado.

➤ **Jérémie GARNIER**

Etudiant de deuxième année de **Master** "Sciences de la Terre et de l'Univers", spécialité "Hydrologie, hydrogéologie, sols" de l'Université de Paris-Sud XI

Période de travail : février 2005 – juin 2005

Thème de travail : Spéciation du chrome dans les sols du complexe ultramafique de Niquelândia (Goias, Brésil).

**Etudiants brésiliens de "graduação" (1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> cycles universitaires)**

- Maria Inês LOPES DE OLIVEIRA, stage technique (1999-2004, 20 heures par semaine).

- Denise Adriane SANTOS SOBRINHO, stage technique (2002-2004, 20 heures par semaine).

- Juliana RAMALHO LOPES, stage technique (2003-2005, 20 heures par semaine).

#### **44- Les collaborations**

➤ **Brésil**

- Embrapa Cerrados, Planaltina, District Fédéral
- Embrapa Arroz-Feijão, Goiânia, Goias
- Université Fédérale de Brasília, Institut de Géosciences, Brasília, District Fédéral
- Université Estadual de Londrina, Département d'Agronomie, Londrina, Parana
- Université Fédérale de Viçosa, Département des sols, Viçosa, Minas Gerais

➤ **France**

- IRD, UMR 137, Biodiversité et Fonctionnement du Sol, Bondy
- IRD, US 018, Valpedon, Montpellier
- IRD, UR 154, Toulouse et Brasília
- IRD, UR Geotrope, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UMR CNRS 7590, Universités Paris 6 et 7, IPGP
- UMR IDES 8148 CNRS - Université Paris-Sud XI, Orsay
- Université Pierre et Marie Curie (UPMC), UMR-CNRS 7047 laboratoire de Géochimie et Métallogénie, Paris-Jussieu
- Université de Nancy I, UMR-CNRS Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux-Matière Organique dans les Sols, FRE 2440, Nancy
- ENSAIA-INPL/INRA, Laboratoire Sols et Environnement, UMR 1120, Nancy

## 45- Le financement du projet

Organisme	Titre	Montant (Euros)	Durée (an)
<b>CNPq</b> Edital Universal	Distribuição e biodisponibilidade dos metais pesados em solos de uso agrícola do Planalto Central	14 000	2
<b>MAE</b> (Ambassade de France)		13 600	2
<b>IRD</b> Actions Thématiques Interdépartementales (ATI)	ATI "Usages des Sols et Sédiments : Impacts Sanitaires" (U2SIS) Mobilité des métaux d'origine lithogénique dans les sols et les sédiments (Amazonie et Cerrados) – Incidence des activités anthropogéniques sur cette mobilité	54 000	3
<b>CAPES-COFECUB</b>	Biodisponibilité des éléments potentiellement toxiques dans les sols à usage agricole de la région Cerrado : étude de leur spéciation dans la phase solide et la solution du sol	3 missions par an	2 (3)
<b>Bourses</b>			
<b>CNPq</b> Bourses pour "formation doctorale"	Diego LANG BURAK Sujet de thèse : Distribution et biodisponibilité des métaux lourds dans les sols à usage agricole de la région de Paracatú-Vazante (MG, Brésil). Univ. Federale de Viçosa Responsables de thèse : Mauricio FONTES et Thierry BECQUER		3
<b>IRD</b> Bourse de Soutien de Thèse (BST) du Département Soutien et Formation / 2004	Robélio Leandro MARCHÃO Sujet de thèse : Incidence des systèmes intégrant agriculture et élevage sur les caractéristiques physico-chimiques et la biodiversité de la macrofaune de Ferralsols du Cerrado. Univ. Federale de Goiania / IRD Responsables de thèse : Luiz Carlos BALBINO et Thierry BECQUER		3

## Littérature citée

- Anderson, J.P.E. and Ingram, J.S.I., 1989. Tropical Soil Biology and Fertility. A Handbook Of Methods. CAB International. Oxon, UK, 44-46.
- Becquer T., Dai J., Quantin C. et Lavelle P. Sources of bioavailable heavy metals for earthworms from a Zn-, Pb- and Cd-contaminated soil. Soil Biology and Biochemistry (soumis en novembre 2004).
- Cancès, B., Ponthieu, M., Castrec-Rouelle, M., Aubry, E. et Benedetti, M.F., 2003. Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. Geoderma, 113, 341-355.
- Echevarria, G., Morel, J.L., Fardeau, J.C. et Leclerc-Cessac, E., 1998. Assessment of phytoavailability of nickel in soils. J. Environ. Qual., 27, 1064-1070.
- Fischer, E. et Molnár, L., 1997. Growth and reproduction of *Eisenia fetida* (Oligochaeta, Lumbricidae) in semi-natural soil containing various metal chlorides. Soil Biology Biochemistry, 29, 667-670.
- Foy, C.D., Chaney, R.L. et White, M.C., 1978. The physiology of metal toxicity in plants. Annals Review of Plant Physiology, 29, 511-566.



- Gestel, C.A.M.V. et Hoogerwerf, G., 2001. Influence of soil PH on the toxicity of aluminium for *Eisenia fetida* (Oligochaeta: Lumbricidae) in an artificial soil substrate. *Pedobiologia*, 45, 385-395.
- Giller, K.E., Witter, E. et McGrath, S.P., 1998. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: A review. *Soil Biology & Biochemistry*, 30(10-11), 1389-1414.
- Kennette, D., Hendershot, W., Tomlin, A., Sauvé, S., 2002. Uptake of trace metals by the earthworm *Lumbricus terrestris* L. in urban contaminated soils. *Applied Soil Ecology* 19, 191-198.
- Kinraide, T.B., 2003. Toxicity factors in acidic forest soils: attempts to evaluate separately the toxic effects of excessive  $Al^{3+}$  and  $H^+$  and insufficient  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  upon root elongation. *European Journal of Soil Science*, 54, 323-333.
- Kinraide, T.B., Ryan, P.R. et Kochian, L.V., 1994.  $Al^{3+}$ - $Ca^{2+}$  interaction in aluminium rhizotoxicity. II. Evaluating the  $Ca^{2+}$ -displacement hypothesis. *Planta*, 104-109.
- Lanno R., Wells J., Conder J., Bradham K. et Basta N., 2004. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57, 39-47.
- Morel, J. L., 1997. Bioavailability of trace elements to terrestrial plants. In "Soil Ecotoxicology" (J. Tarradellas, G. Bitton and D. Rossel, eds.). Lewis Publishers, Boca Raton, New York, London, Tokyo, pp. 141-178.
- Morgan, J.E. et Morgan, A.J., 1999. The accumulation of metals (Cd, Cu, Pb, Zn and Ca) by two ecologically contrasting earthworm species (*Lumbricus rubellus* and *Aporrectodea caliginosa*): implications for ecotoxicological testing. *Applied Soil Ecology* 13, 9-20.
- Noble, A.D., Fey, M.V. et Sumner, M.E., 1988. Calcium-aluminium balance and the growth of soybean roots in nutrient solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1651-1656.
- Norseth, T., 1994. Measuring strategies for the nineties. Future needs from the health point of view. *Analyst*, 119, 3-7.
- Oliveira I. P., Kluthcouski J., Yokoyama L. P., Dutra L. G., Portes T. A., Silva A. E. Pinheiro B. S., Ferreira E., Castro E. M., Guimaraes C. M, Gomide J. C. et Balbino L. C., 1996. Sistema Barreirão: Recuperação/renovação de pastagens degradadas em consórcio com culturas anuais. Documentos, 64. EMBRAPA-CNPAP. Goiania-GO, 90p.
- Peijnenburg W.J.G.M. et Jager T., 2003. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56, 63-77.
- Phillips, D.R. et Bolger, T., 1998. Sublethal toxic effects of aluminium on the earthworm *Eisenia fetida*. *Pedobiologia*, 42(2), 125-130.
- Ritchey, K.D., Silva, J.E. et Costa, U.F., 1982. Calcium deficiency in clayed B horizons of savanna Oxisols. *Soil Science*, 133(6), 378-382.
- Robertson, A.I., 1985. The poisoning of roots of Zea mays by nickel ions, and the protection afforded by magnesium and calcium. *New Phytol.*, 100, 173-189.
- Roy, A.K., Sharma, A. et Talukder, G., 1988. Some aspects of aluminium toxicity in plants. *The Botanical Review*, 54(2), 145-178.
- Rundgren, S. et Nilsson, P., 1997. Sublethal effects of aluminium on earthworms in acid soil: the usefulness of *Dendrodrilus rubidus* (Sav.) in a laboratory test system. *Pedobiologia*, 41(5), 417-436.
- Sanchez, P.A., Couto, W. et Buol, S.W., 1982. The fertility capability soil classification system: interpretation, applicability and modification. *Geoderma*, 27, 283-309.
- Sauvé, S., Dumestre, A., McBride, M. et Hendershot, W., 1998. Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ . *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(8), 1481-1489.
- Sauvé, S., McBride, M.B. et Hendershot, W.H., 1997. Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 98(2), 149-155.
- Seguy, L., Bouzinac, S., Trentini A., Cotes, N.A., 1996 – L'agriculture brésilienne des fronts pionniers. *Agriculture et développement*, 12, 2-61.

- Sheppard, S. C., Gaudet, C., Cheppard, M. I., Cureton, P. M. et Wong, M. P., 1992. The development of assessment and remediation guidelines for contaminated soils, a review of the science. *Canadian Journal of Soil Science*, 72, 359-394.
- Taylor, G.J., Stadt, K.J. et Dale, M.R.T., 1991. Modelling the phytotoxicity of aluminium, cadmium, copper, manganese, nickel and zinc using the Weibull frequency distribution. *Can. J. Bot.*, 69, 359-367.
- van Raij, B.V., 1991. Fertility of acid soils. In: R.J.W.e. al. (Editor), *Plant-soil interactions at low pH*, pp. 159-167.
- Vijver, M.G., Vink, J.P.M., Miermans, C.J.H. et Gestel, C.A.M.V., 2003. Oral sealing using glue: a new method to distinguish between intestinal and dermal uptake of metals in earthworms. *Soil Biology and Biochemistry*, 35, 125-132.

## **Annexes**

**Copies des principales publications faisant  
l'objet du mémoire de recherche.**



# Annexe I

## Caractérisation des sols de Ouénarou

---

**Becquer T., Pétard J., Duwig C., Bourdon E.,  
Moreau R. et Herbillon A.J., 2001.**

**Mineralogical, chemical and charge properties  
of Geric Ferralsols from New Caledonia.**

**Geoderma, 103 (3-4), 291-306.**





ELSEVIER

Geoderma 103 (2001) 291–306

GEODERMA

www.elsevier.com/locate/geoderma

## Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia

Thierry Becquer<sup>a,b,\*</sup>, Jean Pétard<sup>c</sup>, Céline Duwig<sup>b</sup>,  
Emmanuel Bourdon<sup>b</sup>, Roland Moreau<sup>c</sup>, Adrien Jules Herbillon<sup>d</sup>

<sup>a</sup> IRD, c/o Centre de Pédologie Biologique 17, rue Notre-Dame des Pauvres,  
UPR 6831 du CNRS, Associée à l'Université Henri Poincaré, Nancy I, BP 5,  
54501 Vandoeuvre lès Nancy, France

<sup>b</sup> IRD, Laboratoire d'Agropédologie, BP A5, 98848 Nouméa cedex, New Caledonia

<sup>c</sup> IRD, Laboratoire d'Etude du Comportement des Sols Cultivés, BP 5045,  
34032 Montpellier cedex 1, France

<sup>d</sup> Unité des Sciences du Sol, Université Catholique de Louvain, Place Croix du Sud 2/10,  
B1348, Louvain la Neuve, Belgium

Received 29 September 2000; received in revised form 15 January 2001;  
accepted 8 February 2001

### Abstract

The mineralogical, chemical and surface charge properties of Geric Ferralsols of New Caledonia were examined. These soils, which corresponded to two soil mantles formed either on ultramafic rocks or volcanic ejecta and ashes, were respectively dominated by iron and aluminium oxides. The electric charge characteristics were studied by measuring retention of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cl}^{-}$  at different pH values ranging from 3 to 7. The cation exchange capacity ( $\text{CEC}_T$ ) increased with soil organic carbon and pH and varied from 0 to  $35 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  soil. The anion exchange capacity (AEC) reached  $4.25 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  soil in Bo horizons at pH 4. The magnitude of the  $\text{CEC}_T$  and AEC variations was modelled according to  $\text{CEC}_T = 10^{a_1 \text{pH}} * 10^{B_1}$  and  $\text{AEC} = -10^{a_2 \text{pH}} * 10^{B_2}$ . Parameters  $a_1$  and  $a_2$  were low for samples with high organic carbon (from 0.10 to 0.19 and from

\* Corresponding author. IRD, c/o Centre de Pédologie Biologique 17, rue Notre-Dame des Pauvres, UPR 6831 du CNRS, Associée à l'Université Henri Poincaré, Nancy I, BP 5, 54501 Vandoeuvre lès Nancy, France. Tel.: +33-3-83-51-84-56; fax: +33-3-83-57-65-23.

E-mail address: becquer@cpb.cnrs-nancy.fr (T. Becquer).

–0.44 to –0.66, respectively) and could increase to 1.25 and –0.39, respectively, when organic carbon content decreased. The parameters  $a_1$  and  $a_2$  could be also useful to regroup soil types according to the nature of the properties that can be manipulated for their management. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Iron and aluminium oxides; Organic matter; pH-dependent charge; Ion adsorption; Cation exchange capacity; Anion exchange capacity

---

## 1. Introduction

Highly weathered Ferralsols occur extensively in New Caledonia (Latham et al., 1978). Two types of soil very rich in iron and aluminium oxides are present. The first type is derived from ultramafic rocks and represents a third of the surface of the main island (Grande Terre). The second one, derived from volcanic ejecta and ashes, covers 19% of the surface area of the Loyalty Islands.

These soils are generally deficient in most plant nutrients. In the Grande Terre, the lack of land and the increasing demand for food and vegetables lead to the use of these rather infertile soils. They had never been cultivated before the beginning of the 1980s, when vegetable and fruit started to be produced. In the Loyalty Islands, Ferralsols are the main cultivated soils because they are the deepest. The agricultural production was mainly traditional, with long fallow periods that maintained the soil fertility. However, the development of a cash-cropping sector since a few years is leading to a breakdown in the traditional strategies of soil fertility maintenance.

Appropriate management of these soils requires detailed information on their properties. Little is known about their mineralogical and physico-chemical characteristics. A few mineralogical studies (Tercinier, 1971; Schwertmann and Latham, 1986) indicates that iron and aluminium oxides and oxyhydroxides are their main constituents, while silicates are present in small amounts. A pH-dependent cation exchange capacity (CEC) and anion exchange capacity (AEC) result from the presence of Fe and Al oxides and organic matter. Variable charges in these soils should have a major incidence on the bioavailability and movement of nutrients as well as toxic metals (Ni, Cr...). Phosphorus is highly sorbed on the two types of soils (Dubus et al., 1998) and nitrate sorption also occurs on the soils of the Loyalty Islands (Duwig et al., 1999). The high levels of bioavailable Ni found in some soils of the Grande Terre (Becquer et al., 1995) can reach toxic levels for crops (L'Huillier and Edighoffer, 1996).

Changes in management practices can affect environmental factors, such as pH or organic matter content, and the sorption characteristics of the soils. The aims of the study were therefore: (i) to characterise the mineralogy and the chemistry of these soils, and (ii) to study the influence of organic matter, Fe and Al oxides, and pH on their charge characteristics.



## 2. Materials and methods

### 2.1. Study area and soils

Two sets of soil profiles corresponding to the two types of oxide-rich soils of New Caledonia (Fig. 1) were studied.

The first set, located in Ouénarou (E 166°44'–S 22°8') in the south of the main island, came from a highly weathered mantle derived from peridotite. Three different profiles under natural vegetation situated along a soil toposequence were selected (Table 1). They correspond to a piedmont soil (OUE 1), a colluvio-alluvial soil (OUE 3) and an alluvio-colluvial soil with temporary reducing conditions (OUE 4), respectively. OUE 1 was a very compact soil with a loamy sand texture and a poorly developed fine sub-angular polyhedral structure. Profiles OUE 3 and OUE 4 were constituted by colluvio-alluvial materials with variable texture occurring in successive horizons of irregular thickness. OUE 4 contained a lot of ferro-manganese coatings suggesting the existence of reducing conditions at the base of the toposequence. These soils were poorly structured except in the topsoil where roots and organic matter were quite abundant.

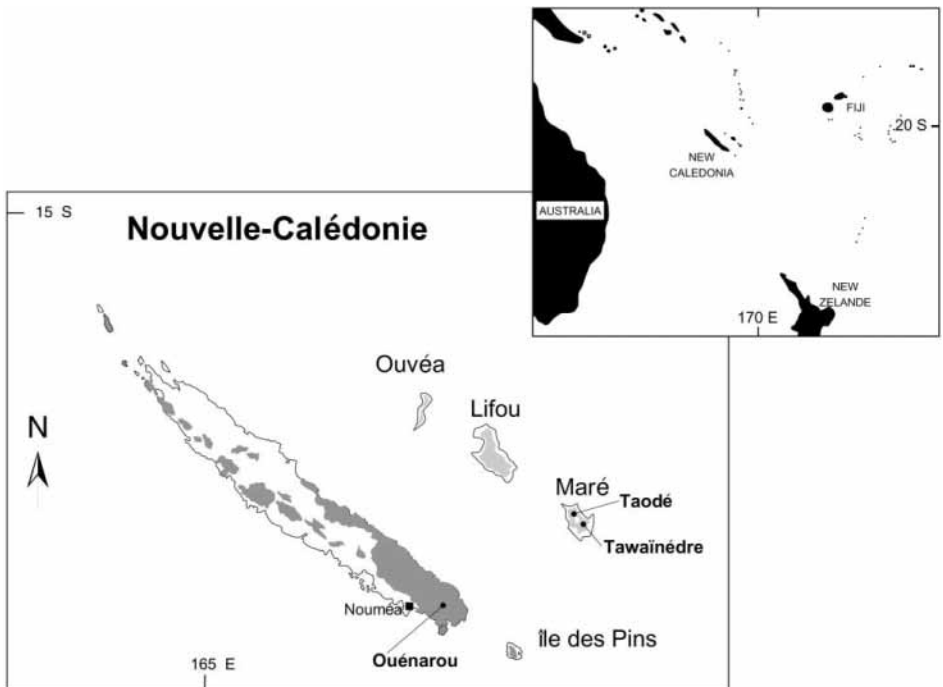


Fig. 1. Map of the two types of highly weathered Ferralsols in New Caledonia (in dark grey on peridotite and in light grey on uplifted coral atolls) and location of the study areas.

Table 1  
Soil profile descriptions

Soil profile	Horizon	Depth (cm)	Color (moist)	Texture	Structure	Cohesion	Roots	Boundary
<i>OUE 1</i>								
OUE 1-1	A	0–5	10 R 3/3	LAS	sgs/fcr	1	1	s
OUE 1-2	ABo	5–20	2.5 YR 3/4	LAS	fsap/fap	3	3	s
OUE 1-3	Bo1	20–35	10 R 3/2	LS	fap	4	4	d
OUE 1-4	Bo2	35–65	10 R 3/2	LAS	fap	5	5	d
OUE 1-5	Bo3	65–100	10 R 3/4	LSa	fap	4	5	
<i>OUE 3</i>								
OUE 3-1	Ah	0–4	5 YR 3/4	La	fcr/fap	1	1	s
OUE 3-2	ABo	4–15	2.5 YR 4/4	La	fsap/fcr	2	1	s
OUE 3-3	Bo	15–30	2.5 YR 3/6	LSa	m	3	3	s
OUE 3-4	2Bo1	30–55	5 YR 3/2	Lsa	m	3	3	s
OUE 3-5	2Bo2	55–80	2.5 YR 4/6	Lsa	m	1	4	s
OUE 3-6	3Bo	80–100	2.5 YR 3/2	LSa	m	3	4	
<i>OUE 4</i>								
OUE 4-1	Ah	0–4	2.5 YR 3/4	La	fcr/fap	1	1	s
OUE 4-2	A	4–12	2.5 YR 4/6	A	fsap/fcr	2	1	s
OUE 4-3	2Bog	12–42	2.5 YR 3/6	Sa	sgs	3	3	s
OUE 4-4	3Bog	42–70	2.5 YR 4/6	S1	sgs	1	3	s
OUE 4-5	4Boc	70–90	10 YR 3/2	S	sgs	1	5	
<i>MAR 3</i>								
MAR 3-1	Ap	0–12	7.5 YR 3/2	L	fcr/sgs	1	1	s
MAR 3-2	Bo1	12–35	5 YR 3/3	L	mic	1	2	d
MAR 3-3	Bo2	35–70	5 YR 3/4	L	mic	3	3	s
R								
<i>MAR 5</i>								
MAR 5-1	Ap	0–12	7.5 YR 3/4	L	fcr/sgs	1	1	s
MAR 5-2	Bo1	12–25	5 YR 3/4	L	mic	1	2	d
MAR 5-3	Bo2	25–40	5 YR 3/4	L	mic	3	4	d
MAR 5-4	Bo3	40–60	5 YR 3/4	L	mic	1	3	s
R								

Horizon: according to FAO (1994).

Color: according to the Munsell color chart.

Texture: S (s) = sandy; L (l) = silty; A (a) = clayed.

Structure: fcr = fine crumb; fsap = fine subangular polyhedral; fap = fine angular polyhedral; m = massive; mic = microaggregated; sgs = single-grain structure.

Cohesion: 1 = very loose; 2 = loose; 3 = quite compact; 4 = compact; 5 = very compact.

Roots: 1 = abundant; 2 = quite abundant medium and fine; 3 = present; 4 = few; 5 = very few.

Boundary: d = diffuse; s = sharp.

The second set of profiles was located in the Loyalty Islands. These islands are uplifted coral atolls built upon an underlying volcanic structure. The soils derive probably from volcanic ejecta and ashes (Tercinier, 1971) deposited on

the coral rocks. The soil studied belonged to the deepest type, with depths ranging from 0.3 to 1 m. Two profiles located on the island of Maré, at Tawainèdre (E 168°4′–S 21°30′) (MAR 3) and Taodé (E 167°55′–S 21°27′) (MAR 5), were selected. The first site was covered by a regularly burnt bush fallow with 1–4 m shrubs; the second one was an older fallow with re-growing forest of 10–15 m. These profiles were located on the level surface of the former lagoon. They were characterised by little horizon differentiation (Table 1). The surface horizons showed a fine crumb to sub-angular polyhedral structure related to their high organic matter content, whereas the deepest ones were micro-aggregated. Root density decreased sharply with depth and with decreasing carbon content and increasing soil cohesion.

Two samples were selected and analysed in each profile. The first one corresponded to a surface or sub-surface horizon (A) generally rich in organic matter and the second one was a Bo horizon poorer in organic matter.

## 2.2. Soil analysis

The soil samples were dried at 40°C and sieved at 2 mm. Particle size was determined by wet sieving (2000–50  $\mu\text{m}$ ) and pipetting (< 50  $\mu\text{m}$ ) following treatment with 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$  and dispersion through overnight shaking with Na-resin (Bartoli et al., 1991). The pH was measured in water and in 1 M KCl suspensions using 1:2.5 (w/v) soil:solution ratio. Total organic carbon and nitrogen were analysed by dry combustion in a Carlo Erba 1108 chromatograph. Phosphate retention ( $P_{\text{ret}}$ ) was determined according to Blakemore et al. (1987). Effective cation exchange capacity (ECEC), exchangeable bases (EB) and exchangeable acidity (EA) were assessed according to the methods described by Rouiller et al. (1994). Total elements were measured by atomic absorption spectrometry (AAS) (Varian AA300) after a nitro-perchloric acid attack.

Selective dissolutions of aluminium and iron compounds were carried out using two chemical reactants. The oxalate extraction was performed by shaking 2 g of soil in 80 ml of a 0.2 M ammonium oxalate buffered at pH 3 solution in the dark at 20°C for 4 h (McKeague and Day, 1966). The dithionite–citrate–bicarbonate (DCB) extraction is a modification of the Holmgren's (1967) method. Two sets of extractions were performed, the first one with only citrate–bicarbonate (CB), the second one with the addition of dithionite (CBD) (Jeanroy et al., 1991). Centrifuge tubes containing 75 mg of soil with (or without) 250 mg of dithionite and 25 ml of citrate–bicarbonate solution (CB) were placed in an end-over-end shaker at 25°C for 5 days. Then, the samples were centrifuged at  $7300 \times g$  for 10 min and the supernatant analysed for Fe, Al and Si by ICP. The Fe, Al and Si extracted by oxalate were referred to as  $\text{Fe}_o$ ,  $\text{Al}_o$ , and  $\text{Si}_o$  and those extracted by DCB as  $\text{Fe}_d$ ,  $\text{Al}_d$ , and  $\text{Si}_d$ . The aluminium substitution ratio in iron oxides was calculated from the composition of the DCB minus CB extracts according to Jeanroy et al. (1991).

X-ray diffraction (XRD) analyses were performed (i) on total powder, (ii) on silt + sand and clay fractions after deferrification. The clay samples were also X-rayed after solvation with ethylene glycol or heating at 550°C.

The AEC and the CEC were determined according to the method described by Gillman and Sumpter (1986). The soil was first saturated with 0.1 M CaCl<sub>2</sub> and washed with 0.002 M CaCl<sub>2</sub> to remove the excess of salt. Then, 0.002 M CaCl<sub>2</sub> solutions with pH ranging from 3 to 7 were added to the soil in a 1:5 (w/v) soil:solution ratio and the suspension was gently shaken in an horizontal roller–shaker. After a week of shaking at 25°C, the pH was recorded and the suspension centrifuged at 2000 × *g*. The supernatant solution was retained for Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> and Cl<sup>−</sup> analysis and the tubes were weighed to estimate the volume of entrained solution. Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> and Cl<sup>−</sup> were extracted with a 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution and analysed after centrifugation. Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> were measured by ICP and Cl<sup>−</sup> was determined by titrimetry. The basic exchange capacity (CEC<sub>B</sub>) referred only to the amount of Ca<sup>2+</sup> adsorbed, the total exchange capacity (CEC<sub>T</sub>) to the sum of Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> adsorbed and the anion exchange capacity (AEC) to Cl<sup>−</sup> adsorbed.

The relationship between ion adsorption and pH were fitted according to the models of Wada and Okamura (1980) and Okamura and Wada (1983):

$$\log \text{CEC}_T = a_1 \text{pH} + b_1 \log C + c_1$$

$$\log(-\text{AEC}) = a_2 \text{pH} + b_2 \log C + c_2$$

where pH is the pH of the soil suspension, *C* is the concentration of the electrolyte and *a*<sub>1</sub>, *a*<sub>2</sub>, *b*<sub>1</sub>, *b*<sub>2</sub>, *c*<sub>1</sub>, *c*<sub>2</sub> are constants adjusted for each soil.

However, in our experiments, only one concentration (*C* = 0.002 mol l<sup>−1</sup>) was used and the term of the model related to the concentration was integrated into a constant term *B*, where *B* = *b* log *C* + *c*. The equations became:

$$\log \text{CEC}_T = a_1 \text{pH} + B_1 \quad \text{or, } \text{CEC}_T = 10^{a_1 \text{pH}} * 10^{B_1} \quad (1)$$

$$\log(-\text{AEC}) = a_2 \text{pH} + B_2 \quad \text{or, } \text{AEC} = -10^{a_2 \text{pH}} * 10^{B_2} \quad (2)$$

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Chemical properties

The main chemical properties of the soils are shown in Table 2.

The soils from Ouénarou were acidic with the lowest pH in the topsoils. The ΔpH (pH<sub>KCl</sub>–pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) were close to zero or slightly positive in the upper horizons but they could be over one unit in the deep ones. Positive ΔpH indicates that positive charges prevail in these horizons (Parfitt, 1980). The organic carbon content decreased sharply with depth. The C/N ratios were close

Table 2  
Main physical and chemical properties of the soils

Horizon	Depth of sampling (cm)	Particle size distribution				pH		$\Delta$ pH	Organic matter		$P_{ret}$ (%)	EB				EA	ECEC
		CL (%)	FS (%)	CS (%)	S (%)	H <sub>2</sub> O	KCl		C (g kg <sup>-1</sup> )	N (g kg <sup>-1</sup> )		Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )		
<i>Ouénaïrou</i>																	
OUE 1-1	0-5	52.7	27.3	6.9	13.0	4.6	5.1	0.47	36.2	1.62	54.7	0.5	0.4	0.1	0.1	0.05	1.7
OUE 1-4	38-57	18.9	35.8	27.4	17.9	4.8	5.8	1.06	2.4	0.16	93.8	0.1	0.1	0.0	0.0	0.04	0.2
OUE 3-1	0-4	40.0	45.6	9.0	5.4	5.1	5.1	-0.01	76.3	2.37	50.5	9.9	2.4	0.5	0.2	0.07	14.4
OUE 3-4	40-51	42.2	40.8	12.9	4.1	5.0	6.1	1.10	11.9	0.71	69.1	0.2	0.6	0.1	0.0	0.03	1.1
OUE 4-2	4-9	52.9	34.6	6.5	5.9	4.6	4.7	0.10	25.4	1.35	71.0	0.2	0.5	0.1	0.0	0.03	1.4
OUE 4-3	26-39	39.4	36.9	16.5	7.2	5.0	6.2	1.24	9.6	0.51	78.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.05	0.5
<i>Maré</i>																	
MAR 3-1	0-12	62.4	26.5	8.8	2.4	6.8	6.3	-0.43	72.3	6.84	82.2	17.8	10.5	0.3	0.2	0.05	28.8
MAR 3-3	35-60	85.6	8.8	5.1	0.5	5.8	6.0	0.17	10.1	0.90	93.8	0.7	0.8	0.0	0.1	0.02	1.7
MAR 5-1	0-12	60.9	32.4	4.8	1.9	6.3	5.9	-0.37	117.3	8.75	75.2	23.6	11.5	0.4	0.3	0.1	36.0
MAR 5-4	40-50	83.1	12.3	3.8	0.9	5.4	5.6	0.27	9.8	0.86	91.6	1.0	1.2	0.0	0.1	0.02	2.4

CL = clay (< 2  $\mu$ m); FS = fine silt (2-20  $\mu$ m); CS = coarse silt (20-50  $\mu$ m); S = sand (50-2000  $\mu$ m)

$P_{ret}$  = phosphate retention; EB = exchangeable bases; EA = exchangeable acidity (Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup>); ECEC = effective cation exchange capacity measured in 0.5 M NH<sub>4</sub>Cl

LOI	Mineral fine earth composition															$K_r$	$K_i$
	residual	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TRB (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )			
<i>Ouénaïrou</i>																	
OUE 1-1	174	37	22	107	623	2	6	8	31	1	0	4	0	0	18.0	0.05	0.20
OUE 1-4	145	31	17	103	648	3	9	9	30	1	0	3	0	0	17.3	0.04	0.16
OUE 3-1	166	85	91	70	539	1	8	12	27	1	1	8	0	0	41.6	0.26	1.25
OUE 3-4	138	144	75	72	521	2	7	11	28	1	0	8	0	0	41.1	0.22	0.99
OUE 4-2	197	64	73	63	563	1	7	12	20	1	0	4	0	0	19.6	0.21	1.12
OUE 4-3	146	87	42	95	579	2	9	10	32	1	0	6	0	0	31.1	0.11	0.43
<i>Maré</i>																	
MAR 3-1	329	19	8	376	210	11	13	n.d.	n.d.	n.d.	1.2	0.6	0	0	75.7	0.02	0.02
MAR 3-3	248	6	15	440	251	8	8	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	0.3	0	0	19.2	0.02	0.03
MAR 5-1	391	6	10	321	186	11	8	n.d.	n.d.	n.d.	1.8	0.5	0	0	92.1	0.02	0.03
MAR 5-4	252	9	13	427	241	13	6	n.d.	n.d.	n.d.	0.6	0.3	0	0	35.9	0.02	0.03

n.d. = not determined.

LOI = loss on ignition.

TRB = total reserve in bases;  $K_r$  = SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $K_i$  = SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

to 20, indicating a low degree of N incorporation in the humic components. The ECEC were very low except in the upper horizon of OUE 3.

The soils from Maré were slightly acid in the topsoil with a decrease of pH with depth. The  $\Delta\text{pH}$  were negative in the surface horizons but were over 0.1 in the deeper ones. The organic matter was well humified with a C/N ratio close to 10. Carbon contents reached 12% in the upper horizons and decreased sharply with depth. These high amount of organic matter in surface horizons could be attributed to the strong binding of aluminium and iron compounds by organic substances and to the low mobility of the humic acid or humate complexes at soil pH (Schnitzer, 1986). The phosphate retentions ( $P_{\text{ret}}$ ) exceeded 75% and 90% in the A and Bo horizons, respectively. In these soils, the  $\text{CEC}_T$  is highly correlated to organic carbon ( $r^2 = 0.96$ ) and exchangeable bases are dominated by calcium and magnesium.

### 3.2. Mineralogy

The oxidic nature of these soils was evident from the total elements analysis of the fine earth (Table 2), from the extraction by DCB and from the XRD results (Table 3).

In the samples from Ouénarou, total  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content was always higher than 50% of the mineral fine earth composition and could reach 65% in OUE 1 (Table 2). The mineralogy was dominated by goethite, whereas hematite and maybe magnetite (which was not distinguishable from chromite with XRD as there are both spinels) were present at lower levels (Table 3). The dark red colour of some horizons (Table 1) was rather unexpected as hematite content was low. The amounts of  $\text{Fe}_o$  and  $\text{Al}_o$  were very low (Table 3) indicating that Fe and Al oxides were mainly crystalline. Generally, more than 95% of the total iron content of the samples were dissolved by the DCB extraction (Table 3). The Al-substitution ratios of iron oxides varied from 0.1 to  $0.17 \text{ mol mol}^{-1}$  (Table 3). In our study, we used a 5-day DCB extraction as the dissolution rates were low (results not shown). Jeanroy et al. (1991) explained that the low DCB solubility of different iron oxide-rich tropical soils is related to the high levels of Al substitution. Moreover, chromium, which was also present in the Fe-oxides in these soils (result not shown), reduces their dissolution rate much more (Cornell and Schwertmann, 1996).

The amounts of silica were very low. Total  $\text{SiO}_2$  contents were close to 2% and 4–9% in the piedmont (OUE 1) and alluvio-colluvial soils (OUE 3 and OUE 4), respectively. The XRD analysis, after deferrification, showed little differences between samples. The main silicate mineral was talc and traces of quartz and chlorite (OUE 3 and OUE 4) or mica (OUE 1) were also detected (Table 3). The extent of the weathering of the soils can be estimated by the  $K_r$  and  $K_i$  ratios [ $K_r = \text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ;  $K_i = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ] and by the total reserve in bases (TRB) (Table 2). These parameters showed that the

Table 3  
Selective extractions of Al, Fe and Si and mineralogy of the soil samples

	Oxalate extraction			DCB extraction			Fe <sub>o</sub> * 10 <sup>3</sup> / Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>d</sub> / Fe <sub>tot</sub>	Al substitution (mol mol <sup>-1</sup> )	Mineralogy
	Al <sub>o</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	Fe <sub>o</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	Si <sub>o</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	Al <sub>d</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	Fe <sub>d</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	Si <sub>d</sub> (g kg <sup>-1</sup> )				
<i>Ouéñarou</i>										
OUE 1-1	0.97	2.11	0.03	43	420	4.1	5.0	0.96	0.171	Go, He, Ta, Sp, Q
OUE 1-4	1.87	1.57	0.03	47	447	4.0	3.5	0.99	0.179	Go, He, Ta, Sp, Q, Mi
OUE 3-1	1.44	3.08	0.22	20	327	6.4	9.4	0.87	0.105	Go, He, Ta, Sp, Ch, Q
OUE 3-4	1.13	1.9	0.27	26	347	6.1	5.5	0.95	0.131	Go, He, Ta, Sp, Ch, Q
OUE 4-2	1.03	7.31	0.24	32	427	6.3	17.1	1.08	0.132	Go, He, Ta, Sp, Ch, Q
OUE 4-3	1.35	2.97	0.20	37	393	5.4	7.6	0.97	0.160	Go, He, Ta, Sp, Ch, Q
<i>Maré</i>										
MAR 3-1	11.34	4.41	0.11	45	138	0.0	32.0	0.94	0.371	Gb, Bo, Go, Q, Ma, Ch, Fe
MAR 3-3	4.59	4.07	0.08	46	162	0.0	25.1	0.92	0.359	Gb, Go, Bo, Q, Ma, Fe
MAR 5-1	12.43	3.76	0.04	46	118	0.0	31.9	0.91	0.401	Gb, Go, Bo, Q, Ma, Ch, Fe
MAR 5-4	7.21	3.15	0.02	50	162	0.0	19.4	0.96	0.375	Gb, Go, Bo, Q, Ma, Ka, Fe

Bo, boehmite; Ch, chlorite; Fe, feldspar; Gb, gibbsite; Go, goethite; He, hematite; Ka, kaolinite; Ma, magnetite; Mi, mica; Q, quartz; Sp, spinelle; Ta, talc.

piedmont soil (OUE 1) is the most weathered one. In the colluvio-alluvial soils (OUE 3 and OUE 4) talc was likely more abundant and the TRB, which was close to 30–40  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  in Bo horizons, was mainly due to magnesium. However,  $\text{Si}_d$  varied from 4 to 6  $\text{g kg}^{-1}$ , whereas Si extracted with CB was close to zero (except for OUE 3-1).  $\text{Si}_d$  represented 40–50% of the total Si content for OUE 1 and 15–30% for OUE 3 and OUE 4. Therefore, a substantial part of Si seemed to be associated with iron oxides.

In the soils of the Loyalty Islands, the crystalline fraction is mostly present as gibbsite and boehmite for aluminium oxides and goethite for iron oxides. These results are in agreement with those of Tercinier (1971). A few primary silicates such as quartz and feldspar remained in the soil. As for Ouénarou soils, a 5-day extraction with DCB was necessary to solubilize up to 90% of total Fe (Table 3). The amount of  $\text{Al}_d$  was 45–50  $\text{g kg}^{-1}$ , corresponding to Al-substitution ratios of the iron oxide fractions of about 0.35  $\text{mol mol}^{-1}$ . This high Al-substitution in goethite, which is generally observed in highly desilicified, gibbsitic soils (Cornell and Schwertmann, 1996), explained the slow dissolution rates of the iron oxides. The intense weathering of this soil led to total  $\text{SiO}_2$  contents close to 1% and thus to very low  $K_r$  and  $K_i$  ratios (Table 2). The TRB in the deepest horizons is relatively high probably due to carbonate particles contamination from the underlying coral rocks. Chemical extractions of Si showed that  $\text{Si}_o > \text{Si}_d$ . This result might indicate the presence of allophanic products, but the levels of  $\text{Si}_o$  were too low to account for the presence of substantial amount of allophane.

### 3.3. Surface charge properties

The ion adsorption method has been used extensively to determine the negative and positive surface charges of soils with pH-dependent charges (Wada and Okamura, 1980; Okamura and Wada, 1983; Wada and Wada, 1985; Gillman and Sumpter, 1986; Parfitt, 1992; Van Ranst et al., 1998).

The  $\text{CEC}_T$  varied between 0.3–36 and 0–3.8  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  in A and Bo horizons, respectively, in the range of pH 4–7 (Fig. 2). It was mainly related to the organic matter content, as the mineralogical composition of A and Bo horizons were similar. The dissociation of carboxyl groups of the organic matter is strongly pH-dependent and increases progressively with pH (Tate and Theng, 1980). However, some differences exist between the two types of soils. For similar levels of organic carbon, the  $\text{CEC}_T$  was higher in the soil from Maré than in those from Ouénarou. The  $\text{CEC}_T$  per unit of organic carbon calculated at pH 7 from A horizons was 281  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1} \text{ C}$  in Ouénarou soils, whereas in Maréan soils it was 360  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1} \text{ C}$ . This could be related to differences of organic matter qualities as expected from their different C/N ratios. The oxidic compounds could also have consequences on the  $\text{CEC}_T$ . OUE 1–4 was very poor in organic carbon (2  $\text{g kg}^{-1}$ ) and exhibited a particular shape of its



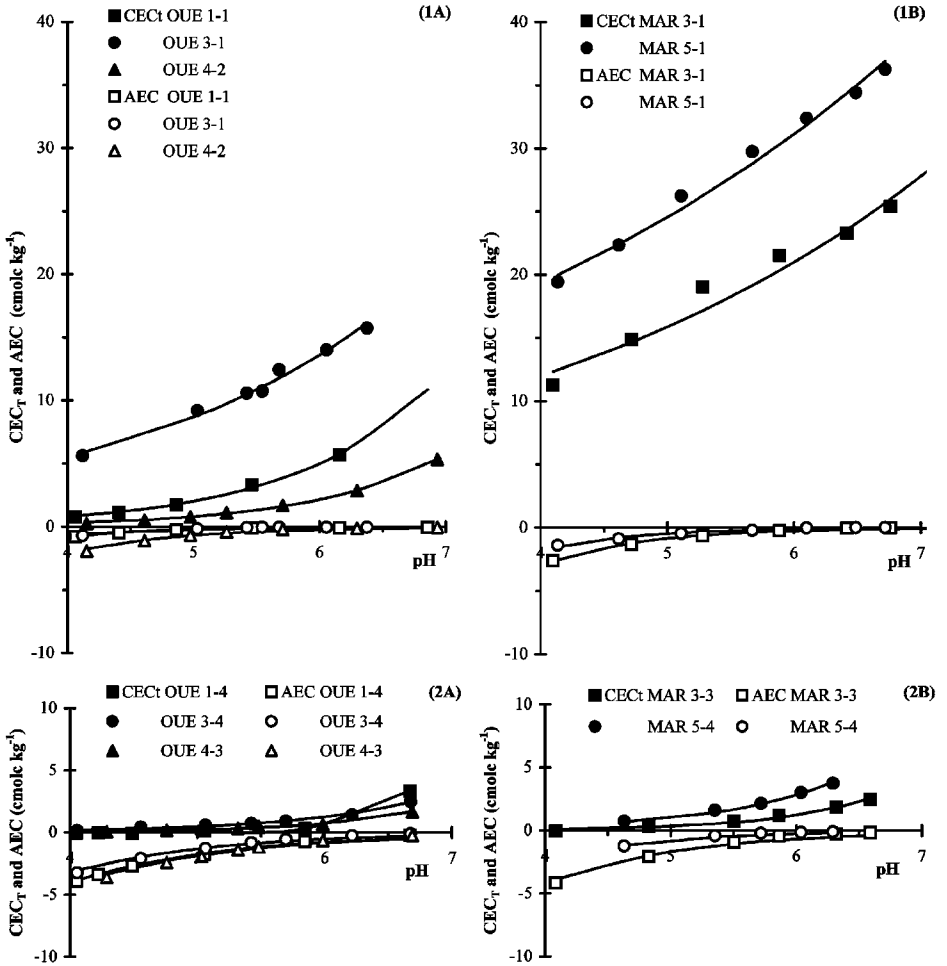


Fig. 2. Variation of CEC<sub>T</sub> and AEC with pH for the surface (1A, 1B) and deep (2A, 2B) horizons of Ouénarou (A) and Maré (B). Measurements and modelling.

CEC<sub>T</sub>-pH curve (Fig. 2A). The CEC<sub>T</sub> was nil below pH 5.5 and increased sharply above. An increase of pH causes a decrease of the electric potentials of oxides and the increase of the dissociation of bivalent cations (Barrow, 1987). These two phenomena are favourable to cation sorption on the surface of the oxides and result in a sudden increase in adsorption with increasing pH (Barrow, 1987).

The CEC<sub>B</sub> was close to CEC<sub>T</sub> except at pH below 4. Aluminium oxides were solubilised at lower pH during the equilibrium phase with 0.002 M CaCl<sub>2</sub>. During the subsequent extraction with 1 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, leading to an increase of 1–2 pH units, the Al<sup>3+</sup> previously solubilised was either sorbed on negative surface charge, if present, or precipitated as Al-oxides leading to some artefacts. Therefore, the CEC<sub>T</sub> below pH 4 were not taken into account.

The AEC was lower in A than in Bo horizons (Fig. 2) with values ranging between 0.63–2.99 and 2.38–4.25  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  at pH 4, respectively. The differences between samples could be related to the types of oxides, to the particle size distribution as well as to the organic matter content, the latter being probably the most important. A close association of Fe and Al compounds with organic anions at the surface of the oxides could reduce the sites available for  $\text{Cl}^-$  sorption and therefore decrease the AEC. The values found here were higher than those observed in other studies on Ferralsols (Okamura and Wada, 1983; Gillman and Sumpter, 1986; Parfitt, 1992; Van Ranst et al., 1998) and are of the same magnitude as those generally found on Andosols (Okamura and Wada, 1983; Parfitt, 1992). In those studies, the soils exhibit permanent negative charges and the negatively charged surfaces repel anions from the double layer (Gillman and Sumpter, 1986). Therefore, AEC does not represent the total amount of positive surface charges. In our conditions, the permanent negative charges were practically nil and the AEC measured was equal to the total positive surface charge of the soil.

$\text{CEC}_T$  and AEC were modelled according to Eqs. (1) and (2), respectively, and the values of adjustable parameters  $a_1$ ,  $B_1$ ,  $a_2$ ,  $B_2$  and the coefficient of determination ( $r^2$ ) are given in Table 4. The agreement between the calculated and measured values was good ( $r^2 = 0.971$  to 1.000). The values of  $a_1$  and  $a_2$  describe the effect of pH on the variation of charge of the soils. The values of  $a_1$  were low in organic matter-rich samples; they increased when carbon contents decrease. The  $a_1$  values (0.10–0.19) obtained for the samples with C > 5% were of the same magnitude as those reported by Wada and Okamura (1980), Okamura and Wada (1983) and Wada and Wada (1985). They reported values in

Table 4

Coefficients  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  and coefficients of determination  $r^2$  for regression Eqs. (1) and (2)

	Negative charge			Positive charge		
	$a_1$	$B_1$	$r^2$	$a_2$	$B_2$	$r^2$
<i>Ouénaou</i>						
OUE 1-1	0.391	-1.647	0.996	-0.597	2.312	0.996
OUE 1-4	1.246	-7.786	0.999	-0.389	2.177	0.996
OUE 3-1	0.189	-0.004	0.987	-0.721	2.814	0.996
OUE 3-4	0.421	-2.430	0.989	-0.440	2.304	0.993
OUE 4-2	0.420	-2.189	1.000	-0.571	2.662	0.998
OUE 4-3	0.508	-3.182	0.990	-0.412	2.331	0.995
<i>Maré</i>						
MAR 3-1	0.116	0.631	0.971	-0.547	2.665	0.996
MAR 3-3	0.502	-2.909	0.988	-0.473	2.560	0.993
MAR 5-1	0.100	0.896	0.987	-0.553	2.447	0.983
MAR 5-4	0.409	-1.997	0.988	-0.655	3.131	1.000

the range of 0.11–0.34 for Andosols and 0.04–0.23 for Alfisols, Oxisols and Ultisols. The different kinds of functional groups of the organic matter and/or the different mineral compounds (clay minerals, oxides, allophane . . .) present in those soils led to a slight increase in  $CEC_T$  with pH. For the samples in the deepest horizon, the narrow range of points of zero charge of Fe and Al oxides, ranging from 7 to 9.5, led to a sharp increase of the  $CEC_T$  with pH. In the same way, the absence of repulsion of anions by permanent negative charge at low pH as described above led to a sharp increase of the AEC. The  $a_2$  values ranged from  $-0.55$  to  $-0.72$  and from  $-0.39$  to  $-0.66$  in A and Bo horizons, respectively. These values were lower than those reported by Okamura and Wada (1983), which are between  $-0.05$  and  $-0.36$ .

### 3.4. Soil classification

The two types of soils were classified according to FAO (1998). They resulted from an intense weathering and were highly desilicified. Their mineralogy was dominated by iron and aluminium oxides. Different field observations and chemical characteristics, such as their loamy to loamy–sandy texture, their strong microaggregation, and their low ECEC led to classify these soils as Ferralsols. However, the TRB was sometimes over  $25 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  in the Bo horizons. For the Loyalty Islands, this could be related to traces of calcium carbonate originating from the underlying coral rocks. At Ouénarou, the colluvio-alluvial soils (OUE 3 and OUE 4) have been rejuvenated by the input of traces of Mg-rich phyllosilicates (talc and chlorite). Accordingly, the TRB of their Bo horizons are somewhat larger than  $25 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  and are similar in this respect to those found in other ferralsols deriving from Mg-bearing parent materials (Herbillon, 1986).

According to their  $\Delta\text{pH}$  higher than 0.1 and to their low ECEC in the Bo horizons, the soils were classified as Geric Ferralsols.

The soils from Maré indicated some Andic properties such as a bulk density less than  $0.9 \text{ Mg m}^{-3}$  (result not shown) and a phosphate retention of more than 70% in A and Bo horizons. However, the  $Al_o + 0.5Fe_o$  values close to 1.5% in the A horizons or 1% in the Bo horizons (Table 3) were too low to use the Andic qualifier. The Al oxide content above 25% of the fine earth fraction led to the use of the Gibbssic qualifier. The Humic qualifier could also be used as there was an average carbon content of 2.6–3.8% in the fine earth fraction on the whole profile. Therefore, the soil of Maré can be classified as a Geri-Gibbssic Ferralsol (Humic).

For Ouénarou soils, none of the qualifiers of the Ferralsols could be used to describe these soils except the Geric one. For OUE 4, reducing conditions could occur leading to some iron and manganese oxide coatings. However, the gleyic colour pattern was too weak to use this qualifier. Therefore, these soils were simply classified as Geric Ferralsol.

These soils were previously classified by Latham (1980–1981) according to their dominant oxide types: the “ferritiques” soils, rich in Fe-oxides, developed on the ultramafic rocks; the “allitiques” soils, rich in Al and Fe-oxides, on the coral rocks. According to FAO (1998), the Gibbssic qualifier can be used for the soils from the Loyalty Islands. However, the Ferric qualifier cannot be used for the soils on ultramafic rocks as segregation of iron has not taken place in these soils. In order to take into account the high level of iron oxide and in agreement with the regional classification system in use in New Caledonia, a Ferritic qualifier could be suggested for Ferralsols with more than 25% of iron oxide in the fine earth fraction. In this way, the two types of Ferralsols could be easily separated in the FAO classification scheme on the basis of their differences in oxide composition.

### 3.5. *Agronomic and environmental consequences*

Geric Ferralsols with high levels of Fe and Al oxides are known to adsorb anions. On the soil of New Caledonia, a very high fixation of phosphorus occurs (Dubus et al., 1998) and leads to yield limitations for crops (L’Huillier et al., 1998). The adsorption of non-specifically adsorbed anions such as nitrate is also observed on the soil of the Loyalty Islands (Duwig et al., 1999). The reduction of the movement of nitrate through the soil limits the contamination of underlying groundwater (Duwig et al., 2000).

The two types of soils varied mainly according to their surface horizons. In the soil from Maré, the organic matter content was larger and better humified.  $CEC_T$  and AEC varied to a lesser extent in this soil as shown by the lower values of parameters  $a_1$  and  $a_2$ . The  $CEC_T$  that was mainly related to the organic matter was greater and saturated by Ca and Mg owing to the underlying coral rocks. In the soils from Ouénarou, exchangeable trace metals (Ni, Mn...), which are often pointed out to explain the infertility of soils derived from ultramafic rocks (Proctor and Woodell, 1975), are also present (Becquer et al., 1995). In both soil types, exchangeable potassium was very low. Thus, the fertility of Maré Ferralsol is certainly higher than that of Ouénarou Ferralsol.

The  $CEC_T$  and AEC act on the retention of major nutrient cations or anions and on the availability of toxic metals like Ni, Cr, Mn and Co. Both CEC and AEC are affected by factors such as the pH, the soil solution concentration and the nature of the surface charge of the different compounds of the soils. As the development of negatively charged sites will enhance cation retention on the one hand and anion leaching on the other (and the opposite for positively charged surfaces), management strategies (inputs of fertilizers, organic matter or lime...) could have major agronomic and environmental consequences. The shapes of the curves giving the surface charge variations with pH, or the parameters  $a_1$  and  $a_2$  describing these shapes, could be useful tools to separate different soil types into management groups.

## References

- Barrow, N.J., 1987. Reactions with variable-charge soils. *Developments in Plant and Soil Sciences*, vol. 31, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Bartoli, F., Burtin, G., Herbillon, A.J., 1991. Disaggregation and clay dispersion of Oxisols: Na resin, a recommended methodology. *Geoderma* 49, 301–317.
- Becquer, T., Bourdon, E., Pétard, J., 1995. Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIA* 321, 585–592.
- Blakemore, L.C., Searle, P.L., Daly, B.K., 1987. *Methods for chemical analysis of soils New Zealand Soil Bureau, Scientific Report no. 80*. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt, New Zealand.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 1996. *The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. VCH Publishers, Weinheim, Germany.
- Dubus, I., Becquer, T., Bonzon, B., Calvet, R., 1998. Phosphorus sorption in two Geric Ferralsols of New Caledonia. *XVIe Congrès Mondial de Science du Sol*, Montpellier, France.
- Duwig, C., Becquer, T., Clothier, B.E., Vauclin, M., 1999. A simple dynamic method to estimate anion retention in an unsaturated soil. *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIA* 328, 759–764.
- Duwig, C., Becquer, T., Vogeler, I., Vauclin, M., Clothier, B., 2000. Water dynamics and nutrient leaching through a cropped Ferralsol in the Loyalty Islands (New Caledonia). *J. Environ. Qual.* 29, 1010–1019.
- FAO, 1994. *Directives pour la Description des Sols*. 3ème éd. FAO, Rome.
- FAO, 1998. *The world reference base for soil resources*. *World Soil Resources Report no. 84*. ISSS/AISS/IBG/ISRIC/FAO, Rome.
- Gillman, G.P., Sumpter, E.A., 1986. Surface charge characteristics and lime requirements of soil derived from basaltic, granitic, and metamorphic rocks in high-rainfall tropical Queensland. *Aust. J. Soil Res.* 24, 173–192.
- Herbillon, A.J., 1986. Chemical estimation of weatherable minerals present in the diagnostic horizons of low activity clay soils. In: Beinroth, F.H., Camargo, M.N., Eswaran, H. (Eds.), *Proceedings of the Eighth International Soil Classification Workshop: Classification, Characterization and Utilization of Oxisols, Part I: EMBRAPA, Rio de Janeiro, Brazil*, pp. 39–48.
- Holmgren, G.G.S., 1967. A rapid citrate–dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31, 210–211.
- Jeanroy, E., Rajot, J.L., Pillon, P., Herbillon, A.J., 1991. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. *Geoderma* 50, 79–94.
- Latham, M., 1980–1981. Les oxydisols dans quelques milieux insulaires du Pacifique sud: caractérisation, conditions de formation, fertilité, classification. *Cah. ORSTOM, Ser. Pedol.* XVIII 3–4, 305–316.
- Latham, M., Quantin, P., Aubert, G., 1978. *Etude des Sols de la Nouvelle-Calédonie*. ORSTOM, Paris.
- L'Huillier, L., Edighoffer, S., 1996. Extractability of nickel and its concentration in cultivated plants in Ni rich ultramafic soils of New Caledonia. *Plant Soil* 186, 255–264.
- L'Huillier, L., Dupont, S., Bonzon, B., Dubus, I., Becquer, T., Bourdon, E., 1998. Carence et fixation du phosphore dans les sols ferrallitiques ferritiques du sud de la Nouvelle-Calédonie. *XVIe Congrès Mondial de Science du Sol*, Montpellier, France.
- McKeague, J.J., Day, J.A., 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46, 13–22.
- Okamura, Y., Wada, K., 1983. Electric charge characteristics of horizons of Ando (B) and red-yellow B soils and weathered pumices. *J. Soil Sci.* 34, 287–295.
- Parfitt, R.L., 1980. Chemical properties of variable charge soils. In: Theng, B.K.G. (Ed.), *Soils*

- with variable charge. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt, New Zealand, pp. 167–194.
- Parfitt, R.L., 1992. Surface charge in some New Zealand soils measured at typical ionic strength. *Aust. J. Soil Res.* 30, 331–341.
- Proctor, J., Woodell, S.R.J., 1975. The ecology of serpentine soils. *Adv. Ecol. Res.* 9, 255–366.
- Rouiller, J., Souchier, B., Bruckert, S., Feller, C., Toutain, F., Védry, J.C., 1994. Méthodes d'analyses des sols. In: Bonneau, M., Souchier, B. (Eds.), *Pédologie: 2. Constituants et Propriétés du Sol*. Masson, Paris, pp. 619–652.
- Schnitzer, M., 1986. Binding of humic substances by soil mineral colloids. In: Huang, P.M., Schnitzer, M. (Eds.), *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*. SSSA, Madison, WI, USA, pp. 77–101, Special Publication No. 17.
- Schwertmann, U., Latham, M., 1986. Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols. *Geoderma* 39, 105–123.
- Tate, K.R., Theng, B.K.G., 1980. Organic matter and its interactions with inorganic soil constituents. In: Theng, B.K.G. (Ed.), *Soils with variable charge*. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt, New Zealand, pp. 225–249.
- Tercinier, G., 1971. Contribution à la connaissance des phénomènes de bauxitisation et d'allitisation. Les sols de karst d'atolls surélevés du Sud-Ouest Pacifique. *Cah. ORSTOM, Ser. Pedol.* IX 3, 307–334.
- Van Ranst, E.V., Shamshuddin, J., Baert, G., Dzwowa, P.K., 1998. Charge characteristics in relation to free iron and organic matter of soils from Bambouto, Westren Cameroon. *Eur. J. Soil Sci.* 49, 243–252.
- Wada, K., Okamura, Y., 1980. Electric charge characteristics of Ando A1 and buried A1 horizon soils. *J. Soil Sci.* 31, 307–314.
- Wada, S.-I., Wada, K., 1985. Charge characteristics and exchangeable cation status of Korean Ultisols and Alfisols and Thai Ultisols and Oxisols. *J. Soil Sci.* 36, 21–29.

## **Annexe II**

### **Caractérisation des phases porteuses de métaux**

---

**Becquer T., Quantin C., Rotté-Capet S.,  
Ghanbaja J., Mustin C. and Herbillon A.J., 2005.**

**Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia.**

**European Journal of Soil Science.**

(On line; DOI = 10.1111/j.1365-2389.2005.00730.x).





# Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia

T. BECQUER<sup>a</sup>, C. QUANTIN<sup>b</sup>, S. ROTTE-CAPET<sup>c</sup>, J. GHANBAJA<sup>d</sup>, C. MUSTIN<sup>c</sup> & A. J. HERBILLON<sup>c</sup>

<sup>a</sup>UMR 137 Biodiversité et Fonctionnement des Sols, IRD/Embrapa Cerrados, CP 7091, 71619-970 Brasília-DF, Brazil, <sup>b</sup>UMR IDES 8418, CNRS-Université Paris Sud XI, Bat. 504, 91405 Orsay Cedex, France, <sup>c</sup>Laboratoire des interactions micro-organismes-minéraux-matières organiques dans les sols (LiMos), UMR 7137 du CNRS, Université Henri Poincaré, Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy Cedex, France, <sup>d</sup>Service Commun de Microscopie Electronique à Transmission, Université Henri Poincaré, Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre lès Nancy Cedex, France, and <sup>e</sup>Unité des Sciences du Sol, Université Catholique de Louvain, Place Croix du Sud 2/10, 1348 Louvain la Neuve, Belgium

## Summary

One third of New Caledonia is occupied by soils deriving from ultrabasic rocks anomalously rich in trace metals such as Cr, Ni, Mn and Co. The location of the metals present in three samples from a toposequence of Ferralsols was studied by combining selective dissolutions (CaCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, hydroxylamine, dithionite–citrate–bicarbonate), examinations with a transmission electron microscope (TEM) equipped with an EDAX device, and X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The behaviour of the metals during dissolution was found to depend on both the type of metal and the location of the samples in the toposequence. In the lowland soil samples derived from transported materials, about 50% of total Mn and Co and a small fraction (< 1%) of total Ni were dissolved in the hydroxylamine reagent. By TEM, the manganese oxide minerals present in one of the lowland samples were found to have chemical compositions similar to those of lithiophorite–asbolane mixed layers identified previously in the subsurface horizons of the laterites capping the landscape where the toposequence occurs. Whatever the location of samples, goethite, i.e. the major constituent of these soils, was found to be the scavenger of the largest proportions of Ni and of about 40% of total Cr. However, this mineral was present as two distinct morphological facies, and each of them had a statistically different chemical composition. The small needle-shaped goethite, which was abundant in the lowland soils only, was richer in Ni and Si and poorer in Al than the larger acicular one. Our data show that the potential mobility of trace metals in these soils is likely to be controlled by the most soluble phases identified, i.e. the Co-rich Mn oxides and the Ni-rich needle-shaped goethites.

## Sources des métaux en traces dans les Ferralsols de Nouvelle-Calédonie

### Résumé

Un tiers du territoire de la Nouvelle-Calédonie est occupé par des sols dérivés de roches ultrabasiques anormalement riches en métaux en traces tels que Cr, Ni, Mn et Co. La localisation des métaux présents dans trois échantillons d'une toposéquence occupée par des Ferralsols a été étudiée en combinant des dissolutions dans différents réactifs (CaCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, hydroxylamine, DCB), des observations avec un microscope électronique à transmission (MET) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X et des examens par DRX et en spectroscopie IR. Le comportement des métaux dans les différents réactifs d'extraction dépend à la fois de la nature du métal et de la localisation des échantillons dans la toposéquence. Dans les deux échantillons des sols de plaine dérivés de matériaux transportés, environ 50% du Mn et du Co total et une faible fraction (< 1%) du Ni total sont solubilisés par le réactif hydroxylamine. Les oxydes de manganèse présents dans l'un d'entre eux possèdent une composition chimique similaire à celle des minéraux interstratifiés lithiophorite–asbolane identifiés auparavant dans les latérites surplombant le paysage où la toposéquence est installée. Quelle que soit la localisation des échantillons, la goethite, qui est le principal constituant de ces sols, a été identifiée comme la principale

phase vectrice du Ni et du Cr (environ 40% du Cr total). Toutefois, ce minéral est présent sous deux faciès distincts et chacun correspond à une composition chimique statistiquement différente: les goethites en forme d'aiguilles, abondantes uniquement dans les sols de plaine, étant plus riches en Ni et Si et plus pauvres en Al que les goethites de forme aciculaire. Nos données indiquent que la mobilité potentielle des métaux en traces dans ces sols est probablement contrôlée par les phases minérales les plus solubles mentionnées ci-dessus, à savoir les oxydes de Mn riches en Co et les goethites en forme d'aiguilles particulièrement riches en Ni.

## Introduction

The mobility of trace metals in soils is of major importance because some of them can poison biota. Where soils derive from ultramafic rocks, their anomalously large contents of toxic metals such as nickel (Ni), chromium (Cr) and cobalt (Co) can limit their fertility (Proctor & Woodell, 1975). However, in New Caledonia, the lack of land and the increasing demand for market garden produce has led to the use of these rather infertile soils. In such instances the availability of metals can also vary according to soil types and environments. For Ni, previous studies at a toposequence scale in New Caledonia (Becquer *et al.*, 1995; L'Huillier & Edighoffer, 1996) have shown that both DTPA-extractable Ni in the soil and the Ni contents of crops depended on the soil position in the landscape. In the same environment, little is known about Cr and Co because plants take up such small amounts (Jaffré, 1980). The mobility of Cr is generally assumed to be slight because this element would be associated mainly with chromite, i.e. a primary mineral very resistant to weathering. On the other hand, Co is also one of the 17 metals considered as very toxic and potentially available in soils (Novotny, 1995).

In all cases, the identification of metal-bearing phases is a primary step to understanding the fate of trace elements in the soil-plant system. In ferralitic materials derived from ultramafic rocks, secondary iron and manganese oxides are known to be the main scavengers of trace metals (see, for example, Nalovic & Quantin, 1972; Schwertmann & Latham, 1986; Trolard *et al.*, 1995). Nevertheless, the mineralogy and relative importance of these two families of scavengers can vary from place to place, and other metal-bearing secondary minerals (such as the Ni-rich secondary silicates found in the laterites of New Caledonia by Trescases, 1975) can also be present.

The purpose of the present study was to discover the location of several metals in soils from the sites previously studied by Becquer *et al.* (1995). We investigated the dissolution of Fe, Al, Mn, Si, Cr, Ni and Co in several reagents and attempted to relate their dissolution behaviour to their location in the mineral assemblage of these soils. Our findings have wider implications in the general field of metal uptake by plants.

## Materials and methods

### Soil environment and samples

The samples were collected in that part of New Caledonia where all soils derive from the lateritic weathering products of ultrabasic rocks (mainly peridotite). They come from a toposequence located in Ouénarou (166°44'E, 22°8'S) that was found in the lower part of a hilly landscape controlled by at least two different levels of ferricretes. The toposequence itself (Becquer *et al.*, 1995, 2001) consists of Geric Ferralsols (FAO, 1998) located either on the lowest part of the eroded backslope leading to the cuesta capped by the upper level of ferricretes or in the colluvial-alluvial plain made by the debris stripped from the whole landscape. These colluvial and alluvial Ferralsols thus exhibit several features testifying to the transported nature of their parent materials such as, for instance, textural discontinuities and the presence of lateritic gravels and stones.

Samples were taken from the subsurface (approximately at 40 cm depth) Bo horizons (Table 1) belonging to three profiles occupying distinct positions in the toposequence. The first sample (labelled OUE 14) came from a sedentary profile located on a backslope. Sample OUE 34 was from the first Bo horizon of a profile developed in the colluvial materials occupying the footslope position. Sample OUE 43 was the 2Bog horizon of an occasionally waterlogged profile located

**Table 1** Total analysis of the samples

Origin of samples	Sample name	Sampling depth /cm	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Total
/g kg <sup>-1</sup>																
Backslope	OUE 14	38–57	147	107	91	572	3	8	9	35	1	BDL	32	BDL	3	958
Colluvial	OUE 34	40–51	145	159	81	521	2	8	11	35	1	2	47	BDL	2	963
Alluvio-colluvial	OUE 43	26–39	151	86	103	591	3	9	10	38	1	3	28	1	3	974

LOI, loss on ignition. BDL, below detection limit.

on the lowest terrace of the alluvial plain. In spite of the occurrence of millimetric, soft and black mottles, that profile had not, however, a sufficiently expressed gleyic colour pattern to be recognized as a Gleysol. Before analysis, the samples were air-dried and sieved to pass 2 mm.

#### *XRD and IR spectroscopy*

The mineralogical composition of the soils was determined by X-ray diffraction (XRD) on powder samples using a Bruker D8 diffractometer equipped with a cobalt anode. Diffraction patterns of the samples were also obtained after deferrification treatment with dithionite–citrate–bicarbonate (DCB) according to Holmgren (1967).

Infrared (IR) spectroscopy was performed similarly on the three samples before and after deferrification with DCB. Transmission IR spectra were recorded on a Fourier transform infrared spectrometer (Bruker Vector 22) equipped with an uncooled DTGS detector. Samples, consisting of pellets (1 mg soil per 200 mg KBr), were scanned 30 times each throughout the range of 4000 and 400  $\text{cm}^{-1}$ . Spectra are reported in absorbance units which correspond to the decimal logarithm of the ratio transmission KBr:transmission sample. The influence of atmospheric water and carbon dioxide was always corrected for.

#### *Chemical analysis*

Non-specifically adsorbed and surface-associated (non-specifically + specifically adsorbed) metal cations were extracted with  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , respectively. We expected Cu(II) to mobilize the metals sorbed because the adsorption edge of this metal (i.e. the pH at which sorption begins) is less than those of other divalent metal cations (Barrow, 1987). The sorbed metals were extracted by shaking 1 g of soil with 25 ml of either 1 M  $\text{CaCl}_2$  or 0.1 M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  for 1 hour at 20°C.

The hydroxylamine hydrochloride procedure of Chao (1972) was used to extract Mn oxide. One gram of soil was agitated with 25 ml of 0.1 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (pH 2) for 30 minutes at 20°C, and then centrifuged at 48 000 *g*.

Iron oxides were dissolved using a modification of the DCB deferrification method of Holmgren (1967). Samples of crushed soil (125 mg each) were placed in centrifuge tubes with 350 mg of dithionite and 35 ml of CB solution at 20°C for various times (0.75, 1.5, 3, 6, 12; 24, 48, 96, 192, 384 and 772 hours). The samples were mixed continuously in an end-over-end shaker for 0.75–96 hours, whereas they were shaken daily by hand for the times from 192 to 772 hours. Thereafter, the samples were centrifuged at 48 000 *g* for 20 minutes, and the supernatants were kept for analyses.

All the solutions collected were analysed for Fe, Al, Si, Cr, Mn, Ni and Co by ICP–AES (Jobin Yvon 238).

Total elements in samples were measured by ICP–AES (major elements: Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti) and ICP–MS (Co, Cr, Ni) after  $\text{LiBO}_2$  fusion and dissolution by  $\text{HNO}_3$  (2%).

#### *TEM observations and EDXS analysis*

Finely powdered soil samples were suspended in ethanol whilst ultrasonicated (frequency 42 kHz, power 52.9 W). A drop of suspension was then evaporated on a carbon-coated copper grid, and the preparation was observed with a transmission electron microscope (TEM; Philips CM 20) at an accelerating voltage of 200 kV. X-ray energy dispersive analysis (EDXS) of selected particles was carried out using an EDAX spectrometer mounted on a Philips CM 20 TEM, using an ultrathin window and a Si/Li detector. The diameter of the electron beam was 10 nm.

## Results

#### *Total elements*

Table 1 lists the results of the total chemical analyses. In all samples, iron is the major element (520–590  $\text{g kg}^{-1}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) followed by silicon (90–190  $\text{g kg}^{-1}$   $\text{SiO}_2$ ), aluminium (80–100  $\text{g kg}^{-1}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and magnesium (30–50  $\text{g kg}^{-1}$   $\text{MgO}$ ). Trace metals consist of chromium (35–38  $\text{g kg}^{-1}$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), followed by nickel (9–11  $\text{g kg}^{-1}$   $\text{NiO}$ ), manganese (8–9  $\text{g kg}^{-1}$   $\text{MnO}_2$ ) and cobalt (1  $\text{g kg}^{-1}$   $\text{CoO}$ ). Table 1 thus shows that the samples do not differ much in their contents of trace metals.

#### *XRD and IR identification of minerals present in the raw and DCB-treated samples*

Figure 1 shows the powder X-ray patterns obtained from the raw samples (Figure 1a) as well as from the residues of the same samples after DCB treatment to remove their iron and manganese oxides (Figure 1b).

In Figure 1(a), each pattern exhibits five XRD peaks that can be assigned to goethite. However, neither the 110 nor the 111 reflection of goethite occurs at the  $2\theta$  position expected for a pure, non-substituted goethite. By taking the 101 reflection of quartz as an internal standard and applying the formula  $1/c^2 = 1/d^2_{111} - 1/d^2_{110}$  (Schultze, 1984), the position of these two reflections allows us to calculate the goethite unit cell edge length *c* values reported in Table 4. When compared with the unit cell *c* parameter of a pure goethite ( $c = 0.3021$  nm), these values indicate that, in each sample, the goethites contain foreign, structural cations reducing the volume of their unit cells.

Figure 1(b) allows us to identify the several mineral phases accompanying goethite in the raw samples rather better than Figure 1(a). Among them, talc, gibbsite and quartz are found

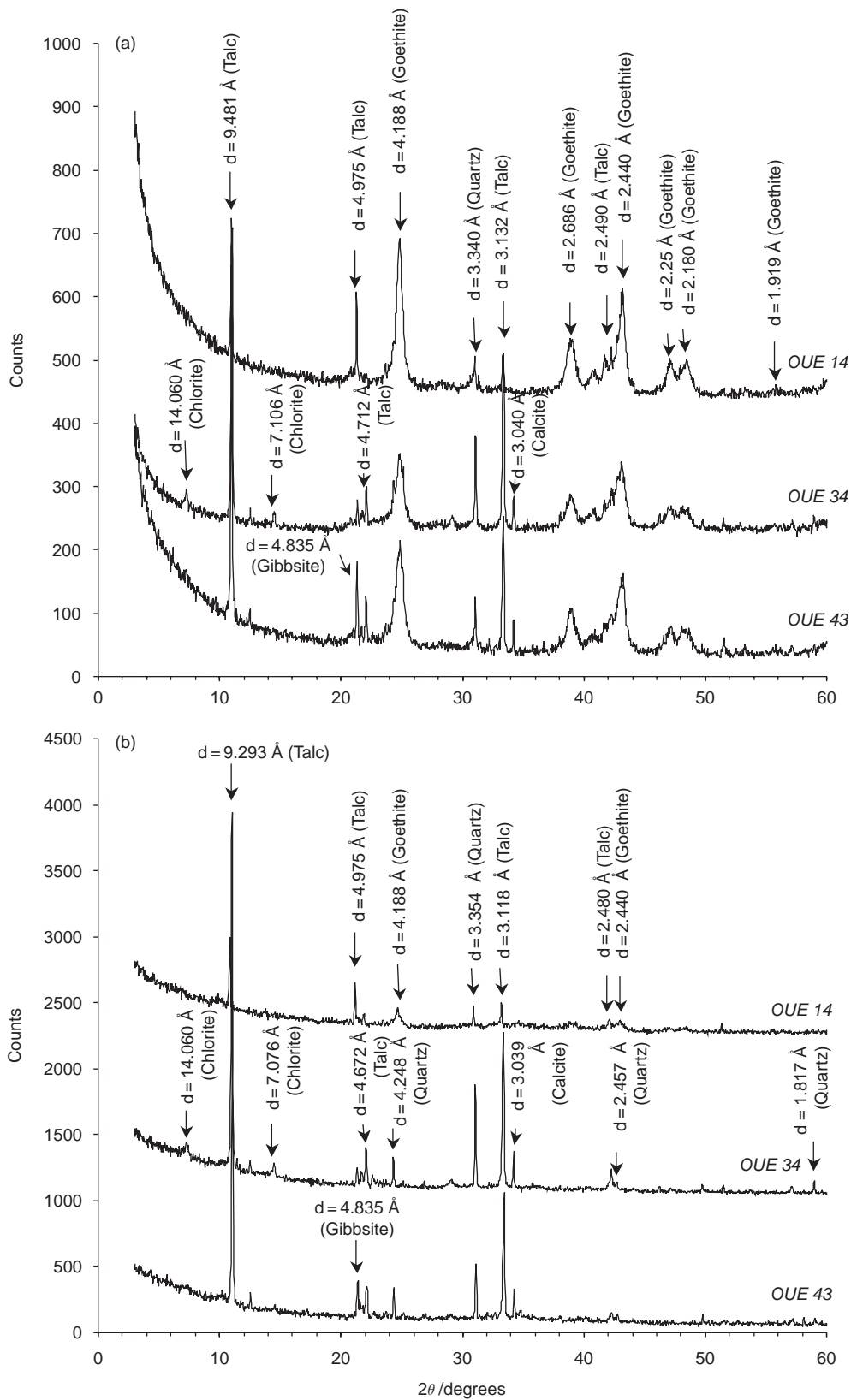
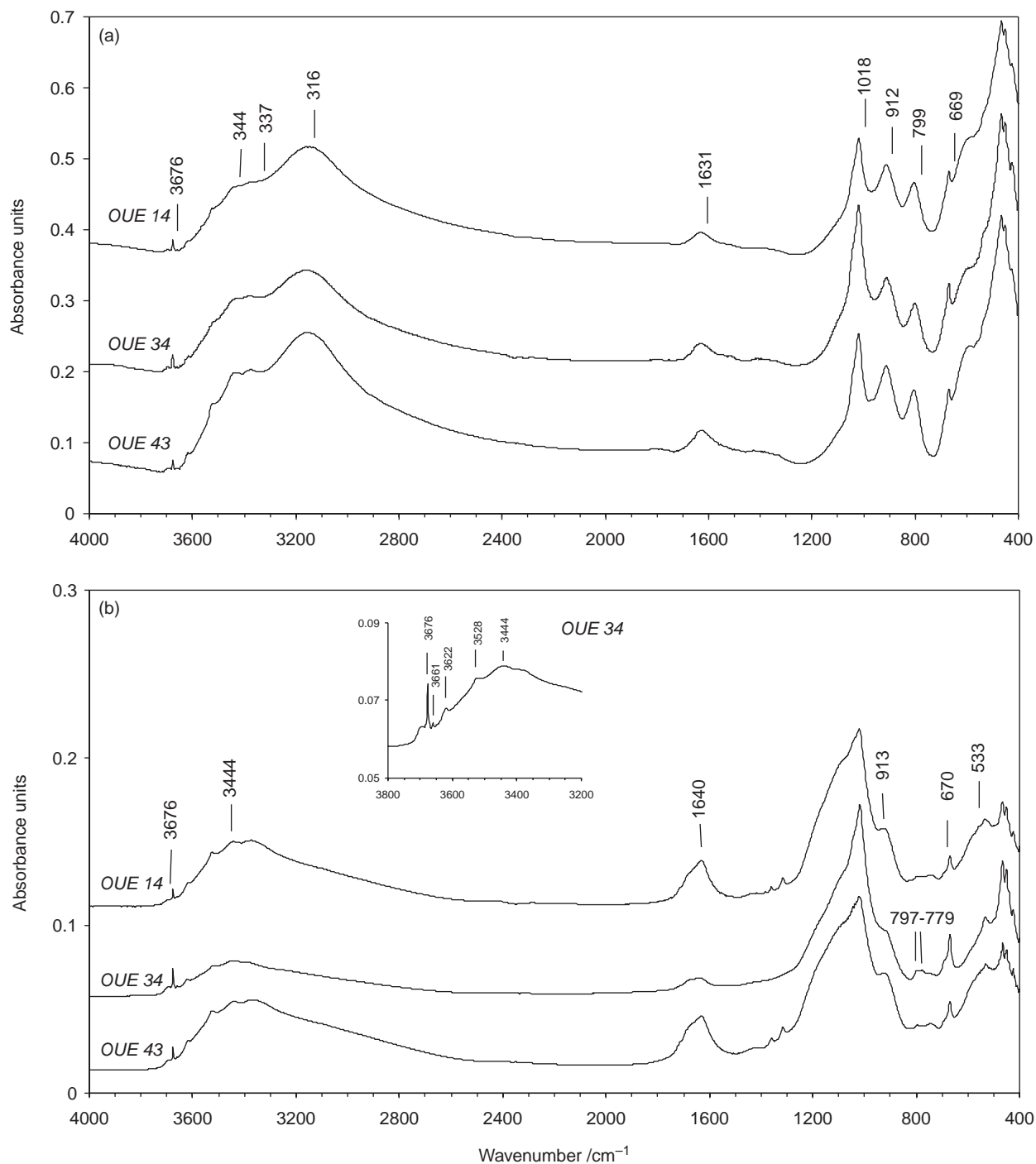


Figure 1 X-ray diffraction patterns of (a) raw and (b) DCB-treated samples.

in each sample. The patterns of the OUE 34 and OUE 43 residues also show XRD reflections indicating the presence of small amounts of chlorite, amphibole and calcite.

Figure 2 presents the IR spectra recorded on the same samples. In Figure 2(a) (raw samples), the presence of goethite

is confirmed by the occurrence of a broad  $\text{OH}^-$  stretching vibration at about  $3160\text{ cm}^{-1}$  and that of the two  $\text{OH}^-$  bending vibrations located at  $911$  and  $799\text{ cm}^{-1}$ . However, these in-plane and out-of-plane bending  $\text{OH}^-$  bands do not occur at the frequencies expected for a pure goethite (Cornell &



**Figure 2** IR spectra of (a) raw and (b) DCB-treated samples. Figure 2(a) also shows an enlargement of the high frequency region of the DCB-treated OUE 34 sample spectrum.

Schwertmann, 1996). This observation is thus in line with the small values of the unit cell edge length  $c$  values of goethites reported in Table 4.

Similarly, Figure 2(b) (DCB-treated samples) confirms the identifications made previously by XRD; the IR spectra show the OH<sup>-</sup> stretching vibration of talc (at 3676 cm<sup>-1</sup>), the four OH<sup>-</sup> stretching vibrations of gibbsite (between 3618 and 3370 cm<sup>-1</sup>), and the characteristic doublet of quartz at 798 and 735 cm<sup>-1</sup>.

In Figure 2(b), the high frequency region of the OUE 34 spectrum differs slightly from those of the two other samples. As seen in the enlargement, this spectrum shows, beside the intense OH<sup>-</sup> stretching vibrations at 3676 cm<sup>-1</sup> due to Mg talcs, a small but nevertheless distinct band at 3661 cm<sup>-1</sup> due to OH<sup>-</sup> stretching vibrations occurring in a NiMgMg octahedral environment (Wilkins & Ito, 1967). That small additional band is thus to be taken as an indication that in the sole OUE 34 sample, talcs are very slightly Ni-substituted (5% maximum when expressed as a Ni:Ni + Mg atomic ratio). As we will see later, however, the extent of this particular Ni sink is so small that it can virtually be ignored.

Figures 1 and 2 also provide evidence that the 2:1 phyllosilicates present in the samples are talcs and not kerolites (i.e. those talc-like, hydrated, secondary clay minerals often found in the weathering profiles of ultrabasic rocks). In agreement with Brindley *et al.* (1977) and Gérard & Herbillon (1983), both the positions and sharpnesses of the XRD 001 reflections and IR OH<sup>-</sup> stretching bands observed in Figures 1 and 2, respectively, clearly point to the identification of talc.

### Chemical extractions

*CaCl<sub>2</sub> and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> extracts.* The solutions of CaCl<sub>2</sub> and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> extracted only small proportions of the elements (Table 2). Less than 0.1% of total Fe, Al, Cr and Si were found in the CaCl<sub>2</sub> extracts. The percentages were somewhat more for Mn (1.2%), Co (0.3%) and Ni (0.1%). These correspond to 1.08, 0.03 and 0.17 mmol kg<sup>-1</sup> of soil for Mn, Co and Ni, respectively, while exchangeable Ca<sup>2+</sup> is less than

1 mmol kg<sup>-1</sup> (Becquer *et al.*, 2001). Copper nitrate solution was slightly more effective than CaCl<sub>2</sub> for the extraction; amounts extracted were: Mn 2.42, Co 0.22, Ni 0.35 and Al 4.32 mmol kg<sup>-1</sup> of soil. There are noticeable differences between samples: the amounts of metal extracted were very small in the backslope sample OUE 14 and larger in the colluvio-alluvial samples OUE 34 and OUE 43.

*Hydroxylamine extracts.* The hydroxylamine hydrochloride reagent dissolved large amounts of Mn and Co (Table 2). The proportions of total metals extracted varied from 40 to 53% for sample OUE 34 and sample OUE 43 and were only 17–18% for sample OUE 14. The incomplete Mn dissolutions observed were, however, not due to the lack of the hydroxylamine hydrochloride reagent (Neaman *et al.*, 2004); in view of the small total MnO<sub>2</sub> contents of our samples (less than 10 g kg<sup>-1</sup>, see Table 1), the procedure utilized (1 g of soil in 25 ml of 0.1 M NH<sub>2</sub>OH.HCl) guaranteed the presence of a large excess of the reducing reagent. Less than 1% of the total contents of Fe, Al, Cr and Ni were extracted. However, markedly more Ni was extracted when there were large concentrations of Mn and Co in the extracts. Similarly, concentrations of Fe and Al were somewhat larger, whereas that of Cr was less when the percentage of Mn and Co extracted by hydroxylamine hydrochloride increased.

*DCB extracts.* Figure 3(a) shows the evolution of the fractions of total iron (Fe<sub>d</sub>/Fe<sub>t</sub>) extracted when the DCB treatments are applied for various lengths of time. As already noticed (Becquer *et al.*, 2001), the goethites of these samples are rather resistant to a reducing treatment using dithionite so that, at room temperature, it took several days to remove the largest part of them. In the present study, the fractions Fe<sub>d</sub>/Fe<sub>t</sub> increase progressively with the duration of the DCB treatment and reach more than 90% after 772 hours (Figure 3a). As iron is dissolved, so are other metals (Figure 3). However, the fractions (M<sub>d</sub>/M<sub>t</sub>) of total metals solubilized varied from sample to sample as well as from one metal to another. After

**Table 2** Metal release in different reagents (percentage of the total content in parentheses)

	CaCl <sub>2</sub>			Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			NH <sub>2</sub> OH.HCl		
	OUE 14	OUE 34	OUE 43	OUE 14	OUE 34	OUE 43	OUE 14	OUE 34	OUE 43
	/mg kg <sup>-1</sup> (%)			/mg kg <sup>-1</sup> (%)			/mg kg <sup>-1</sup> (%)		
Mn	17.5 (0.35)	59.5 (1.22)	46.5 (0.82)	34.9 (0.69)	133.0 (2.73)	133.0 (2.35)	840.0 (16.69)	2230.0 (45.71)	2990.0 (52.89)
Co	0.5 (0.05)	2.5 (0.25)	2.0 (0.19)	3.6 (0.37)	12.7 (1.27)	13.0 (1.23)	174.3 (18.13)	405.0 (40.46)	490.0 (46.31)
Fe	36.5 (0.01)	0.0 (0.00)	0.0 (0.00)	15.0 (0.00)	51.3 (0.01)	44.6 (0.01)	752.5 (0.19)	1897.5 (0.52)	2187.5 (0.53)
Al	0.0 (0.00)	0.0 (0.00)	0.0 (0.00)	116.7 (0.24)	76.4 (0.18)	71.1 (0.13)	248.0 (0.52)	265.0 (0.62)	350.0 (0.64)
Cr	3.5 (0.01)	5.0 (0.02)	1.5 (0.01)	1.1 (0.00)	0.5 (0.00)	0.1 (0.00)	70.5 (0.29)	37.3 (0.15)	23.7 (0.09)
Ni	0.5 (0.01)	10.0 (0.11)	5.0 (0.07)	0.0 (0.00)	20.6 (0.23)	13.3 (0.18)	4.0 (0.05)	88.5 (1.00)	74.8 (1.00)
Si	0.0 (0.00)	15.0 (0.09)	3.5 (0.04)	7.2 (0.07)	61.0 (0.38)	35.9 (0.42)	17.7 (0.17)	117.5 (0.74)	74.0 (0.86)



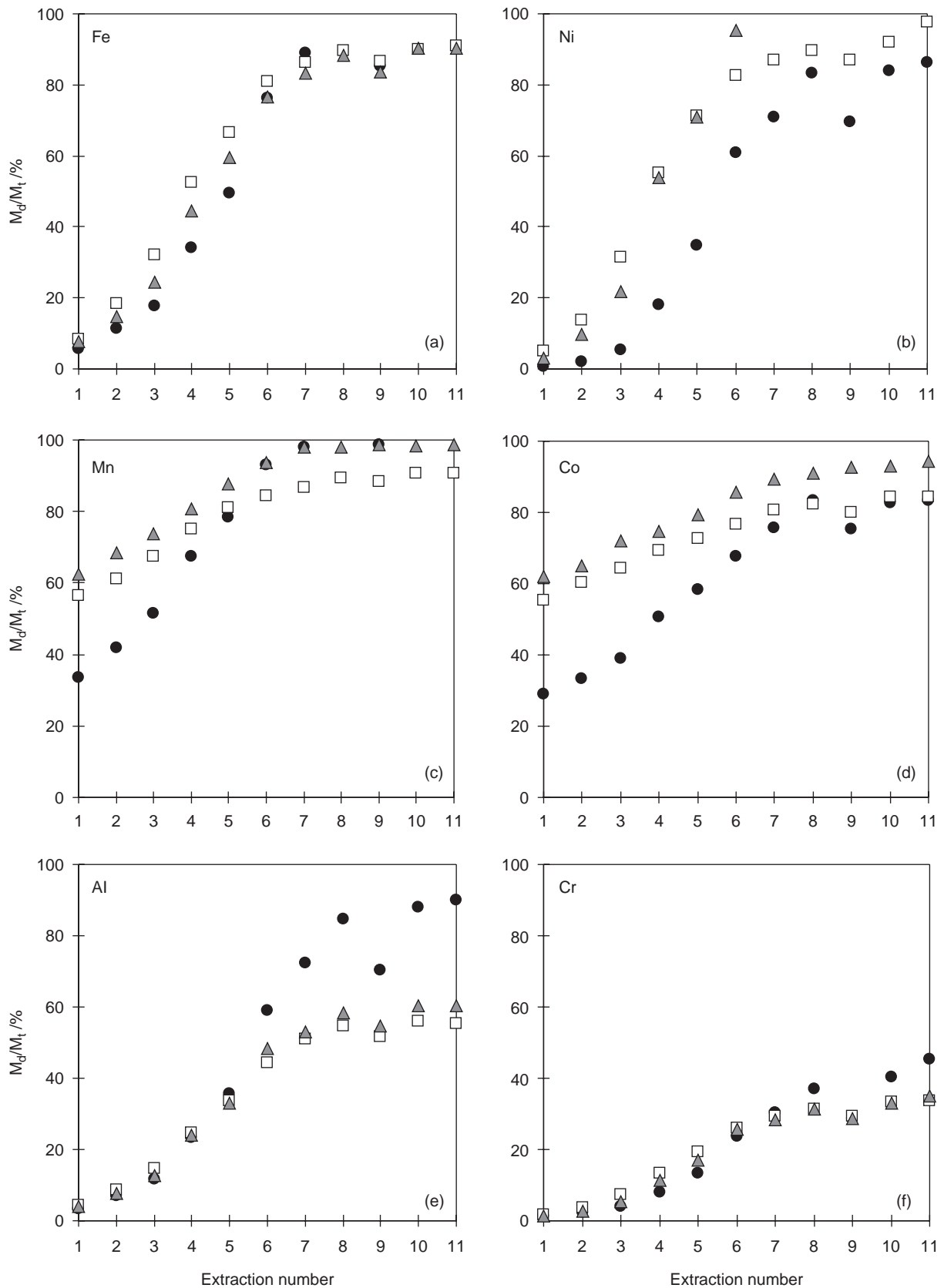


Figure 3 Percentage of metal element dissolution against the extraction number during DCB extraction (●, OUE 14; □, OUE 34; ▲, OUE 43).

772 hours of contact, the iron oxide removal is accompanied by the dissolution of large fractions of Ni, Mn and Co (80% and more) and by smaller fractions of Al and Cr (about 55–80 and 34–45%, respectively) (Figure 3).

Figure 4 shows how each metal is affected by the dissolution of iron in DCB. In these graphs, the fractions ( $M_d/M_{772}$ ) of the amount of metals extracted with DCB for each extraction time with respect to the amount of the same metal extracted after 772 hours is plotted against the same fractions ( $Fe_d/Fe_{772}$ ) for Fe. Thus, the particular shape of each plot can indicate how each metal is associated with iron oxides (Singh & Gilkes, 1992).

Large  $M_d/M_{772}$  fractions of Mn and Co accompanying the first step of Fe extraction indicate that DCB dissolves Mn oxides more easily than Fe oxides and suggest that Co-bearing Mn oxides are present in these samples. For both metals, the graphs (Figure 4a,b) for the samples OUE 34 and OUE 43 are similarly more convex than for sample OUE 14. This agrees with the data in Table 2 showing that the hydroxylamine reagent also dissolves larger fractions of total Mn and Co in the colluvio-alluvial samples OUE 34 and OUE 43. The shapes of the graphs of both Cr and Al (Figure 4c,d) are concave for all samples. Similar concave plots have already been reported by Jeanroy *et al.* (1991) and Trolard *et al.* (1995) who took them as an indication that Cr- and Al-rich goethites are more resistant to reductive dissolution in DCB than pure or less-substituted goethites. Bousserhine *et al.* (1999) also reported that Al-goethites withstand bacterial reduction better than Al-free goethites.

The graphs of Ni (Figure 4e) follow the 1:1 line very closely, indicating almost congruent dissolution. This suggests that goethite is the most important sink of Ni in our samples.

#### TEM observations and EDXS analysis

Representative particles as free as possible from contamination by other components were selected and analysed for their elemental composition. Observations by TEM and EDXS analysis showed the occurrence of two morphological types of iron oxides (Figure 5a,b): acicular particles (100 nm × 20 nm) and needle-shaped particles (400 nm × < 10 nm). Both were identified as goethite by their electron diffraction patterns (Figure 5c,d). The first type was dominant in the backslope sample (OUE 14), whilst the second type was frequent in the colluvio-alluvial samples (OUE 34 and OUE 43). The analysis of variance performed on their chemical composition shows significant differences between the two particle types for Al, Si and Ni. The Si and Ni contents are significantly larger and the Al content significantly smaller in the needle-shaped goethites than in the acicular ones (Table 3).

In the sample OUE 43, which was the only one where small, black mottles were visible to the naked eye, TEM observations reveal the presence of Mn oxides, organized as 'screwed paper' (Figure 6a). EDXS analysis shows that these minerals are

mainly made of Mn, Co and Al with an average of 4 mole % of NiO (Table 3). Their electron diffraction pattern (Figure 6b) gives several rings indicating a crystalline structure, but it could not be related to any known Mn oxide. These Mn oxides could thus not be precisely identified.

Silicates were also analysed by EDXS. They are mainly present in the colluvio-alluvial samples. All the particles observed have the same morphology, i.e. large plates. However, their compositions are variable (Table 3): the most abundant have 60–65% (atomic) of MgO and 30–35% of SiO<sub>2</sub>; the less abundant have 45–50% of both MgO and SiO<sub>2</sub>. The first type is close to the composition of serpentine, although this mineral was not found by XRD (Figure 1), and the second to that of talc. The Ni, Mn and Co contents of these particles are close to or less than the detection limit of EDXS (0.2 mole %). We examined all the samples carefully and all types of particles detected were analysed by EDXS, but we were unable to detect the presence of Ni-rich silicates in any of these samples.

Chromite was also present in all samples. It occurred as etched, dark particles of silt size and, as such, this mineral was more frequently observed in the coarse fractions of our samples than in the original clayey raw samples (Becquer *et al.*, 2003).

## Discussion

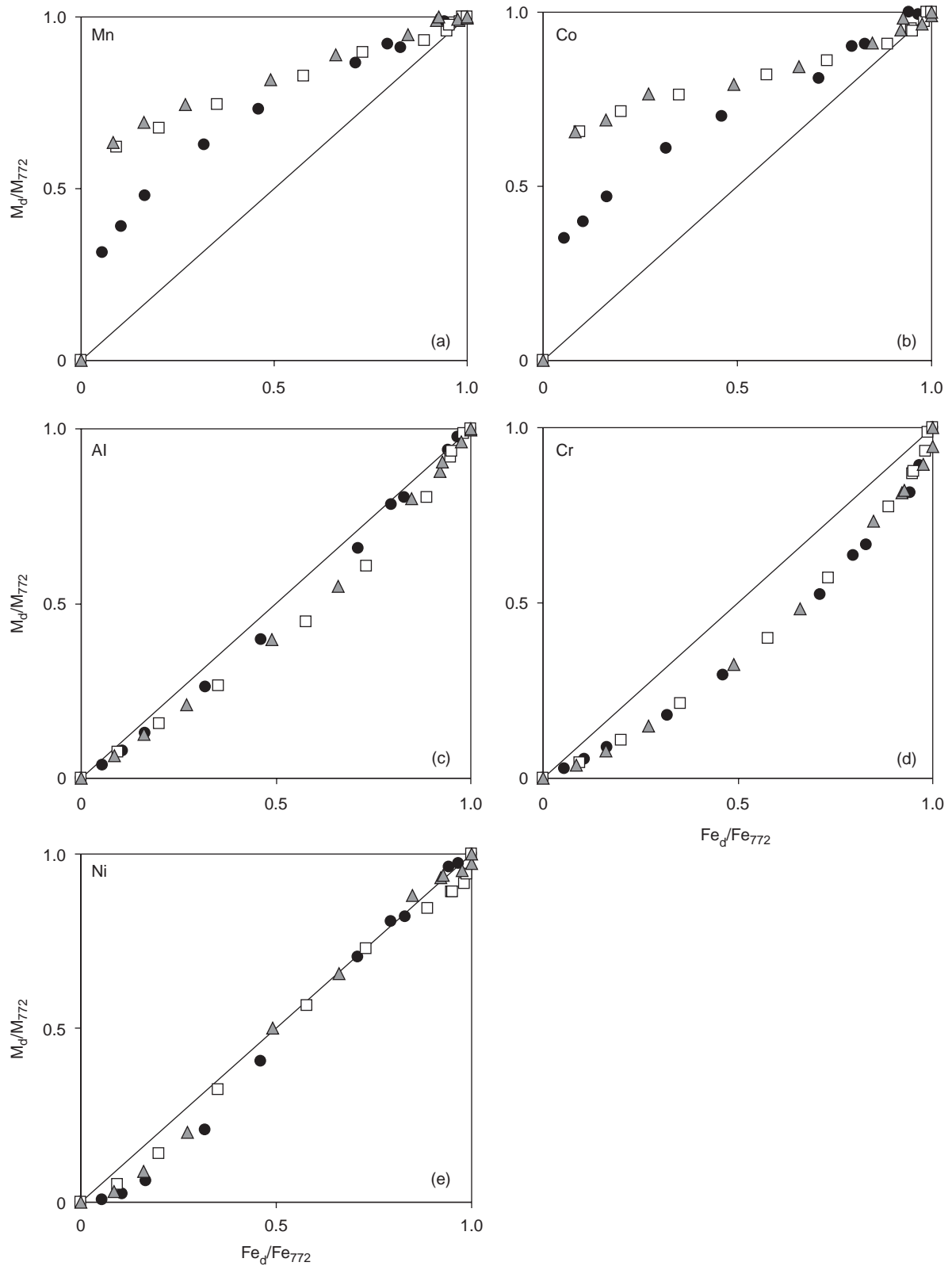
### Characterization of the metal-bearing minerals

All chemical data presented show that, despite their similar trace metal contents (Table 1), our samples differ in their capacity for releasing these metals in different reagents. At a minor level, this is due to the fact that the amounts of metals sorbed at the surface of the sedentary OUE 14 sample are smaller than the amounts sorbed by the alluvio-colluvial samples (Table 2). For the larger part, however, this differential behaviour is to be related to the mineralogy of the samples.

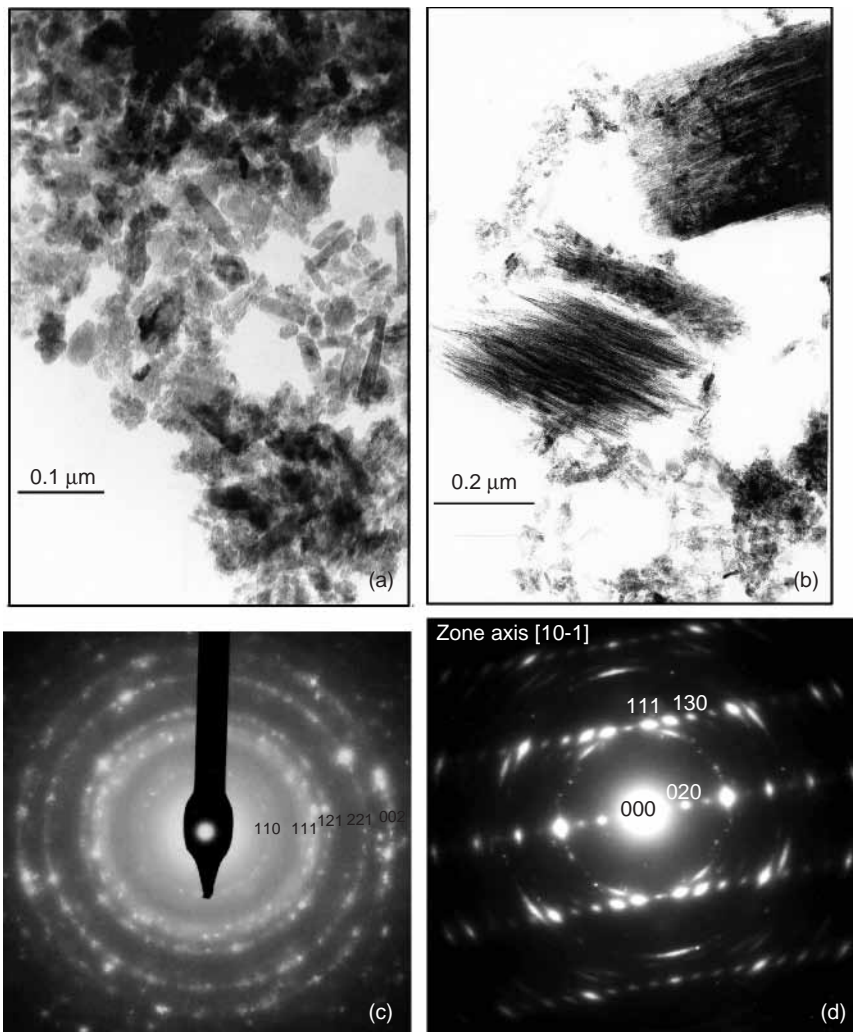
*Goethite.* When the results of the final DCB extractions (Figure 3) are compared with the total iron contents (Table 1) and the XRD patterns (Figure 1a) of the samples, it is clear that goethite is in all cases the dominant mineral. As shown in Table 4, however, these goethites have slightly different unit cell edge length *c* values, and Figure 4 suggests that Al, Cr, Ni and to a lesser extent Mn and Co are all possible candidates to be the non-iron metals substituting for Fe in their structure.

Keeping in mind that natural goethites might occur as ternary or even perhaps as quaternary solid solutions whose crystallographic parameters are not precisely known (Cornell & Schwertmann, 1996), it is clear that the unit cell edge length *c* values of Table 4 do not lend themselves to a direct interpretation of the chemical composition of our goethites. Therefore in Table 4 we have compared the extent of Al substitution deduced from our crystallographic data





**Figure 4** Release of Mn, Co, Al, Cr and Ni versus Fe during dissolution in the DCB extractions.  $M_d$  and  $Fe_d$  correspond to the amount of metals and Fe solubilized at each step of the extraction, whereas  $M_{772}$  and  $Fe_{772}$  are the amount of metals and Fe solubilized at the end of the extraction (●, OUE 14; □, OUE 34; ▲, OUE 43; —, 1:1 line).



**Figure 5** TEM observations (a, b) and selected area electron diffraction (SEAD) patterns (c, d) of the acicular (a, c) and needle-shaped (b, d) goethites. For the acicular goethite the SEAD is presented as a ring pattern because the particles are oriented in all directions; needle-shaped goethites are oriented along the zone axis [10-1].

(Al/Al + Fe<sub>DRX</sub>) with the extent of Al, Cr and Ni substitutions assessed from the results of the final DCB extractions (Al/Al + Fe<sub>DCB</sub>, Cr/Cr + Fe<sub>DCB</sub>, Ni/Ni + Fe<sub>DCB</sub>). The reasonable agreement between the two sets of Al-substitution values found, as well as the small levels of Cr and Ni substitutions assessed, indicate that Al is in all cases the major (but not the sole) cation substituting for Fe in the structure of our goethites. On the other hand, in the different binary solid goethitic solutions examined by Cornell & Schwertmann (1996, p. 45), Al reduces the unit cell edge length *c* values of synthetic goethites more than any other non-iron metal.

So far, the chemical compositions of goethites have been examined globally, i.e. without taking into account that they occur in two different habits showing distinct compositions for Al, Ni and Si especially (Table 3). Microcrystalline fibrous, needle-like goethites similar to those illustrated in Figure 5 have already been reported to occur in soils (Cornell & Schwertmann, 1996, and references therein). Amongst these reports, Fordham *et al.* (1984) also noted that they could be Si rich. In our samples, these Si-rich goethites also contain

significantly more Ni than the larger acicular ones. This observation is reminiscent of the findings of Gerth *et al.* (1993) regarding the catalytic role played by adsorbed silica in favouring the introduction of Ni into the structure of goethite. As adsorbed silica can retard the crystal growth of goethite (Cornell & Schwertmann, 1996) and favour the incorporation of Ni (Gerth *et al.*, 1993), it seems reasonable to consider the needle-like goethites found in our samples as a Ni sink distinct from that due to the acicular, Ni-poorer goethites. Keeping also in mind that the former are more abundant in the alluvio-colluvial samples than in the sedentary soil, this would in turn mean that the Ni pool associated with the needle-like goethites is similarly more important in the two lowland samples than in the backslope OUE 14 one. As it happens, Figure 3 supports this suggestion. During the DCB treatments, both iron and nickel dissolve more rapidly in samples containing the largest amounts of microcrystalline Ni-enriched goethites.

*Mn oxides.* The amounts of MnO<sub>2</sub> in our samples (Table 1) are much too small to permit the XRD identification of Mn

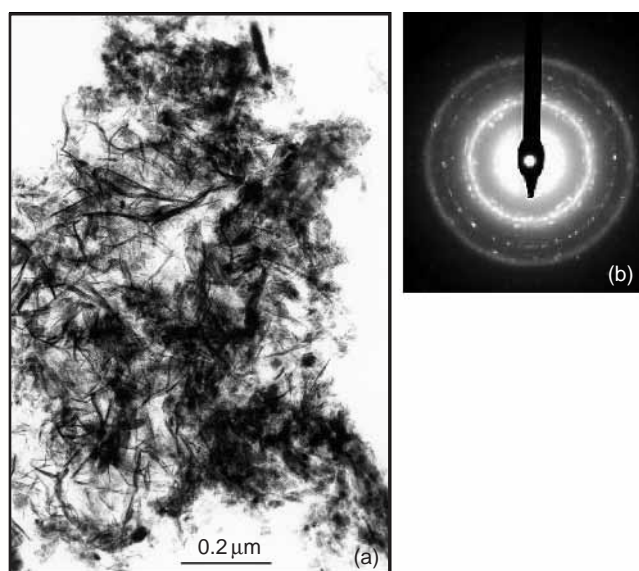
**Table 3** Mean contents of acicular (A), needle-shaped (B) Fe oxide, Mn oxide and talc particles (mean  $\pm$  standard error)

Mineral	Sample	Type	$n^a$	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	MgO
				/mole %							
Goethite	OUE 14	A	7	4.2 $\pm$ 1.2	15.9 $\pm$ 1.9	71.6 $\pm$ 3.8	2.4 $\pm$ 0.7	1.9 $\pm$ 0.7	2.6 $\pm$ 0.9		1.4 $\pm$ 0.5
		B	7	6.5 $\pm$ 1.7	12.0 $\pm$ 2.0	71.7 $\pm$ 3.0	2.0 $\pm$ 1.1	4.1 $\pm$ 1.2	1.8 $\pm$ 0.4		1.9 $\pm$ 0.8
	OUE 34	A	8	5.9 $\pm$ 1.2	11.3 $\pm$ 2.7	74.7 $\pm$ 2.9	2.1 $\pm$ 0.8	2.1 $\pm$ 0.4	2.4 $\pm$ 0.4		1.7 $\pm$ 0.5
		B	6	10.1 $\pm$ 1.0	6.2 $\pm$ 1.7	75.0 $\pm$ 2.2	1.1 $\pm$ 0.3	4.2 $\pm$ 1.0	1.5 $\pm$ 0.5		1.9 $\pm$ 0.5
	OUE 43	A	10	6.6 $\pm$ 1.8	11.0 $\pm$ 3.2	75.5 $\pm$ 1.8		3.2 $\pm$ 1.8	2.3 $\pm$ 0.7		1.5 $\pm$ 0.2
		B	3	8.9 $\pm$ 1.8	7.8 $\pm$ 3.9	75.9 $\pm$ 5.7	5.1	4.4 $\pm$ 0.9	2.6 $\pm$ 1.8		1.4 $\pm$ 0.5
Mn oxide	OUE 43	Particle 1		3.0	16.1	3.9	48.8	5.7		22.5	
		Particle 2		16.4	16.7	7.3	46.9	2.8		9.8	
		Particle 3		28.3	9.2	8.0	43.4	1.9		9.3	
Silicates	OUE 34	I	2	34.8	1.0	1.9	0.3	0.3	0.2		61.7
		II	1	49.7	0.9	2.0	0.3	0.2	0.2		46.6
	OUE 43	I	7	30.8 $\pm$ 6.7	1.4 $\pm$ 1.9	0.5 $\pm$ 0.1			0.5		67.3 $\pm$ 5.0
		II	3	45.1 $\pm$ 2.1	0.9 $\pm$ 0.3	0.5 $\pm$ 0.2					53.5 $\pm$ 2.5

<sup>a</sup>Number of particles analysed.

oxides. Thus, the first evidence of their presence is indirect and based on the data reported in Table 2 and Figure 4. They indicate that (i) more hydroxylamine-soluble Mn is present in the alluvio-colluvial samples than in the OUE 14 one, and (ii) the extraction of Mn by DCB is paralleled by that of Co. It is well known that soil Mn oxides are frequently the major sink of Co (see, for example, the review by McKenzie, 1989).

In one sample (OUE 43), TEM coupled with EDX provides direct evidence of the occurrence of Mn oxides (Figure 6 and



**Figure 6** TEM observations (a) and electron diffraction patterns (b) of the Mn oxides. The SEAD is presented as a ring pattern because the particles are oriented in all directions.

Table 3). However, the particles examined are peculiar from three different points of view: their unusual habit recalling the morphology of the Ni–Co asbolanes found by Chukrov *et al.* (1983) in laterites of Cuba, their puzzling electron diffraction pattern, and a chemical composition in which Al is clearly associated with Mn. To account for this combination of properties, the paper by Manceau *et al.* (1987) is specially relevant. Examining a large collection of Mn oxides collected in the subsurface horizons of laterites of New Caledonia (i.e. in horizons that are one of the sources of the materials in which our alluvio-colluvial soils developed), these authors have shown that the variable chemical composition of these so called ‘Ni–Co asbolanes’ was due to their peculiar structure. Indeed, these Mn oxides are made by the irregular stacking of octahedral sheets built on either Mn and Co (as in other Mn oxides) or Al and Ni cations (as in the gibbsitic sheet of some lithiophorites). As the amounts of each octahedral sheet type can vary from one crystal to the other, this type of irregular interstratification accounts not only for the variable composition of the Mn oxides reported in Table 3 but also for the poor diagnostic characteristics of their electron diffraction pattern. Thus, in our alluvial sample and possibly also in the colluvial one, the Mn oxides found resemble those irregularly interstratified minerals called lithiophorite–asbolane by Manceau *et al.* (1987). There, they are the major sink of Co but their small amounts (see the MnO<sub>2</sub> contents of Table 1) make them only a minor sink of Ni.

*Chromite.* In our samples, as in other soils derived from ultramafic rocks (Gasser *et al.*, 1995), chromite (a Cr(III)–Fe(II) spinel) is an inherited primary mineral. As shown by Trescases (1975) in the laterites of New Caledonia, chromite is,

**Table 4** Unit cell edge length, *c*, of goethite compared with the extent of Al, Ni and Cr substitutions

Sample	Unit cell edge length, <i>c</i> /nm	Al/Al + Fe <sub>DRX</sub> <sup>a</sup>	Al/Al + Fe <sub>DCB</sub> <sup>b</sup>	Cr/Cr + Fe <sub>DCB</sub> <sup>b</sup>	Ni/Ni + Fe <sub>DCB</sub> <sup>b</sup>
OUE 14	0.2996	0.14	0.17	0.03	0.01
OUE 34	0.3000	0.13	0.13	0.03	0.02
OUE 43	0.3005	0.10	0.15	0.03	0.02

<sup>a</sup>Assuming  $c = 0.3026 \text{ nm} - 0.0207 (\text{Al/Al} + \text{Fe})$  (Schwertmann & Carlson, 1994).

<sup>b</sup>Assessed from the results of the final DCB extractions (Figure 3).

however, not a completely unweatherable primary mineral. It can undergo oxidation and become a source of Cr scavenged by secondary minerals such as the Cr-bearing goethites found in this study (Tables 3 and 4). Although we cannot ascertain that all our Cr-bearing goethites derive from chromite (as other weatherable primary silicates of mafic and ultramafic rocks might also be Cr rich), our data indicate that this poorly soluble mineral is the best candidate to account for the fraction of total Cr (about 60%) that the DCB reagent is unable to solubilize (Figure 3).

*Ni-talc.* A slightly Ni-substituted talc was found in the DCB residue of the OUE 34 sample only (Figure 2). The same sample, however, releases virtually all its total Ni content to DCB (Figure 3) and we were unable to detect any Ni-bearing silicates by TEM. Thus, even in the OUE 34 sample, talc should be a very minor Ni sink.

#### *Origin of the Ni-, Mn- and Co-bearing minerals*

Table 5 is an attempt to partition the metals present in the samples into the different types of minerals identified. Despite the remaining uncertainties (see the question marks), Table 5 shows that for Ni, Mn and Co at least, the partitions observed depend on the position occupied by the soils in the toposequence. In other words, this soil formation factor rules the characteristics of the mineral assemblage found, and the down-slope samples deriving from transported materials are thus to be contrasted with the backslope, sedentary sample.

As testified by their similarly large contents of iron oxides and their similarly moderate contents of gibbsite and chromite, all samples show a common relationship with the ferrallitic weathering products of ultramafic rocks. Nevertheless, the former more than the latter might have inherited minerals whose origin is to be found in the laterites capping the landscape in which our toposequence occurred. For samples OUE 34 and

**Table 5** Tentative partitioning of metals in the different minerals found in the samples

Sample	Metal					
	Fe	Al	Cr	Mn	Ni	Co
OUE 14	Goethite ++	Goethite A ++	Goethite ++	Unidentified	Goethite B ++	Unidentified Mn oxide ?
Backslope profile	Chromite +	Gibbsite ++ Goethite B +	Chromite ++	Mn oxide ? Goethite ?	Goethite A +	Goethite ?
OUE 34	Goethite ++	Goethite A ++	Goethite ++	Lithiophorite– asbolane ?	Goethite B ++	Lithiophorite–asbolane ?
Colluvial profile	Chromite +	Gibbsite ++ Goethite B +	Chromite ++	Goethite ?	Goethite A + Lithiophorite– asbolane ?	Goethite ?
OUE 43	Goethite ++	Goethite A ++	Goethite ++	Lithiophorite– asbolane +	Goethite B ++	Lithiophorite–asbolane +
Alluvial profile	Chromite +	Gibbsite ++ Goethite B + Lithiophorite–asbolane +	Chromite ++	Goethite ?	Goethite A + Lithiophorite–asbolane +	Goethite ?

Goethite: goethite A + goethite B.

Goethite A: acicular goethite.

Goethite B: needle-like goethite.

++: important metal-bearing mineral.

+: other metal-bearing mineral.

?: possible metal-bearing mineral.

43, this might be the case for their larger abundance of goethites with a needle-like habit, i.e. their main Ni scavenger. For the alluvial sample (OUE 43), the similarity of its Mn oxides with the lithiophorites–asbolanes found in laterites of New Caledonia is a more convincing argument for their inherited origin. Indeed, it is not surprising that downslope soils derived from transported materials can contain constituents that are not or only weakly present in the sedentary soils to which they are topographically associated. So, several differences noted in Table 5 seem to be interpreted reasonably as resulting from the combined effect of topography and parent materials.

### Conclusion

Our results indicate that the lowland, alluvio-colluvial samples of our toposequence exhibit a greater chemical reactivity in different reagents than their backslope counterpart. With this greater reactivity are associated a larger abundance of their Ni-rich goethites, the occurrence of Al-, Ni- and Co-bearing Mn oxides that could not be found elsewhere, and larger amounts of the same metals sorbed at the surface of the samples. All these differences were also interpreted as reflecting differences in the origin of the soil parent materials, because the alluvio-colluvial soils more than the sedentary ones might have inherited mineral phases formed previously in the laterites capping this landscape. Previously, L'Huillier & Edighoffer (1996) had observed that crops cultivated on the alluvio-colluvial soils of the same landscape unit were richer in Ni than those cultivated on its backslope soils. Our results suggest that the differences in the mineralogy and chemical reactivity of the Ni-bearing Mn and Fe oxides reported in the present paper are the likely cause of such findings.

### Acknowledgements

This work was supported in part by the programme GESSOL of the French Ministry of National Development and Environment (MATE). We thank Dr E. Jeanroy for his help with the chemical extractions.

### References

- Barrow, N.J. 1987. *Reactions with Variable-charge Soils*. Developments in Plant and Soil Sciences No 31, Martinus-Nijhoff Publishers, Dordrecht.
- Becquer, T., Bourdon, E. & Pétard, J. 1995. Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Série IIA*, **321**, 585–592.
- Becquer, T., Pétard, J., Duwig, C., Bourdon, E., Moreau, R. & Herbillon, A.J. 2001. Mineralogical, chemical and surface properties of Geric Ferralsols of New Caledonia. *Geoderma*, **103**, 291–306.
- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M. & Boudot, J.P. 2003. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of the Total Environment*, **301**, 251–261.
- Bousserrhine, N., Gasser, U.G., Jeanroy, E. & Berthelin, J. 1999. Bacterial and chemical reductive dissolution of Mn-, Co-, Cr-, and Al-substituted goethites. *Geomicrobiology Journal*, **16**, 245–258.
- Brindley, G.W., Bish, D.L. & Wan, H.-M. 1977. The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. *Mineralogical Magazine*, **41**, 443–452.
- Chao, T.T. 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society of America Proceedings*, **36**, 764–768.
- Chukrov, F.V., Gorshkov, A.I., Sivtsov, A.V. & Baresovskaya, V.V. 1983. On the manganese mineralogy in the lateritic weathering crusts of ultrabasic rocks. In: *Laterisation Processes* (eds A.J. Melfi & A. Carvalho), pp. 147–158. Proceedings of the II International Seminar on Laterisation Processes, University of São Paulo, São Paulo.
- Cornell, R.M. & Schwertmann, U. 1996. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. VCH Publishers, Weinheim.
- FAO 1998. *World Reference Base for Soil Resources*. FAO, ISRIC and ISSS, Rome.
- Fordham, A.W., Merry, R.H. & Norrish, K. 1984. Occurrence of microcrystalline goethite in an unusual fibrous form. *Geoderma*, **34**, 135–148.
- Gasser, U.G., Juchler, S.J., Hobson, W.A. & Sticher, H. 1995. The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. *Canadian Journal of Soil Science*, **75**, 187–195.
- Gérard, P. & Herbillon, A.J. 1983. Infrared studies of Ni-bearing clay minerals of the kerolite–pimelite series. *Clays and Clay Minerals*, **31**, 143–151.
- Gerth, J., Brümmer, G.W. & Tiller, K.G. 1993. Retention of Ni, Zn and Cd by Si-associated goethite. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **156**, 123–129.
- Holmgren, G.G.S. 1967. A rapid citrate–dithionite extractable iron procedure. *Soil Science Society of America Proceedings*, **31**, 210–211.
- Jaffré, T. 1980. *Végétation des roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie*. Travaux et Documents No 124, ORSTOM, Paris.
- Jeanroy, E., Rajot, J.L., Pillon, P. & Herbillon, A.J. 1991. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. *Geoderma*, **50**, 79–94.
- 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**, 255–264.
- Manceau, A., Llorca, S. & Calas, G. 1987. Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 105–113.
- McKenzie, R.M. 1989. Manganese oxides and hydroxides. In: *Minerals in Soil Environments*, 2nd edn (eds J.B. Dixon & S.B. Weed), pp. 439–465. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Nalovic, L. & Quantin, P. 1972. Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites. Interprétation d'observations à l'aide de la microsonde de Castaing. *Cahiers ORSTOM, série Pédologie*, **10**, 389–410.
- Neaman, A., Waller, B., Mouéllé, F., Trolard, F. & Bourrié, G. 2004. Improved methods for selective dissolution of manganese oxides from soils and rocks. *European Journal of Soil Science*, **55**, 47–54.

- Novotny, V. 1995. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In: *Heavy Metals: Problems and Solutions* (eds W. Salomons, U. Förstner & P. Mader), pp. 33–52. Springer-Verlag, Berlin.
- Proctor, J. & Woodell, S.R.J. 1975. The ecology of serpentine soils. *Advances in Ecological Research*, **9**, 255–366.
- Schultze, D.G. 1984. The influence of aluminium on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Minerals*, **32**, 36–44.
- Schwertmann, U. & Latham, M. 1986. Properties of iron oxides in some New Caledonian Oxisols. *Geoderma*, **39**, 105–123.
- Schwertmann, U. & Carlson, L. 1994. Aluminium influence on iron oxides. XVII. Unit-cell parameters and aluminium substitution of natural goethites. *Soil Science Society of America Journal*, **58**, 256–261.
- Singh, B. & Gilkes, R.J. 1992. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *Journal of Soil Science*, **43**, 77–98.
- Trescases, J.J. 1975. *L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale. Formation des gisements nickélifères de Nouvelle-Calédonie*. Mémoires ORSTOM No 78, ORSTOM, Paris.
- Trolard, F., Bourrie, G., Jeanroy, E., Herbillon, A.J. & Martin, H. 1995. Trace metals in natural iron oxides from laterites: a study using selective kinetic extraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 1285–1297.
- Wilkins, R.W.T. & Ito, J. 1967. Infrared spectra of some synthetic talcs. *American Mineralogist*, **52**, 1649–1661.



## **Annexe III**

### **Les oxydes de Mn : une source majeure de métaux**

---

**Quantin C., Becquer T. et Berthelin J., 2002.**

**Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni  
under reducing conditions in Ferralsols from New Caledonia.**

**C. R. Geoscience 334, 273-278.**





# Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols

Cécile Quantin<sup>a</sup>, Thierry Becquer<sup>b,1</sup>, Jacques Berthelin<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire des interactions micro-organismes–minéraux–matières organiques dans les sols (LiMos), FRE 2440 du CNRS, associée à l'université Henri-Poincaré, Nancy-1, 17, rue Notre-Dame-des-Pauvres, BP 5, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France*

<sup>b</sup> *IRD, c/o Laboratoire des interactions micro-organismes–minéraux–matières organiques dans les sols (LiMos), FRE 2440 du CNRS, associée à l'université Henri-Poincaré, Nancy-1, 17, rue Notre-Dame-des-Pauvres, BP 5, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France*

Received 12 July 2001; accepted 17 December 2001

Communicated by Georges Pedro

**Abstract** – Chemical and bacterial reduction and dissolution of Fe and Mn-oxide and the concomitant solubilisation of Co and Ni were studied in a surface horizon of a New-Caledonia Ferralsol. Chemical extractions showed that Mn and Co were in a large part associated in Mn-oxides. The main part of Ni was associated with goethite, but a very small fraction was also associated with Mn-oxides. Anaerobic reducing bacterial activity was responsible for Fe solubilisation at a smaller extent than for Mn solubilisation and consequently for associated metal release. Submicroscopic investigations revealed the presence of a Mn-oxide containing Co, Ni and Al, close to a lithiophorite–asbolane mixed-layers Mn-oxide, which can be considered as a main source of easily available metals in this soil. **To cite this article:** C. Quantin et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 273–278. © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

chemical and bacterial reduction / Mn-oxide / Fe-oxide / Ferralsol / TEM

**Résumé** – Les oxydes de Mn : une source majeure de Co et Ni facilement mobilisables en conditions réductrices dans les Ferralsols de Nouvelle-Calédonie. La réduction et la dissolution chimique et bactérienne des oxydes de Fe et Mn et la solubilisation de Co et Ni ont été étudiées dans l'horizon de surface d'un Ferralsol de Nouvelle-Calédonie. Les extractions chimiques montrent que Mn et Co sont associés en grande partie aux oxydes de Mn. Ni se trouve principalement dans les goethites et, pour une très faible fraction, dans les oxydes de Mn. La réduction bactérienne de Fe et Mn est responsable de la solubilisation d'une faible fraction de Fe et d'importantes quantités de Mn et de métaux associés. Des observations submicroscopiques révèlent la présence d'un oxyde de Mn, contenant Co, Ni et Al, proche d'un oxyde mixte de lithiophorite–asbolane, qui peut être considéré comme une source majeure de métaux facilement disponibles dans ce sol. **Pour citer cet article :** C. Quantin et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 273–278. © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

réduction chimique et bactérienne / oxyde de Mn / oxyde de Fe / Ferralsol / MET

## Version abrégée

### 1. Introduction

En Nouvelle-Calédonie, les sols développés sur roches ultrabasiques sont exceptionnellement riches en Fe et en métaux de transition tels que Mn, Ni, Cr et Co [9, 11].

Les oxydes de Fe et de Mn sont à la fois des réservoirs et des puits de métaux [8, 12], qui jouent un rôle important en contrôlant leur disponibilité [5]. Becquer et al. [1] ont observé une plus grande disponibilité de Ni dans les sols de plaine soumis à un engorgement. La réduction des oxydes de Fe et Mn par l'intervention de bactéries ferri- et mangani-réductrices [3] peut augmenter la solubilisation

\* Correspondence and reprints.

E-mail address: bertelin@cpb.cnrs-nancy.fr (J. Berthelin).

<sup>1</sup> Adresse actuelle: IRD/Embrapa Cerrados, CP 7091, 71619-970 Brasilia-DF, Brazil.

des métaux. Même si la goëthite est le principal minéral dans ces sols, des phases mineures comme les oxydes de Mn, plus réductibles que les oxydes de Fe, peuvent contrôler la disponibilité et la mobilité des éléments en traces.

Les objectifs de cette note sont (i) d'étudier, en conditions réductrices, la dissolution chimique et bactérienne des oxydes de Mn naturels et la solubilisation des éléments associés et (ii) d'identifier l'oxyde de Mn impliqué.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Caractérisation du sol

Un échantillon de sub-surface (4–10 cm) a été prélevé dans un Ferralsol de plaine décrit par Becquer et al. [1]. Après tamisage à 2 mm, une partie est séchée pour les analyses et une autre conservée humide (à l'obscurité et à 4 °C) jusqu'au début des expériences.

C et N total du sol sont dosés au CHN 1108 Carlo Erba. Les teneurs totales en Fe et en Mn sont déterminées par ICP–AES, après fusion de l'échantillon dans un mélange métaborate–tétraborate de lithium à 1000 °C. Les teneurs totales en Ni, Co et Cr sont mesurées après digestion diacide en four à micro-onde.

### 2.2. Dissolution chimique

La dissolution des oxydes de Mn a été réalisée selon la méthode de Chao [4] (1 g de sol, 25 ml  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  0,1 M, pH 2, 30 min à 20 °C) et celle des oxydes de Fe a été réalisée selon Holmgren [6] (125 mg de sol, 35 ml de citrate–bicarbonate, 350 mg de dithionite, 20 °C, 5 j). Fe, Al, Mn, Ni et Co sont dosés dans les surnageants en ICP–AES.

### 2.3. Dissolution bactérienne

Des incubations ont été réalisées avec 50 g de sol (ou 25 g pour les témoins) et 750 ml (ou 375 ml) de solution de glucose à 1  $\text{g l}^{-1}$  dans des flacons de 1000 ml (ou 500 ml) fermés hermétiquement. Le sol est incubé en présence ou absence (ajout de thimerosal à 1  $\text{g l}^{-1}$ ) de micro-organismes autochtones pour distinguer les processus d'origine, soit microbiologique, soit physico-chimique. Les incubations sont conduites en anaérobiose, à l'obscurité à 28 °C pendant 11 semaines. Différents prélèvements sont réalisés au cours du temps; après filtration, les métaux en solution sont dosés en ICP–AES et la spéciation de Fe et Mn est réalisée par colorimétrie [10].

### 2.4. Observations en MET et microanalyses

Les échantillons séchés sont mis en suspension dans de l'éthanol sous ultra-sons. Une goutte de suspension est évaporée sur une grille de cuivre et la préparation est observée en microscopie électronique à transmission (MET). L'analyse élémentaire des particules est effectuée en spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Caractéristiques du sol

Le sol est très riche en Fe, Mn, Ni, et Co (Tableau 1). Les oxydes de Fe sont dominés par la goëthite, mais des traces

d'hématite ont été observées [2]. Des revêtements ferromanganiques, visibles dans le profil de sol [1], suggèrent l'existence de processus d'oxydo-réduction. Le pH du sol est acide, la teneur en MO est voisine de 5%.

### 3.2. Réduction chimique

Plus de 85% de Fe, Mn, Co et Ni sont dissous par le CBD (Tableau 1). L'hydroxylamine solubilise 50% de Mn et Co et moins de 1% de Fe et Ni. L'hydroxylamine solubilise plus spécifiquement les oxydes de Mn, mais une dissolution très limitée des oxydes de Fe et des minéraux acid-solubles peut se manifester [4]. Ces résultats soulignent que Mn et Co sont donc présents essentiellement dans les oxydes de Mn, alors que Fe et Ni le sont dans les oxydes de Fe. On peut considérer que, dans les oxydes de fer substitués, Ni et Fe sont solubilisés de façon congruente [13]. En considérant que la plus grande part de Ni est associée aux oxydes de Fe avec un rapport Ni/Fe de 0,02, la quantité de Ni associé aux oxydes de Fe dissous par l'hydroxylamine devrait être de 37  $\text{mg kg}^{-1}$ , si ce réactif solubilisait les oxydes de fer. Or, cette quantité estimée est très inférieure à la quantité extraite (86  $\text{mg kg}^{-1}$ , Tableau 1). On peut donc considérer que 40% du Ni extrait par l'hydroxylamine est associé aux oxydes de Fe et 60% aux oxydes de Mn.

### 3.3. Réduction bactérienne

Quantin et al. [10] ont montré une forte corrélation entre la biodégradation des matières organiques du sol et la réduction des oxydes en conditions anaérobies, en soulignant que l'addition de glucose exerce un effet stimulant sur la dissolution des métaux [10]. En conditions biotiques, la solubilisation de Mn augmente pendant 24 j ( $97 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ ), puis se stabilise, alors qu'elle reste très réduite en conditions abiotiques (Fig. 1a). La proportion de Mn dissous atteint 28% du Mn total. Seulement 20% du Mn est sous forme ionique libre ( $\text{Mn}^{2+}$ ), quantité estimée par formation d'un complexe coloré [10]. Une grande part du Mn est complexée en solution par les composés issus de la fermentation du glucose (acides acétique, propionique, butyrique) et de la biodégradation des matières organiques du sol [10]. La solubilisation de Fe augmente de façon continue jusqu'à 40 j environ, pour atteindre moins de 0,8% du fer total. La solubilisation de Co, sous influence microbienne, montre une évolution en deux étapes : une solubilisation rapide pendant 24 j, qui atteint 7% du Co total, puis une diminution lente (Fig. 1b). Le même comportement est observé pour Ni, avec un maximum de solubilisation à 14 j. L'insolubilisation de Co et Ni correspond sans doute à des phénomènes de précipitation et coprécipitation, incluant des phénomènes de sorption et la réorganisation des phases solides.

Ces expériences montrent que la communauté bactérienne anaérobie de ce sol est fortement impliquée dans la dissolution réductrice de minéraux contenant Mn, Co, Ni et Fe. Ces résultats soulignent bien qu'un oxyde de Fe est fortement altéré par l'activité des bactéries ferri-réductrices [10], alors qu'il n'est pas dissous par l'hydroxylamine. Les bactéries ne solubilisent que 60% du Mn

dissous par l'hydroxylamine. La totalité du Co et Ni des oxydes de Mn n'est pas dissoute par les bactéries dans les conditions expérimentales adoptées, sans doute par suite de l'insuffisance de quantités d'énergie disponible sous forme de matières organiques métabolisables.

### 3.4. Caractérisation de la source de métaux

Des revêtements d'oxydes de Mn sont observés sur le profil de sol, mais ne sont pas détectables par DRX sur la terre fine. Néanmoins, les observations en MET confirment la présence d'un oxyde de Mn dans les échantillons de sol (Fig. 2), qui présente un aspect de papier froissé et une structure aciculaire. L'analyse élémentaire en EDXS montre que ce minéral est constitué principalement de Mn, Co et Al, avec 4,3% de Ni (Tableau 2). Cette observation peut être rapprochée de celles de Manceau et al. [7], qui ont décrit des oxydes de Mn interstratifiés avec des feuillets de Mn(IV), Co(III) et Ni(II), Al(III) dans les horizons saprolitiques développés sur roches ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie. Ce composé, caractérisé comme un oxyde mixte de lithiophorite–asbolane, a une composition très variable [7].

## 1. Introduction

In New Caledonia, soils originating from ultramafic rocks are exceptionally rich in Fe and in other transition metals, especially Mn, Ni, Cr and Co [9, 11]. Fe- and Mn-oxides are major reservoirs and sinks for metals [8, 12] and play an important role in controlling their availability [5]. Previous results reported a higher Ni availability in plain soils subjected to waterlogging [1]. Therefore, the reduction processes of Fe- and Mn-oxides may increase the metal release, with the possible involvement of Fe- and Mn-reducing bacteria [3]. Even though goethite is the main constituent of these soils, minor phases as Mn-oxides, that are more reducible than Fe-oxides, could control the trace element availability and their mobility in the environment.

The aims of the present paper are (i) to study the chemical and bacterial dissolution of Mn-oxide and the release of associated trace metals under reductive conditions and (ii) to identify the Mn-oxide mineral involved.

## 2. Material and methods

### 2.1. Soil characterisation

A subsurface soil sample (4–10 cm) was collected in a plain Ferralsol described elsewhere [1]. It was sieved at 2 mm, a part was air-dried for analysis and

## 4. Conclusion

Les Geric Ferralsols de Nouvelle-Calédonie dérivés de péridotites présentent des teneurs exceptionnelles en métaux tels que Ni, Cr et Co. Les expériences de dissolution chimique montrent que Co est principalement associé aux oxydes de Mn et Ni aux oxydes de Fe. Au cours d'incubations en conditions anaérobies, l'activité bactérienne solubilise respectivement et au maximum 28,6, 7,8 et 0,4% du Mn, Co et Ni total en 25 jours. Des observations en MET montrent la présence d'un oxyde de Mn porteur de Co, Ni et Al. Bien que la majeure partie de Ni soit associée aux oxydes de Fe, une phase minérale mineure d'oxyde mixte de Mn à feuillets de lithiophorite–asbolane apparaît comme une source majeure de métaux biodisponibles. Dans les sols de plaine soumis à engorgement temporaire, ces oxydes de Mn, très sensibles aux variations des conditions d'oxydo-réduction, en raison du potentiel élevé du couple  $Mn^{4+}/Mn^{2+}$ , peuvent être réduits, à la fois par des processus chimiques et bactériens, plus rapidement et efficacement que les oxydes de Fe. Cette phase minéralogique mineure peut donc être la source principale de métaux facilement biodisponibles en conditions naturelles.

the other was kept moist (in the dark at 4 °C) until experiments were initiated.

Total C and N in the solid phase were quantified using a CHN 1108 Carlo Erba analyser. Total mineral elements of the sample were measured by ICP–AES (Jobin-Yvon 238) after dissolution in a lithium metaborate–tetraborate mixture at 1000 °C for Fe and Mn and a diacid digestion (2:1 concentrated  $HNO_3:HCl$  ratio) in a microwave oven for Ni, Cr and Co.

### 2.2. Chemical dissolution experiments

The hydroxylamine hydrochloride procedure of Chao [4] was used for Mn oxide extractions. One gram of soil was stirred with 25 ml of 0.1 M  $NH_2OH \cdot HCl$  (pH = 2) for 30 min at 20 °C. Dissolution of iron oxides was carried out using a modification of the dithionite–citrate–bicarbonate (DCB) deferrification method of Holmgren [6]. 125 mg of soil sample were placed in centrifuge tubes with (or without) 350 mg of dithionite and 35 ml of citrate–bicarbonate solution (CB) and mixed gently in an end-over-end shaker at 20 °C for five days. Then, the samples were centrifuged and the supernatant analysed for Fe, Al, Mn, Ni and Co by ICP–AES.

### 2.3. Bacterial dissolution experiments

Batch incubations were performed with 50 g (or 25 g for controls) soil in hermetically sealed 1000-ml

**Table 1.** Total amounts and percentages (% in parenthesis) of metals solubilised in the liquid medium at the maximum rate of chemical and bacterial reduction vs total metal content of the soil sample.**Tableau 1.** Quantités maximales et proportions (% de la teneur totale) de métaux solubilisés dans le milieu au cours de la réduction chimique et bactérienne.

	Fe	Mn	Co	Ni	Al
	mg kg <sup>-1</sup> (%)				
Total content	394 000	5650	630	9430	33 000
Solubilised amounts					
DCB	390 300 (99.1)	4960 (87.8)	710 (113)	8620 (91.4)	28 390 (86.0)
Hydroxylamine hydrochloride	1535 (0.39)	2715 (48.1)	335 (53.2)	86 (0.91)	216 (0.65)
Bacterial reduction*	2959 (0.75)	1614 (28.6)	49 (7.78)	37 (0.39)	0.1 (0.00)

(or 500-ml) plasma bottles, supplemented with 750 ml (or 375 ml) of glucose solution (1 g l<sup>-1</sup>). Flasks with soil were incubated in the presence or absence of indigenous microorganisms to distinguish microbial from physicochemical processes. Abiotic conditions were obtained by addition of 1 g l<sup>-1</sup> of Na-thimerosal. Incubations were carried out anaerobically, with four replicates per treatment. The batch cultures were incubated in the dark at 28 °C for 11 weeks, without shaking except just before sampling.

Metal contents in solution were monitored at various times by collecting 15 ml (or 10 ml for controls) of suspension under sterile conditions. Aliquots of supernatants were filtered (0.2 µm membranes, cellulose acetate, Sartorius) and analysed by ICP–AES for total metal content. Fe and Mn speciation in solution was studied colorimetrically as described elsewhere [10]. pH and  $E_h$  of the medium were also measured.

#### 2.4. TEM observations and EDXS analysis

Air-dried samples were suspended in ethanol under ultrasonication. A drop of suspension was then evaporated on a carbon-coated copper grid, and the preparation was observed with a Transmission Electron Microscope (Philips CM 20) at an accelerating voltage of 200 kV. The microscope was equipped with an EDAX energy dispersive X-ray spectrometer and provided elemental analysis of particles.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Soil characterisation

The soil was very rich in iron and relatively rich in Mn, Ni and Co (Table 1). The Fe-oxides were dominated by goethite, but hematite traces were observed [2]. The ferro-manganese coatings observed in the soil profile [1] suggested the existence of

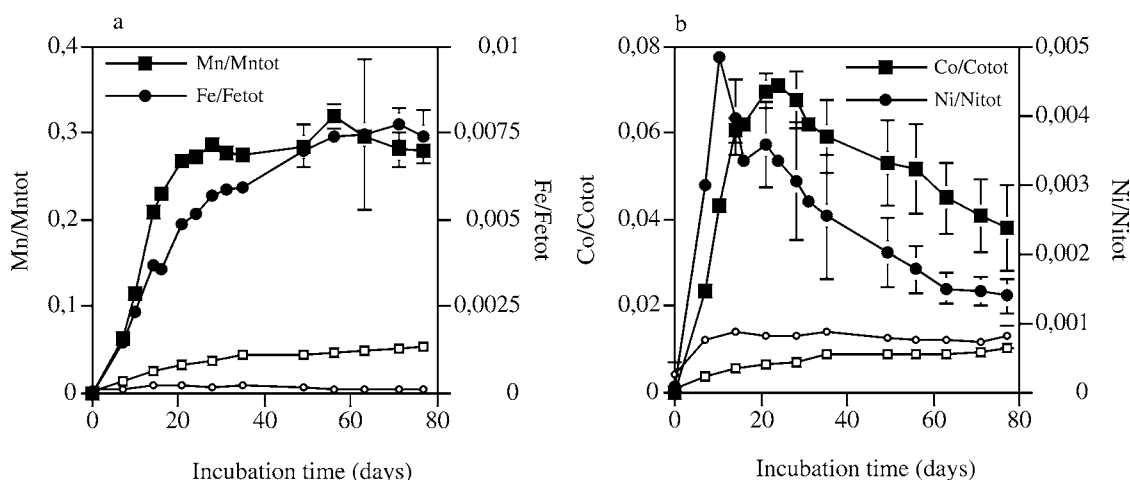
oxidation-reduction processes. However, as noticed elsewhere [2], the gleyic colour pattern of the soil is weak, indicating that reduction processes are probably slight. Soil pH was acidic. The organic matter content reached 5% and the C:N ratio was 22. Further details of the chemical and mineralogical characteristics of the soil are presented by Becquer et al. [2].

#### 3.2. Chemical reduction of Fe- and Mn-oxides

More than 85% of total Fe, Mn, Co and Ni were dissolved by DCB reagent (Table 1). Hydroxylamine hydrochloride solubilised 50% of total Mn and Co and less than 1% of total Fe and Ni. These results suggested that Mn and Co were mainly associated in Mn-oxides and Fe and Ni in Fe-oxides, because hydroxylamine hydrochloride dissolves specifically manganese oxides and only very low and limited amount of both iron oxides [4] and acido-soluble minerals. It can be considered that Ni included in substituted ferric oxides is dissolved congruently with Fe [13]. If we considered that all the solubilised Ni was originated from Fe-oxides having a Ni:Fe ratio of 0.02 (w/w), the amount of Ni extracted with hydroxylamine hydrochloride should amount to 37 mg kg<sup>-1</sup> according to the amount of Fe extracted by this reagent. Such a theoretically calculated amount is markedly lower than the amount of 86 mg kg<sup>-1</sup> really extracted with hydroxylamine hydrochloride (Table 1). Therefore, it can be proposed that nearly 40% of Ni extracted with hydroxylamine hydrochloride is associated with Fe oxide and 60% with Mn oxide.

#### 3.3. Bacterial reduction of Fe- and Mn-oxides

A previous study has shown a correlation between organic matter biodegradation and oxide reduction processes under anaerobic conditions [10] and that the addition of an easily biodegradable compound like glucose increased the dissolution of the metals [10].



**Figure 1.** Solubilisation rates of Mn and Fe (a) and Co and Ni (b) during biotic (filled symbols) and abiotic (opened symbols) incubations. Non-visible bars of standard deviations are included in spots on the curves.

**Figure 1.** Taux de solubilisation de Mn et Fe (a) et Co et Ni (b) au cours des incubations en conditions biotiques (symboles pleins) et abiotiques (symboles ouverts). Les barres d'erreur non visibles sont incluses dans les figurés.

In abiotic treatment, Mn solubilisation was very low (Fig. 1a) and corresponded to the Mn exchanged with Na from thimerosal. In biotic conditions, Mn solubilisation increased continuously during the first 24 days, reaching  $97 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ , then a stationary phase occurred (Fig. 1a). The proportion of total dissolved Mn reached then 28% of total Mn. Free ionic  $\text{Mn}^{2+}$ , determined by the formation of soluble coloured complex, represented less than 20% of dissolved Mn, suggesting that a large part was complexed in solution by organic compounds (acetic, propionic, butyric acids...) originated from glucose fermentation and soil organic matter biodegradation [10]. Organic acids (acetic, propionic and butyric acids) were produced by bacteria in complement of other organic dissolved matter as fulvic-like compounds [10]. Iron reduction increased over time to reach less than 0.7% of total iron (i.e.,  $268 \pm 27 \text{ mg l}^{-1}$ ) in biotic treatment, whereas no detectable reduction appeared in abiotic controls (Fig. 1a).

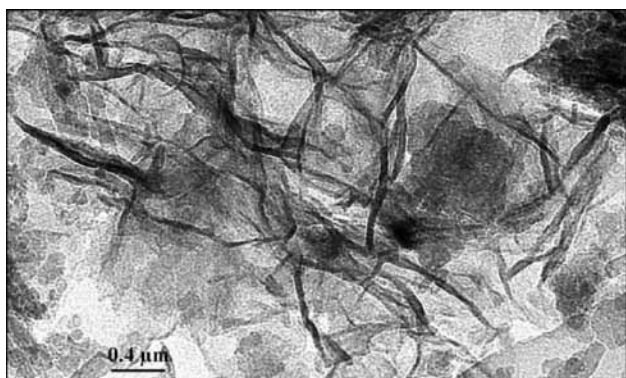
Co and Ni solubilisation was very low in controls (1% and 0.9‰ of Co and Ni, respectively) and attributed to metal exchange with Na of the thimerosal (Fig. 1b). In biotic conditions, Co solubilisation showed a two-step process: first an increase until day 24, when solubilisation reached 7% of the total Co, and then a slow decrease. For Ni, the same trend was observed with a maximum solubilisation occurring at day 14. The non-solubilisation of Co and Ni may correspond to an adsorption–precipitation and coprecipitation phenomenon, including sorption and reorganisation of the solid compartments.

These experiments showed that bacteria growing in these anaerobic conditions [10] are significantly involved in the dissolution by reduction of Fe and Mn-

oxides containing Co and Ni. Comparison with chemical dissolution showed that more Fe is solubilised by bacterial activity than by hydroxylamine. This suggests that crystallised Fe-oxide can be weathered by Fe-reducing bacteria [10], whereas it is not reduced by hydroxylamine. However, Fe-oxide solubilisation increased relatively slower and longer than Mn solubilisation (Fig. 1a), when the  $E_h$  of the solution was very low, whereas Mn-oxide solubilisation increased rapidly, from the beginning of the incubation, during  $E_h$  decrease (results not shown). The different trends of Mn- and Fe-oxides are more obvious when the soil organic matter is the only source of carbon and energy [10]. The lack of morphological evidence in the soil profile of severe reducing conditions lead us to consider that under natural conditions, Mn-oxides are more subjected to reduction process than Fe-ones. Only 60% of Mn solubilised by hydroxylamine was solubilised by bacterial reducing activity. Therefore all the Co and Ni associated to Mn-oxide was not microbiologically solubilised under these experimental conditions. Limitation can be due to the lack in energy source available as metabolisable organic matter to microorganisms.

### 3.4. Characterisation of the Mn-oxide involved in Co and Ni release

Mn-oxide coatings that were observed in the soil profile were not detectable by powder X-ray diffraction on the bulk soil. Nevertheless, TEM observation revealed the presence of Mn-oxide in the sample (Fig. 2). This Mn-oxide is organised as screwed paper and acicular elementary particles. EDXS spectra showed that this mineral is composed mainly by



**Figure 2.** TEM micrograph of Mn-oxide particles.

**Figure 2.** Photographie MET des particules d'oxydes de Mn.

**Table 2.** EDXS elemental analysis of Mn-oxide particles.

**Tableau 2.** Analyse élémentaire en EDXS des particules d'oxydes de Mn.

Element	Atomic %
Al	11.9 ± 3.3
Si	12.2 ± 9.9
Mn	47.1 ± 1.4
Fe	7.28 ± 2.75
Co	15.3 ± 8.4
Ni	4.30 ± 2.25

Mn, Co and Al with 15.3% of Co and 4.3% of Ni (Table 2). Such observation can be related to the results of Manceau et al. [7], who observed Mn-oxides

**Acknowledgements.** The authors are grateful to Dr J. Ghanbaja ('Service commun de microscopie électronique à transmission', University Henri-Poincaré, Nancy-1, France) for TEM observations and EDXS analysis.

## References

- [1] T. Becquer, E. Bourdon, J. Pétard, Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie, *C. R. Acad. Sci. Paris, série IIA* 321 (1995) 585–592.
- [2] T. Becquer, J. Pétard, C. Duwig, E. Bourdon, R. Moreau, A.J. Herbillon, Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia, *Geoderma* 103 (3–4) (2001) 291–306.
- [3] N. Bousserhine, U.G. Gasser, E. Jeanroy, J. Berthelin, Bacterial and chemical reductive dissolution of Mn-, Co-, Cr-, and Al-substituted goethites, *Geomicrobiol. J.* 16 (1999) 245–258.
- [4] T.T. Chao, Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36 (1972) 764–768.
- [5] A.J. Francis, C.J. Dodge, Anaerobic microbial remobilization of toxic metals coprecipitated with iron oxide, *Environ. Sci. Technol.* 24 (3) (1990) 373–378.
- [6] G.G.S. Holmgren, A rapid citrate–dithionite extractable iron procedure, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31 (1967) 210–211.
- [7] A. Manceau, S. Llorca, G. Calas, Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (1987) 105–113.
- [8] R.M. McKenzie, Manganese oxides and hydroxides, in: J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds.), *Minerals in soil environments*, 2nd edn., SSSA, Madison, 1989, pp. 439–465.
- [9] L. Nalovic, P. Quantin, Évolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites. Interprétation d'observations à l'aide de la microsonde de Castaing, *Cahiers ORSTOM, sér. Pédol.* X (4) (1972) 389–410.
- [10] C. Quantin, T. Becquer, J.H. Rouiller, J. Berthelin, Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol, *Biogeochem.* 53 (2001) 323–340.
- [11] U. Schwertmann, M. Latham, Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols, *Geoderma* 39 (1986) 105–123.
- [12] B. Singh, R.J. Gilkes, Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of southwestern Australia, *J. Soil Sci.* 43 (1992) 77–98.
- [13] F. Trolard, G. Bourrié, E. Jeanroy, A.J. Herbillon, H. Martin, Trace metals in natural iron oxides from laterites: a study using selective kinetic extraction, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (7) (1995) 1285–1297.

with large variation of their Ni, Co and Al contents in the saprolitic horizons on the ultramafic rocks from New Caledonia. They described these compounds as an irregular intergrowth of Mn(IV), Co(III) and Ni(II), Al(III) sheets, which they called lithiophorite–asbolane mixed layers Mn-oxide.

## 4. Conclusion

The Geric Ferralsols derived from New Caledonian peridotites are all anomalously rich in trace metals such as Ni, Cr and Co. Chemical dissolution experiments show that Co is mainly associated to Mn-oxides and Ni to Fe-oxides. During biotic incubations under anaerobic conditions promoting bacterial growth and activity, 28.6, 7.8 and 0.4% of total Mn, Co and Ni of the soil, respectively, are solubilised after 25 days. TEM observations show the presence of a Co–Ni–Al-bearing Mn-oxide. Although the largest part of Ni is associated with iron oxides, this minor mineralogical phase called lithiophorite–asbolane mixed layers Mn-oxide appears to be the main source of bioavailable metals in the lowlands subjected to temporarily waterlogging. Mn-oxides are very sensitive to redox conditions, as expected from the high reduction potential of  $Mn^{4+}/Mn^{2+}$ . During waterlogging, Mn-oxides could be reduced by chemical and bacterial processes, more easily than Fe-oxides. Bacterial reduction process appears to be very prominent when energetic sources are available as biodegradable organic matter.

## **Annexe IV**

### **Le chrome : ses sources, sa dynamique**

---

**Becquer T., Quantin C., Sicot M. et Boudot J.P., 2003.**

**Chromium availability  
in ultramafic soils from New Caledonia.**

**The Science of the Total Environment, 301 (1-3), 251-261.**







ELSEVIER

The Science of the Total Environment 301 (2003) 251–261

**the Science of the  
Total Environment**

An International Journal for Scientific Research  
into the Environment and its Relationship with Man

www.elsevier.com/locate/scitotenv

## Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia

T. Becquer<sup>a,1,\*</sup>, C. Quantin<sup>b,2</sup>, M. Sicot<sup>c</sup>, J.P. Boudot<sup>b</sup>

<sup>a</sup>IRD, c/o Centre de Pédologie Biologique, UPR 6831 du CNRS, associée à l'Université Henri Poincaré, Nancy I, BP 5,  
54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France

<sup>b</sup>Centre de Pédologie Biologique, UPR 6831 du CNRS, Associée à l'Université Henri Poincaré, Nancy I, BP 5,  
54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France

<sup>c</sup>IRD, Laboratoire d'Agropédologie, BP A5, 98848 Noumea Cédex, New Caledonia

Received 14 February 2002; accepted 15 July 2002

### Abstract

The sources and potential availability of chromium (Cr) on soils formed on ultramafic rocks were investigated with mineralogical studies and selective chemical extractions. Soil solutions were collected in the field (i) along a soil toposéquence under natural vegetation with ceramic cups; (ii) under grass in a mandarin trees plantation with tension-free tube lysimeters. On selected soil solutions, the Cr(VI) was determined colorimetrically with the *s*-diphenylcarbazide method and total Cr by ICP-AES and speciation of Cr(VI) was performed with the MINEQL + V 4.5 software. The main mineralogical sources of Cr were Cr-substituted goethite and chromite. Up to 90 mg kg<sup>-1</sup> of Cr was extracted by KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, whereas KCl extractable Cr was very low, indicating that exchangeable Cr was mainly in the highly toxic Cr(VI) form in these soils. Under natural vegetation, the Cr concentrations in the soil solutions remained relatively low (<20 µg l<sup>-1</sup>) due to the high retention of the Cr(VI) anions by Fe-oxides. The Cr concentrations were larger in well aerated colluvial soils, where high levels of Mn-oxides are able to oxidize Cr(III) to Cr(VI), than in piedmont soil where the Mn-oxide content is lower, or in alluvial soils from the lowlands, where waterlogging occurs. Cr concentrations reached 700 µg l<sup>-1</sup> in the field that was fertilized with high amount of phosphorus, due to the exchange of Cr(VI) with phosphate. In such conditions, toxicity phenomena for crops can be expected.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Chromium; Cr sources; Availability; Soil solution; Speciation; New Caledonia

\*Corresponding author. Embrapa CPAC, CP 08 223, 73301-970 Planaltina, DF, Brazil. Tel.: +55-61-388-98-70; fax: +55-61-248-53-78.

*E-mail address:* becquer@cpac.embrapa.br (T. Becquer).

<sup>1</sup> Present address: IRD, CP 7091, 71619-970 Brasilia, DF, Brazil.

<sup>2</sup> Present address: Université Paris-Sud XI, Dept. Sciences de la Terre, FRE Orsay Terre 2566, bât. 504, 91405 Orsay Cedex, France.

0048-9697/03/\$ - see front matter © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PII: S0048-9697(02)00298-X

## 1. Introduction

Chromium (Cr) content in soils and rocks ranges generally from 0 to 200 mg kg<sup>-1</sup> (Bourrelrier and Berthelin, 1998). However, in soils developed on ultramafic rocks, Cr contents up to 10 000 mg kg<sup>-1</sup> have been reported (Stueber and Goles, 1967; Schwertmann and Latham, 1986). Ecosystems developed on ultramafic rocks have been mainly investigated for their botanical and ecological interest (Baker et al., 1992; Brooks, 1987; Jaffré, 1980; Jaffré et al., 1997; Proctor and Woodwell, 1975; Roberts and Proctor, 1992; Whittaker et al., 1954). In New Caledonia, where the outcrops of ultramafic rocks cover 5500 km<sup>2</sup>, accounting for about one-third of the Grande Terre, these areas are of agronomic interest. Most of the studies on metal bioavailability in these soils have been conducted on nickel (Ni) (Becquer et al., 1995; L'Huillier and Edighoffer, 1996), whereas Cr behaviour has been poorly investigated. One of the main reasons is that Cr of geogenic origin occurs in soils and rocks mostly as chromite which is extremely insoluble. The second reason is that the plant uptake of Cr is generally very low (Jaffré, 1980), unlike to Ni that can be taken up by native vegetation as well as by crops (Jaffré, 1980; L'Huillier and Edighoffer, 1996).

Cr has different degrees of toxicity depending on its oxidation state: the Cr(III), mainly present at soil pH as CrOH<sup>2+</sup>, is rather benign and being easily adsorbed in soils, whereas the Cr(VI), present as HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, is highly toxic and soluble (Fendorf, 1995). The chemistry of Cr in soils and in natural waters, particularly the conversions between its two oxidation states, has been described by Fendorf (1995), who explain that Cr(III) can only be oxidized to Cr(VI) by manganese oxides, while Cr(VI) is reduced to Cr(III) by organic matter, Fe(II) and sulfites. Some studies indicated that Cr is mobile within ultramafic soils. Soane and Saunderson (1959) found appreciable quantities of Cr on cation exchange resins inserted in serpentine soils from Rhodesia. Gasser et al. (1994) found concentrations from 0.1 to 3.2 μM l<sup>-1</sup> in serpentinitic soils from the Swiss Alps. However, Anderson et al. (1973), who extracted

soil solution by centrifugation on a range of ultramafic soils, reported low Cr concentrations ranging between 0.2 and 0.4 μM l<sup>-1</sup>.

Different studies have shown the high toxicity of Cr(VI) to plants. Turner and Rust (1971) showed that 0.5 mg l<sup>-1</sup> Cr(VI) in nutrient medium of soybean decreases the yield and the element concentrations of plants for different macro- and micro-nutrients. Bini Maleci et al. (1999) also showed a marked reduction of root and leaf lengths of two species of *Calendula* with 1 mg l<sup>-1</sup> Cr(VI). Sharma et al. (1995) showed that the grain yield and different metabolic activities were severely affected on wheat by the supply of 0.05 mM of Cr(VI).

Thus, the aim of the present work was to determine the speciation and the availability of Cr in the ultramafic soils from New Caledonia. Mineralogical and chemical extraction studies were combined with in situ soil solution collections to determine the Cr sources and predict the fate and the potential toxicity of Cr for crops growing on these soils.

## 2. Material and methods

### 2.1. Study area and soils characteristics

The study was carried out on the Ouénarou station (E166°44'–S22°8') in the south of the Grande Terre, New Caledonia. The area corresponded to the piedmont and valleys of the massifs that could be used for agriculture. Climate is characterised by annual precipitation of approximately 3000 mm with a wet season occurring from December to August.

The soils are Geric Ferralsols (FAO, 1998) comprising upslope sedentary soils grading progressively downwards towards colluvial and, later on, alluvial soils, all deriving from weathered peridotites. Different types of soil, essentially related to the topographic position in the landscape, have been distinguished along a soil toposéquence: highly weathered and strongly desaturated soils on the piedmont (OUE 1); colluvio-alluvial soils with some poorly weathered silicates (OUE 3); alluvial soils subject to temporary waterlogging on terraces

(OUE 4). Their main features are described elsewhere (Becquer et al., 1995, 2001) and some of their chemical characteristics are presented in Table 1.

## 2.2. Chemical analysis

Extractions of exchangeable Cr(III) and Cr(VI) were performed with 1 M KCl and 0.1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Bartlett and James, 1996), respectively, by shaking 1 g of soil with 25 ml of reactant for 1 h at 20 °C.

A modification of the dithionite–citrate–bicarbonate (DCB) deferrification method from Holmgren (1967) is used for Cr associated to Fe-oxides (Becquer et al., 2001). Strong acid extractable Cr contents were determined by diacid digestion (2:1  $\text{HNO}_3$ :HCl ratio) in a microwave oven. Then, all the samples were centrifuged at  $48\,000\times g$  for 20 min and the supernatant analysed for Cr by ICP-AES (Jobin Yvon 238).

## 2.3. Mineralogical study

X-Ray diffraction (XRD) analyses were performed on selected horizons of each profile on the deferrified clay fraction ( $<2\ \mu\text{m}$ ) and on the sand + silt fraction (2–2000  $\mu\text{m}$ ). The soil samples were also observed by transmission electron microscopy (TEM) (Phillips CM 20). The finely powdered soil samples were suspended in ethanol under ultrasonication. A drop of suspension was then evaporated on a carbon-coated copper grid, and the preparation was observed with TEM at an accelerating voltage of 200 kV. EDXS analysis of selected particles were carried out using an energy dispersive analysis of X-ray spectrometer mounted on the Phillips CM 20 TEM.

## 2.4. Soil solution collection

Soil water samples were collected with ceramic cups samplers (SDEC, France, Catalog no. SPS2xx4BM3) under natural vegetation in plots located in the three soil types studied. After cleaning with 1 M HCl and washing with ultrapure water, the samplers were inserted into the soil at

two depths (0.1 and 0.4 m) with eight replicates per depth. Soil solution samples were taken at approximately 2-week intervals during the wet season, from April to August 2000 and from January to April 2001. The samples were acidified to approximately pH 2 with pure  $\text{HNO}_3$  in the field and stored in the fridge before analysis by ICP-AES for their Cr content.

Cr sorption on the sampler was evaluated. After cleaning as indicated previously, the samplers were placed in duplicate in bechers containing a solution of approximately  $100\ \mu\text{g l}^{-1}$  of Cr ( $96\ \mu\text{g l}^{-1}$  of Cr(III) as  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  or  $108\ \mu\text{g l}^{-1}$  of Cr(VI) as  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). Then, approximately 800–1000 ml of Cr solutions were drawn through the porous sampler with a vacuum by sub-samples of 100–150 ml and analysed for Cr as previously. The Cr concentrations after extraction through the ceramic cup are presented in Fig. 1. The curves showed that the sorption of Cr(III) was practically total showing that the ceramic cups are unsuitable to monitor the Cr(III) concentration in the soil solutions. On the other hand, the Cr(VI) sorption on the ceramic is practically nil except for the first sampling, where 20–40% of the Cr(VI) was sorbed.

Soil solutions were also collected with tension-free tube lysimeters between November 2000 and June 2001 in a field located in the colluvio-alluvial area with a soil similar to OUE 3. The field is planted with mandarin trees and the rows between the trees, as well as the lysimeters, are covered by grass. As phosphorus availability is very limited in this soil (L'Huillier et al., 1998), it had received high inputs of phosphorus (P) fertilizers (6 t  $\text{P}_2\text{O}_5\ \text{ha}^{-1}$ ), calcium carbonate (2 t  $\text{CaO}\ \text{ha}^{-1}$ ) and compost (20 t  $\text{ha}^{-1}$ ) before tree plantation, 4 years before the soil solution collection. Phosphorus was mixed with the soil to two different depths (30 and 60 cm). Water is supplied by drip irrigation. The soil solutions were collected in duplicate at 60-cm depth. Then, the two treatments are noted P30/C60 and P60/C60 for P incorporated at 30 and 60 cm, respectively, and for the soil solutions collected at 60 cm. On selected soil solutions ( $n=78$ ), the Cr(VI) was determined colorimetrically with the *s*-diphenylcarbazide (DPC) method (Bart-

Table 1  
Main physical and chemical properties of the soils

Sample origin	Profile	Horizon	Depth of sampling (cm)	pH		Organic matter		EB				EA	ECEC	Strong acid extractable concentration					
				H <sub>2</sub> O	KCl	C	N	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
						(g kg <sup>-1</sup> )		(cmol kg <sup>-1</sup> )				(g kg <sup>-1</sup> )							
Piedmont	OUE 1	OUE 1–1	0–5	4.6	5.1	36.2	1.62	0.5	0.4	0.1	0.1	0.05	1.7	22	107	623	6	8	31
		OUE 1–4	38–57	4.8	5.8	2.4	0.16	0.1	0.1	0.0	0.0	0.04	0.2	17	103	648	9	9	30
Colluvial	OUE 3	OUE 3–1	0–4	5.1	5.1	76.3	2.37	9.9	2.4	0.5	0.2	0.07	14.4	91	70	539	8	12	27
		OUE 3–4	40–51	5.0	6.1	11.9	0.71	0.2	0.6	0.1	0.0	0.03	1.1	75	72	521	7	11	28
Alluvio-colluvial	OUE 4	OUE 4–2	4–9	4.6	4.7	25.4	1.35	0.2	0.5	0.1	0.0	0.03	1.4	73	63	563	7	12	20
		OUE 4–3	26–39	5.0	6.2	9.6	0.51	0.1	0.2	0.0	0.0	0.05	0.5	42	95	579	9	10	32

EB, exchangeable bases; EA, exchangeable acidity (Al<sup>3+</sup> + H<sup>+</sup>); ECEC, effective cation exchange capacity measured in 0.5 M NH<sub>4</sub>Cl.

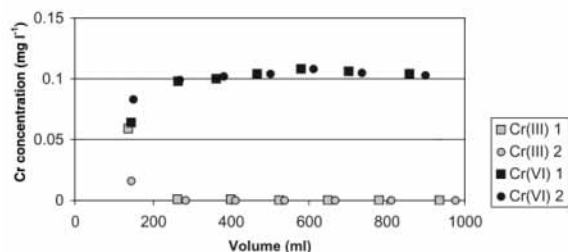


Fig. 1. Laboratory test on the Cr sorption by the ceramic cup sampler: the concentrations of an initial concentration of  $0.1 \text{ mg l}^{-1}$  of either Cr(III) or Cr(VI) were recorded after passing of an increasing volume of the solution through the sampler.

lett and James, 1996) and total Cr by ICP-AES as described previously.

### 3. Results

#### 3.1. Chemical extractions

The strong acid extraction of soil samples (Table 2) showed that the amounts of Cr reached  $13\,700\text{--}21\,900 \text{ mg kg}^{-1}$ . The amounts of metals extracted by KCl were very low with regard to the content of Cr extracted by strong acids, and reached only  $6.5 \text{ mg kg}^{-1}$  at maximum in OUE 4–3. However, up to  $90 \text{ mg kg}^{-1}$  of Cr was extracted by  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Table 2). The extraction yield was lower in surface horizons than in deeper ones. The DCB dissolution indicated that an average of 40% of Cr was associated with Fe-oxides (Table 2).

#### 3.2. Mineralogical studies

The XRD of the sand + silt fractions showed the presence of spinels. As magnetite could be also present, chromite was not determined with certainty. Nevertheless, TEM observations and EDXS analysis revealed the presence of chromite (Fig. 2), but it was rare and not detected in all the observed samples. EDXS analysis of goethite particles indicated Cr content ranging from 0.4 to 7.9% (atomic) with a mean of 2.2% (Fig. 2). Some differences in Cr content of goethite have been observed depending on the position of the soil sample in the profile and the landscape and on the goethite types (Becquer et al., submitted

for publication). These contents and the mineral association are in good agreement with those expected from the DCB extractions.

#### 3.3. Soil solution

##### 3.3.1. Cr concentrations in the soil of the toposequence

Soil solutions collected with the ceramic cups contained only Cr(VI), as Cr(III) is sorbed either in the soil or on the cups (Fig. 1). For 2000, the concentrations of Cr averaged  $4.6$ ,  $15.1$  and  $13.1 \mu\text{g l}^{-1}$  at  $0.1 \text{ m}$  deep for OUE 1, OUE 3 and OUE 4, respectively (Table 3). The concentrations at  $0.4 \text{ m}$  were slightly higher (significant at  $P=0.05$ ) or not significantly different than those at  $0.1 \text{ m}$  for OUE 1 and OUE 3, respectively. However, Cr concentration was substantially lower at  $0.4 \text{ m}$  than  $0.1 \text{ m}$  (significant at  $P=0.001$ ) for OUE 4. The average Cr concentrations decreased progressively with time (Fig. 3). They were 4 times lower for OUE 1 and 2 times lower for OUE 3 and OUE 4 at the end of the sampling period than at the beginning. The same trends were observed at  $0.1$  and  $0.4 \text{ m}$ . For 2001, the concentrations of Cr were systematically lower than those of 2000. The average Cr concentrations were lower than  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  except for OUE 3, where they reached  $10$  and  $7.3 \mu\text{g l}^{-1}$  at  $0.1$  and  $0.4 \text{ m}$  deep, respectively (Table 3).

##### 3.3.2. Cr concentrations in the cultivated soil

The Cr concentrations of the soil solutions collected with the lysimeters averaged  $190$  and  $555 \mu\text{g l}^{-1}$  for treatments P30/C60, P60/C60, respectively, with maximum concentrations reach-

Table 2  
Extractable concentrations of Cr of the soils

Profile	Horizon	KCl	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	CBD	Strong acid
		$\text{mg kg}^{-1}$			
OUE 1	OUE 1–1	0.0	8.2	3466	21 210
	OUE 1–4	4.0	82.8	8904	20 530
OUE 3	OUE 3–1	0.0	4.2	6602	18 470
	OUE 3–4	6.5	73.0	7560	19 160
OUE 4	OUE 4–2	2.5	12.6	9072	13 680
	OUE 4–3	5.5	45.8	8120	21 890

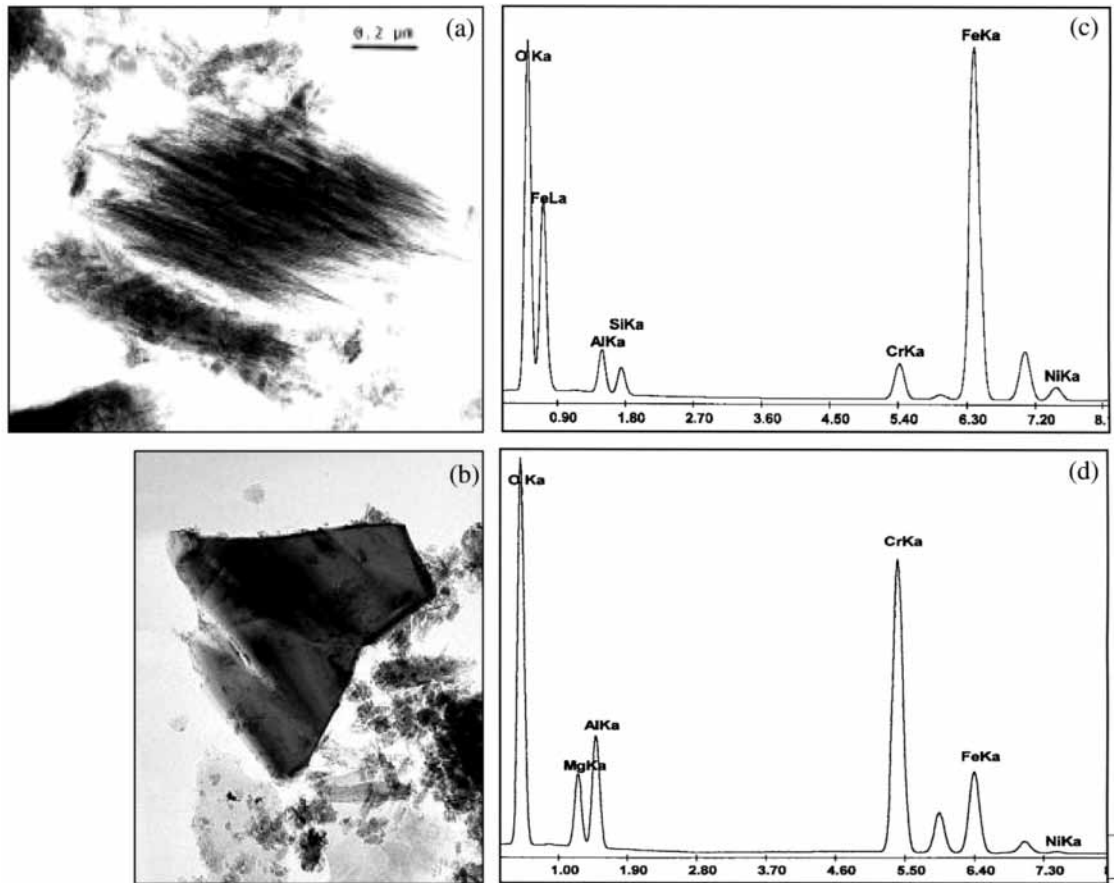


Fig. 2. TEM observations (a, b) and EDX spectra (c, d) of a Cr-rich goethite (a, c) and of chromite (b, d).

Table 3

Mean ( $\pm$  standard deviation) concentrations of Cr in the soil solutions collected at 0.1 and 0.4 m under natural vegetation during 2000 and 2001

Depth m	Profile	Sample number $\mu\text{g l}^{-1}$	Mean	Standard deviation	Sample number		Mean	Standard deviation
					2000	2001		
0.1	OUE 1	32	4.64	3.19	48	2.72	2.33	
	OUE 3	31	15.10	10.28	48	10.04	5.10	
	OUE 4	56	13.06	7.21	40	3.91	2.20	
0.4	OUE 1	54	7.23	5.15	48	3.27	2.93	
	OUE 3	49	12.13	4.95	40	7.30	4.94	
	OUE 4	66	6.62	3.51	48	3.29	3.30	

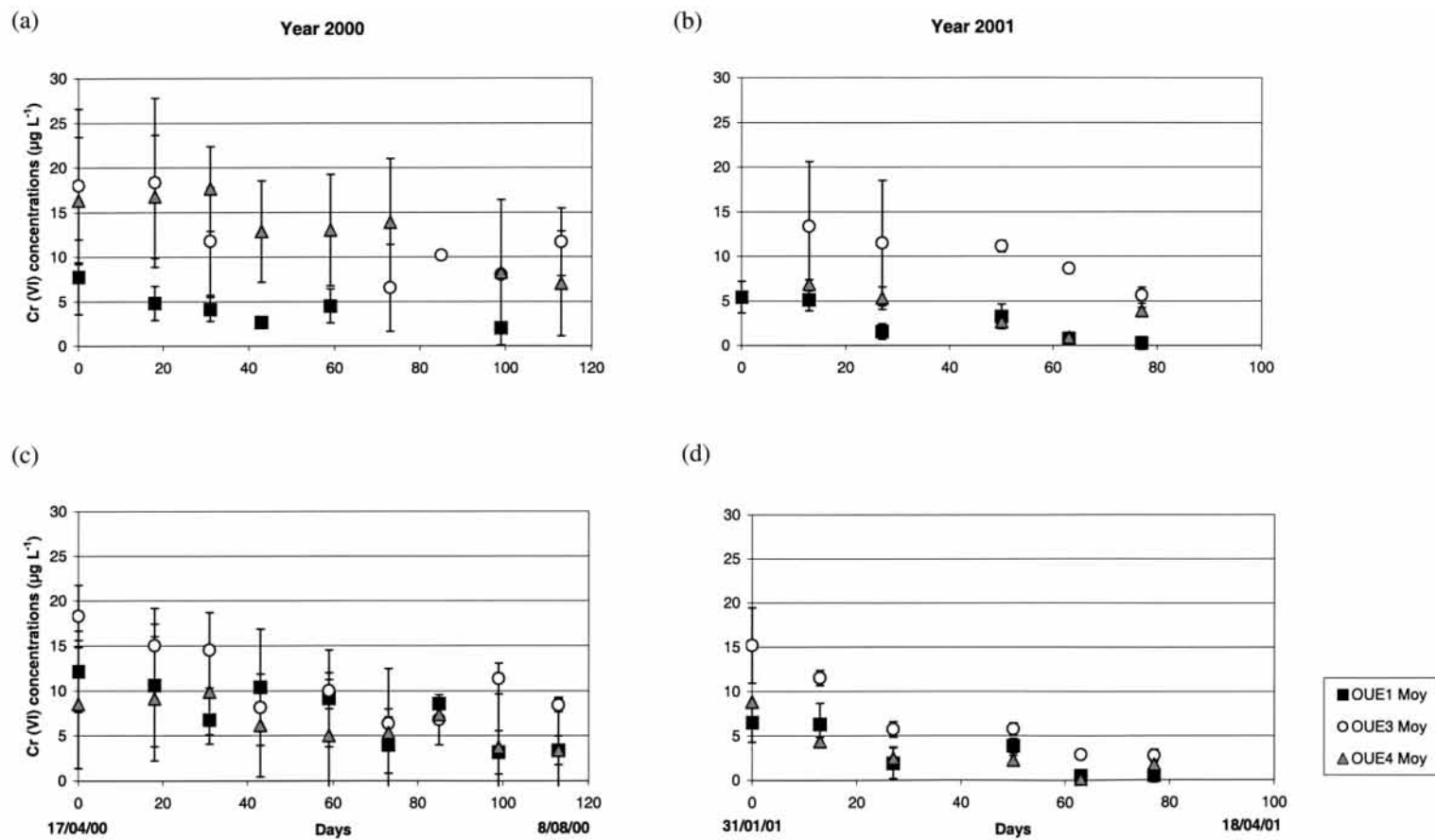


Fig. 3. Time evolution of Cr(VI) concentrations measured at 10 (a, b) and 40 (c, d) cm depth in the rainy seasons of 2000 (a, c) and 2001 (b, d) for three locations (OUE 1, OUE 3 and OUE 4) situated along a soil toposéquence under natural vegetation.

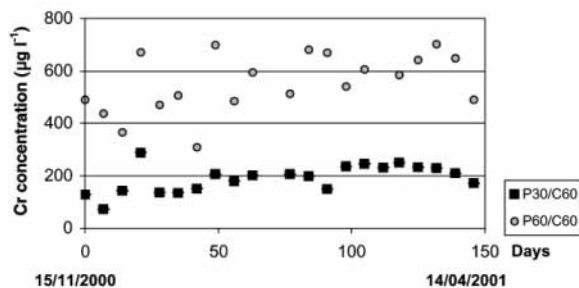


Fig. 4. Time evolution of Cr concentrations measured at 60 cm depth during the rainy seasons of 2000–2001 in a field highly fertilized with phosphorus (in P30/C60 treatment, P was incorporated to 30 cm depth, and in P60/C60 treatment, P was incorporated to 60 cm depth).

ing  $700 \mu\text{g l}^{-1}$  for P60/C60 (Fig. 4). The Cr concentrations of these soil solutions collected under a field fertilized with high amount of P are therefore 10–50 times higher than those collected under natural vegetation (OUE 3). The determinations with the DPC method showed that all the Cr was in the Cr(VI) form. Speciation of Cr(VI) performed with the MINEQL+ V 4.5 software (Schecher and McAvoy, 1998) showed that more than 99% of the Cr(VI) was in the  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{HCrO}_4^-$  forms, the proportion between the two species depending on the pH of the soil solution (Fig. 5).

## 4. Discussion

### 4.1. Cr sources

The larger effectiveness of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  over KCl indicated that exchangeable Cr was mainly under the anionic form of Cr(VI). The lower levels of exchangeable Cr in surface horizons than in deeper ones were in good agreement with the lower Anionic Exchange Capacity measured in A horizons than in Bo (Becquer et al., 2001) and the greater sorption capacity of Bo horizons for phosphorus (Dubus et al., 1998). In the deep horizons, the  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  extractable Cr(VI) decreased markedly from the piedmont soil (OUE 1) to the alluvio-colluvial soil (OUE 4). As the colluvio-alluvial soils (OUE 3 and OUE 4) are richer in organic matter and OUE 4 is subjected to temporarily waterlogging leading to Fe(II) production,

reduction of Cr(VI) to Cr(III) is thought to occur in this conditions (Fendorf, 1995) and can partly explain the decrease of Cr concentrations.

A large part of Cr was associated with Fe-oxides in these soils as noticed earlier (Nalovic and Quantin, 1972; Schwertmann and Latham, 1986) and in such mineral phases, Cr substitute isomorphically for Fe (Schwertmann et al., 1989). These compounds are poorly solubilized except in waterlogged conditions, where Fe reduction due to ferri-reducing bacteria occurs (Quantin et al., 2001). In such conditions, Cr solubilisation was not observed in batch experiments (Quantin et al., 2001), but the amount of Cr associated with poorly crystallised Fe-oxides increase (Quantin et al., 2002b) indicating a redistribution of Cr species into the solid phase to more labile species. Cr that was not associated to Fe-oxides was mainly present in chromite and therefore unavailable.

### 4.2. Cr availability in the soil solutions

Soil solution analysis allows direct analysis of the medium surrounding the roots. Sampling methods display various limitations, because the element concentrations may vary substantially according to the extraction procedures (Dahlgren, 1993). For ceramic cup samplers, the retention of significant quantities of trace metals occurs on certain sampling devices (McGuire et al., 1992; Wenzel and Wieshammer, 1995). Cr(III) sorption occurring on the sample devices used decreased the concentrations of Cr measured in the soil solution. The tube lysimeters are more suitable to the collection of both Cr(III) and Cr(VI) species. However, the concentration of the toxic Cr(VI) was not affected by the suction cups.

Cr concentrations in the soil solutions collected under natural vegetation were of the same order than those reported in other studies for ultramafic soils (Anderson et al., 1973; Proctor et al., 1981). Gasser et al. (1994) found Cr concentrations ranging from 0.1 to  $3.2 \mu\text{M l}^{-1}$  in soil solution collected with tension-free lysimeter. However, they worked on serpentinic soils with a lot of coarse fragments of rocks and they noticed that only 28% of Cr was present in dissolved form in their samples, the remaining being in colloidal form.



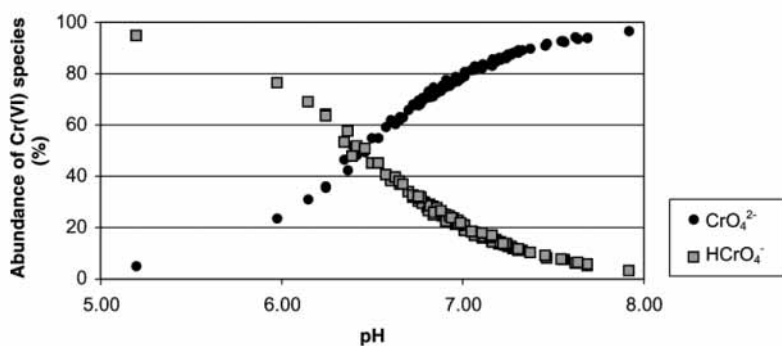


Fig. 5. Abundance of Cr(VI) species in the soil solutions collected in the field calculated with MINEQL+.

The decrease of the Cr concentration during the wet season has considerable environmental importance. During the dry season, the oxidation of Cr(III) to Cr(VI) is expected to occur. Mn-oxides, which have been proved to be the only naturally occurring oxidant of Cr(III) (Fendorf, 1995), were observed by TEM in OUE 4 (Quantin et al., 2002a). Although these compounds were not detected with XRD or TEM in the other profiles, they are thought to occur as expected from hydroxylamine extractions (Becquer et al., submitted for publication) and to lead to the oxidation of Cr(III). Cr(VI) accumulates on Fe-oxides, accounting for the flux of Cr(VI) which takes place at the beginning of the next wet season. During the wetting phase, the redox potential decreases and Cr(VI) can be reduced by both organic material and  $\text{Fe}^{2+}$ . This leads to the decreasing of Cr(VI) in the soil solution. However, the rate of the chromate reduction has been proved to be generally low, especially when the soil pH is over 4.5 (Eary and Rai, 1991). In OUE 4, particularly in the deep horizon OUE 4–3 where waterlogging occurs, the Cr(VI) concentration decreased more sharply than in the other horizons. In OUE 1, the Cr(VI) concentration remained lower than in colluvio-alluvial soils although waterlogging is not suspected to occur. The amount of Mn-oxides extracted by hydroxylamine hydrochloride ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) was substantially lower than in other profiles with contents of 840 to 2200–3000  $\text{mg kg}^{-1}$  in OUE 1 and OUE 3–OUE 4, respectively (Becquer et al., submitted for publication). Therefore, the Cr(III) oxidation remained probably low in OUE 1.

Whereas under natural vegetation the Cr concentrations remained relatively low, under highly P fertilized crops, the Cr(VI) concentrations can be over  $500 \mu\text{g l}^{-1}$ . Cr concentration in soil solutions is substantially increased after the input of phosphorus fertilizers. Due to its anionic nature, Cr(VI) has a high affinity for iron oxides and XAFS studies show that Cr(VI) forms an inner-sphere complex on goethite (Fendorf, 1995). However, the greater retention strength of phosphate over Cr(VI) (Bartlett and Kimble, 1976) led to its desorption from the goethite after P fertilizer inputs. The Cr concentrations were significantly lower in the P30/C60 treatment. The inputs of P can desorb the anionic Cr(VI) sorbed on the iron oxide surfaces and then to increase the Cr concentrations in the soil solutions. However, when the incorporation of P is only made on the top 30 cm of the soil, the soluble Cr(VI) can be reabsorbed between 30 and 60 cm depth leading to the decrease of Cr concentration.

Under highly P fertilized crops, the Cr(VI) concentrations can be over  $500 \mu\text{g l}^{-1}$ . Different studies have shown that  $0.25\text{--}1 \text{ mg l}^{-1}$  Cr(VI) in nutrient culture decrease the yield, the macro- and micro-nutrients uptake and different metabolic activities of plants (Turner and Rust, 1971; Sharma et al., 1995; Bini Maleci et al., 1999). In these soils, the very high fixation of phosphorus (Dubus et al., 1998) imposes high phosphorus inputs to prevent yield limitations for crops (L'Huillier et al., 1998). However, the leaching of Cr(VI) after these inputs has most probably a harmful effect on crops and may have major environmental consequences.

## 5. Conclusion

Despite the presence of a large part of Cr in highly insoluble solid phases such as chromite and Cr-substituted goethite, Cr was also present in the soil solutions collected under natural vegetation. The most available fraction was the exchangeable Cr in the highly toxic anionic form Cr(VI). However, its retention on the Fe-oxides limited its concentration below 15–20  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Under crops, the phosphorus fertilizer inputs increased its solubility and Cr concentrations reached 700  $\mu\text{g l}^{-1}$ . In these conditions, toxicity phenomena for crops are expected. The potential risk varied according to the position of the soils in the landscape, to their physico-chemical characteristics and to the prevailing edaphic conditions. Cr availability was larger in well-aerated colluvial soils whereas in alluvial soils, where waterlogging occurs, the Cr contents in the soil solutions was limited.

## Acknowledgments

This work was supported by the GESSOL (fonctions environnementales des sols et GESTION du patrimoine SOL) program of the French ministry of national development and environment (MATE) and by the South Province of New Caledonia through the program with IRD on the 'étude de l'influence sur le comportement des plantes cultivées des contraintes chimiques et physiques des sols dérivés des massifs ultrabasiques'. The authors wish to thank W. Nigoté for collecting soil solution samples in the field, the staff of the IRD Analysis Laboratory (Nouméa, New Caledonia) for the analytical determinations and J. Ghanbaja for TEM-EDXS analysis.

## References

- Anderson AJ, Meyer DR, Mayer FK. 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. *Aust J Agric Res* 1973;24:557–571.
- Baker AJM, Proctor J, Reeves RD. The vegetation of ultramafic (Serpentine) Soils. Intercept, Andover, Hampshire, UK, 1992, 509.
- Bartlett RJ, James BR. Chromium. In: Sparks DL, editor. *Methods of soil analysis, part 3, chemical methods*. Madison, WI, USA: SSSA, ASA, 1996. p. 683–701.
- Bartlett RJ, Kimble JM. Behavior of chromium in soils: I. Hexavalent forms. *J Environ Qual* 1976;5:373–383.
- Becquer T, Bourdon E, Pétard J. Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. *C R Acad Sci Paris Série IIA* 1995;321:585–592.
- Becquer T, Pétard J, Duwig C, Bourdon E, Moreau R, Herbillon AJ. Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia. *Geoderma* 2001;103:291–306.
- Bini Maleci LB, Gabbriellini R, Gonnelli C, Paolillo A. The effect of CrVI on the seedling development of two species of calendula (*C. arvensis* L. and *C. officinalis* L.). In: Wenzel WW, Adriano DC, Alloway B, Doner HE, Keller C, Lepp NW, Mench M, Naidu R, Pierzynski GM, editors. *Fifth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, 11–15 July 1999, Vienne, Autriche, 1999, 1146–1147.
- Bourrelie P-H, Berthelin J. Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion. *Académie des sciences, rapport no. 42*, Lavoisier, Paris, 1998, 440.
- Brooks RR. *Serpentine and its vegetation: a multidisciplinary approach*. Portland, OR: Diacorides Press, 1987, 454.
- Dahlgren RA. Comparison of soil solution extraction procedures: effect on solute chemistry. *Commun Soil Sci Plant Anal* 1993;24:1783–1794.
- Dubus I, Becquer T, Bonzon B, Calvet R. Phosphorus sorption in two Geric Ferralsols of New Caledonia. *XVIe Congrès Mondial de Science du Sol*, 20–26 août 1998, Montpellier, France, 1998.
- Eary LE, Rai D. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions. *Soil Sci Soc Am J* 1991;55:676–683.
- FAO. The world reference base for soil resources. *World Soil Resources Report no. 84*. ISSS/AISS/IBG/ISRIC/FAO, Rome, 1998, 88.
- Fendorf SE. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* 1995;67:55–71.
- Gasser UG, Juchler SJ, Sticher H. Chemistry and speciation of soil water from serpentinitic soils: importance of colloids in the transport of Cr, Fe, Mg and Ni. *Soil Sci* 1994;158(5):314–322.
- Holmgren GGS. A rapid citrate–dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci Soc Am Proc* 1967;31:210–211.
- Jaffré T. *Végétation des roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie*. Travaux et Documents, 124. ORSTOM, Paris, 1980, 275.
- Jaffré T, Reeves RD, Becquer T (editors). *Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères*. Second International Conference on Serpentine Ecology, July 1995, ORSTOM, Nouméa, Nouvelle-Calédonie, 1997, 306.
- L'Huillier L, Edighoffer S. Extractability of nickel and its concentration in cultivated plants in Ni rich ultramafic soils of New Caledonia. *Plant Soil* 1996;186:255–264.
- L'Huillier L, Dupont S, Dubus I, Becquer T, Bourdon E, Laubreaux P, Bonzon B. Carence et fixation du phosphore dans les sols ferrallitiques ferritiques de Nouvelle-Calédonie. *XVIe Congrès Mondial de Science du Sol*, 20–26 août 1998, Montpellier, France, 1998.

- McGuire PE, Lowery B, Helmke PA. Potential sampling error: trace metal adsorption on vacuum porous cup samplers. *Soil Sci Soc Am J* 1992;56:74–82.
- Nalovic L, Quantin P. Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites. Interprétation d'observations à l'aide de la microsonde de Castaing. *Cah ORSTOM, sér Pédol* 1972;X:389–410.
- Proctor J, Woodell SRJ. The ecology of serpentine soils. *Adv Ecol Res* 1975;9:255–366.
- Proctor J, Johnston WR, Cottam DA, Wilson AB. Field-capacity water extracts from serpentine soils. *Nature* 1981;294:245–246.
- Quantin C, Becquer T, Rouiller JH, Berthelin J. Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. *Biogeochemistry* 2001;53(3):323–340.
- Quantin C, Becquer T, Berthelin J. Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. *C R Geoscience* 2002a;334:273–278.
- Quantin C, Becquer T, Rouiller JH, Berthelin J. Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. *Soil Sci Soc Am J* 2002b, in press.
- Roberts BA, Proctor J, editors. *The ecology of areas with serpentinized rocks: a world view*. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1992, 509.
- Schecher WD, McAvoy DC. MINEQL+, a chemical equilibrium modeling system, version 4.5 for windows; user's manual. Environmental Research Software, Hallowell, ME, USA, 1998, 318.
- Schwertmann U, Latham M. Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols. *Geoderma* 1986;39:105–123.
- Schwertmann U, Gasser U, Sticher H. Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. *Geochim Cosmochim Acta* 1989;53:1293–1297.
- Sharma DC, Chatterjee C, Sharma CP. Chromium accumulation and its effects on wheat (*Triticum aestivum* L. cv. HD 2204) metabolism. *Plant Sci* 1995;111:145–151.
- Soane BD, Saunder DH. Nickel and chromium toxicity of serpentine soils in Southern Rhodesia. *Soil Sci* 1959;88:322–330.
- Stueber AM, Goles GG. Abundances of Na, Mn, Cr, Sc and Co in ultramafic rocks. *Geochim Cosmochim Acta* 1967;31:75–93.
- Turner MA, Rust RH. Effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans. *Soil Sci Soc Am Proc* 1971;35:755–758.
- Wenzel WW, Wieshammer G. Suction cup materials and their potential to bias trace metal analyses of soil solutions: a review. *Intern J Environ Anal Chem* 1995;59:277–290.
- Whittaker RH, Walker RB, Kruckerberg AR. The ecology of serpentine soils: a symposium. *Ecology* 1954;35(2):258–288.

## **Annexe V**

### **Les métaux disponibles dans la solution du sol**

---

**Becquer T., Quantin C., Sicot M. et Boudot J.P., à soumettre.**

**Metal concentrations in Ferralsols under natural vegetation and crops  
in New Caledonia.**

**Chemosphère.**



1 **Metal concentrations in Ferralsols under natural vegetation and**  
2 **crops in New Caledonia**

3  
4 T. Becquer<sup>a,\*</sup>, C. Quantin<sup>b</sup>, M. Sicot<sup>c</sup>, J.P. Boudot<sup>d</sup>

5  
6 <sup>a</sup> UMR 137 Biodiversité et Fonctionnement des Sols, IRD/Embrapa Cerrados, CP 7091, 71619-  
7 970 Brasilia-DF, Brazil

8 <sup>b</sup> Université Paris Sud XI, FRE OrsayTerre 2566, Bat. 504, F-91405 Orsay Cedex, France

9 <sup>c</sup> IRD, Laboratoire d'Agropédologie, BP A5, 98848 Nouméa Cedex, New Caledonia

10 <sup>d</sup> Laboratoire des interactions micro-organismes-minéraux-matières organiques dans les sols  
11 (LiMos), UMR 7137 du CNRS, Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré, Nancy I, BP  
12 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

13  
14 <sup>\*</sup> Corresponding author. Tel: +55 61 388 98 70; fax: +55 61 248 53 78

15 E-mail address: becquer@cpac.embrapa.br (T. Becquer)

16  
17 Address for editorial correspondence:

18 Dr. T. BECQUER

19 IRD

20 CP 7091

21 71619-970 Brasilia-DF

22 Brazil

1 **Abstract**

2 The chemistry of soil water samples and the potential toxicity of trace metals (Co, Cr, Cu, Ni,  
3 Mn) on soils formed on ultramafic rocks were both investigated. Soil solutions were collected (i)  
4 along a soil toposequence under natural vegetation; (ii) under a crop field. In waters obtained  
5 from the latter, metal speciation and species activity were computed with the WHAM 6 model.  
6 Under natural vegetation, total element concentrations varied with the soil topographic position.  
7 Upslope, in the well drained piedmont and colluvial soils, they were relatively low with mean  
8 concentrations  $< 0.25 \mu\text{M L}^{-1}$  for Co and Cr and  $< 1 \mu\text{M L}^{-1}$  for Ni and Mn. Downslope, in the  
9 temporarily waterlogged alluvial soils, they reached 41 (Mn), 5.5 (Ni), 1.6 (Co) and  $< 0.25$  (Cr)  
10  $\mu\text{M L}^{-1}$ . Under crops, Ni, Mn and Co concentrations were similar than under natural vegetation,  
11 but Cr concentration averaged  $5 \mu\text{M L}^{-1}$ . Cu concentration was close to  $1 \mu\text{M L}^{-1}$ . Free ion  
12 species amounted to more than 95% of all species for Co, Ni and Mn but only 29% for Cu. Cr  
13 was almost entirely in the Cr(VI) form, with the two main species being  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{HCrO}_4^-$ . The  
14 free-metal ion activities were either in the range 60-82% (Ni, Co, Mn, Cu,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) or in the range  
15 87-95% ( $\text{HCrO}_4^-$ ) of the corresponding free-metal ion concentration. Ni and Cr are potentially  
16 toxic for crops in both the well drained colluvial soil and the poorly drained alluvial soil. In the  
17 latter, Co and, to a lesser extend, Mn are also potentially toxic. Both the high level of metals and  
18 the chemical species under which they occur in solution could limit the use of the land for  
19 agricultural purpose.

20

21 *Keywords:* Trace metals (Co, Cr, Cu, Mn, Ni); Soil solution; Speciation; Toxicity; New  
22 Caledonia

23

1

## 2 **1. Introduction**

3 Ecosystems developed on ultramafic rocks have been widely investigated throughout the  
4 world, and their floristic, edaphic and physiological features well identified (Baker et al., 1992;  
5 Brooks, 1987; Jaffré, 1980; Jaffré et al., 1997; Proctor and Woodell, 1975; Whittaker et al.,  
6 1954). Studies dealing with soil characteristics and mineral composition of plant species growing  
7 on such soils showed that the chemical causes of their infertility lie mainly in deficiencies in  
8 major elements such as P, K and Ca. Other factors like the excess of Mg (Proctor, 1970), the  
9 imbalance of the Ca/Mg ratio (Jaffré, 1976; Proctor, 1971; Whittaker et al., 1954) and high  
10 contents of metals such as nickel (Ni), chromium (Cr), manganese (Mn) and cobalt (Co) are also  
11 often pointed out but are not clearly involved in all cases (Proctor and Nagy, 1992).

12 The phytotoxicity of Co, Cr, Mn and Ni is well known and several studies have shown  
13 that relatively low concentrations in these metals in soil solutions could poison different plant  
14 species. Concentrations of 0.08-500  $\mu\text{M L}^{-1}$  for Co (Anderson et al., 1973; Chatterjee and  
15 Chatterjee, 2000; Liu et al., 2000), 11-40  $\mu\text{M}$  for Ni (Anderson et al., 1973; L'Huillier et al.,  
16 1996; Taylor et al., 1991; Zornoza et al., 1999), 8-50  $\mu\text{M L}^{-1}$  Cr(VI) (Bini Maleci et al., 1999;  
17 Sharma et al., 1995; Turner and Rust, 1971) or 37  $\mu\text{M}$  Mn (Taylor et al., 1991) in solution culture  
18 or refined sand result into the alteration of several metabolic activities, in a significant reduction  
19 of root and leaf development, and in a restricted growth for several crop species.

20 The assessment of metals toxicity in soil solution is not only a function of the total metals  
21 concentrations but requires a careful examination of the prevailing metal chemical species. The  
22 complexation of metals by organic or inorganic ligands can reduce both their activity and their  
23 bioavailability (McLaughlin et al., 2000). In addition, cations such as Ca and Mg, and to a lesser



1 extend K, Na or  $\text{NH}_4^+$  have been shown to mitigate metals toxicity to plants. Different studies  
2 have shown that Ca and Mg alleviate the phytotoxicity of both Mn (Goss et Carvalho, 1992;  
3 Robson and Loneragan, 1970) and Ni (Gabrielli and Pandolfini, 1984; Robertson, 1985).  
4 However, Parker et al., (1998) showed for Cu that these effects should be mostly ascribed to  
5 changes in ionic strength and thus in  $\text{Cu}^{2+}$  activity.

6 In New Caledonia, outcrops of ultramafic rocks cover 5500 km<sup>2</sup>, accounting for about  
7 one-third of the Grande Terre area. The lack of fertile croplands leads to the increasing use of  
8 these soils for agricultural production. Although their low mineral fertility could be corrected  
9 through inputs of fertilizers and lime, metal toxicity continue to act under such cultivation  
10 pattern. Most of studies have focussed on the accumulation of metals in hyperaccumulator plants  
11 (Jaffré and Schmid, 1974; Jaffré et al., 1976), whereas only few works dealt with crop plants  
12 (L'Huillier and Edighoffer, 1996). Little is known about soil solutions in ultramafic soils  
13 (Anderson et al., 1973; Gasser et al., 1994; Proctor et al., 1981), which contains the most readily  
14 available fraction of metals to plants, and no study dealt with crop systems.

15 A detailed knowledge of the soil solution composition is required to assess the potential  
16 toxicity of metals in such environment. The present paper deals with the soil solution  
17 composition in a soil toposequence under natural vegetation and in a cultivated field. The total  
18 concentration in metals in soil solutions was measured and metal speciation and species activity  
19 computed with a speciation program. Free metal activities were compared to their toxic threshold  
20 reported in the literature in order to evaluate their possible toxicity for plants.

21

## 22 **2. Material and methods**

### 23 *2.1. Study area and soils characteristics*

1           The study was performed in the Ouénarou area in the South of New Caledonia. The  
2 climate was characterised by annual precipitation amounting to approximately 2300 mm (years  
3 2000-2001). Rainfall occurred throughout the year with most of half occurring from January to  
4 April. The mean annual temperatures were 17.1 °C for minima, 25.7 °C for maxima.

5           The Ouénarou area corresponds to piedmont and valleys of massifs suitable for  
6 cultivation. The soils are Geric Ferralsols (FAO, 1998), comprising upslope sedentary soils  
7 grading progressively downwards towards colluvial, then towards alluvial soils, all deriving from  
8 weathered peridotites. Different types of soil, essentially controlled by their topographic position  
9 in the landscape, have been distinguished along a soil toposequence: a highly weathered and  
10 unsaturated soil on a mountain piedmont (OUE1), followed by a colluvio-alluvial soil with some  
11 poorly weathered silicates (OUE3), then followed by an alluvial soil on terraces, subjected to  
12 temporary waterlogging (OUE4). Their main features are described elsewhere (Becquer et al.,  
13 1995; Becquer et al., 2001) and some of their chemical characteristics are shown in Table 1.

14

## 15 *2.2. Soil solution collection and analysis*

16           Soil water samples were collected with ceramic cups samplers (SDEC, France, Catalog  
17 N° SPS2xx4BM3) under natural vegetation in plots located in the three soil types studied. After  
18 cleaning with  $10^{-3}$  M HCl and washing with ultrapure water, the samplers were inserted in the  
19 soil at two depths (10 and 40 cm) with eight replicates per depth. Soil solution samples were  
20 taken at approximately 2 weeks intervals from April to August 2000 and from January to July  
21 2001. A sub sample of each sample was acidified with 1M HNO<sub>3</sub> in the field for cation analysis,  
22 an other sub sample was left in its natural condition for pH determination.

1           Soil solutions were collected with tension-free tube lysimeters between November 2000  
2 and November 2001 in a field located in the colluvio-alluvial area with a soil similar to OUE3.  
3 The field is planted with mandarin trees and the rows between the trees, as well as the lysimeters,  
4 are covered by grass. As phosphorus availability is very limited in this soil (L'Huillier et al.,  
5 1998), it had received high inputs of P fertilizers (2 tons P ha<sup>-1</sup>, as phosphate supertriple), as well  
6 as lime (1.4 ton Ca ha<sup>-1</sup> as crushed calcium carbonate) and urban compost (20 tons ha<sup>-1</sup>) before  
7 tree plantation, 4 years before soil solutions collection. Phosphorus was mixed with the soil up to  
8 three different depths (30, 60 and 90 cm). Water and fertilizers (N, K) were supplied by drip  
9 irrigation and soil solutions were collected at 60 or 90 cm depth. Then, three treatments were  
10 compared: T1, where P was incorporated up to 30 cm and the soil solution collected at 60 cm;  
11 T2, where P was incorporated up to 60 cm and the soil solution collected at 60 cm; T3, where P  
12 was incorporated up to 90 cm and the soil solution collected at 90 cm. All samples were filtered  
13 with pre-rinsed cellulose nitrate Sartorius filters, 0.45 µm pore diameter, stored at 5°C and  
14 analysed within a period of 5 days after collection. A sub sample of each samples was also  
15 acidified with 1M HNO<sub>3</sub> for cation analysis. Results are the mean of two replicates.

16           Total inorganic elements were determined by inductively coupled plasma atomic emission  
17 spectrometry (ICP-AES). On selected soil solutions, Cr(VI) was determined colorimetrically with  
18 the s-diphenylcarbazide (DPC) method (Bartlett and James, 1996). Dissolved organic carbon  
19 (DOC) was determined with a Carlo Erba carbon analyser. The pH was measured using a  
20 combined glass electrode.

21

22    2.3. *Testing the metal sorption on ceramic cups*

1 Metals sorption on ceramic cups was evaluated. After cleaning as indicated previously,  
2 the cups were placed in duplicate in bechers containing a solution of about  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  of either  
3 Co, Mn, or Ni as  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , respectively, or  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  of Cr as  
4  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  [Cr(III)] or  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  [Cr(VI)]. Then, approximately 600-1000 ml of either solutions  
5 were drawn through the ceramic samplers with a vacuum by successive sub-samples of 100-150  
6 ml and analysed for their metal content as previously. The metal concentrations which were then  
7 found are presented in Figure 1. The curves of Co, Mn or Ni showed a similar behaviour. During  
8 a first phase, corresponding to 200-400 mL of solution drawn through the ceramic cup, sorption  
9 occurred. Then, the concentrations of metals were of the same order or slightly higher than the  
10 incident concentration, indicating that no more sorption occurred and sometimes that some  
11 desorption took place. For Cr, the sorption of Cr (III) on the cup was practically total whereas the  
12 sorption of Cr(VI) was practically nil except for the first sampling, where 20-40% of the Cr(VI)  
13 was sorbed. These results showed that the ceramic cups are suitable to monitor metal  
14 concentrations in soil solutions, except for Cr(III).

15

#### 16 *2.4. Speciation calculations and statistical analysis*

17 Speciation of metals in the collected soil solutions was computed with the WHAM  
18 (Windermere Humic Aqueous Model) V. 6.0.9 program (Tipping, 1994, 1998). The equilibrium  
19 constants used were those of the MINTEQA2 rev. 1999 database converted so that they will be  
20 compatible with WHAM 6 [correction for water hydrolysis and reference change for Cr(III)].  
21 Computations were performed at  $25^\circ\text{C}$  and  $p\text{CO}_2 = 3.5 \times 10^{-4}$  atm. The activities of the ion species  
22 were also computed by the WHAM model according to the Debye-Huckel equation. Statistical  
23 analyses were performed with the STATISTICA software.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23

### **3. Results**

#### *3.1. Soil solution composition*

##### *3.1.1. Uncultivated toposequence*

The concentrations of the various chemical parameters analysed during the two rainy seasons in 2000 and 2001 are shown in Figures 2 and 3 for major cations and trace-elements, respectively.

The pH of the leaching soil solutions collected at 20 and 40 cm depth was slightly acidic and range mostly from 5.6 to 6.3. Cation concentrations were always very low (Fig. 2), ranging from 20 to 170  $\mu\text{M L}^{-1}$  for Ca and Mg, from 50 to 320  $\mu\text{M L}^{-1}$  for Na and staying always at less than 20  $\mu\text{M L}^{-1}$  for K. There were only slight variations between soil profiles, depth of suction cups and dates of collection, except for the concentrations of Na that were higher in the colluvio-alluvial soil (OUE3). The Mg/Ca ratios, that are close to 0.5 in the soil solutions of the highly weathered profile of the piedmont (OUE1), increased slightly to 1–1.5 in the alluvio-colluvial area (OUE3 and OUE4).

Trace metals concentrations in soil solutions were more variable among soil profiles (Fig. 4). Mn and Co were generally in low concentrations in OUE1 and OUE3 ( $< 1 \mu\text{M L}^{-1}$  and  $< 0.25 \mu\text{M L}^{-1}$ , respectively), but were decidedly higher in OUE4, where they averaged 41  $\mu\text{M L}^{-1}$  and 1.6  $\mu\text{M L}^{-1}$ , respectively. In the latter soil, their concentrations were particularly high between February 13 and April 4, 2001. During this period rainfall was particularly high as well as the water table. Ni showed a similar behaviour, with a low average concentration ( $< 0.2 \mu\text{M L}^{-1}$ ) in OUE1 and a high average concentration (5.5  $\mu\text{M L}^{-1}$ ) in OUE4. However in OUE3, unlike for Mn and Co, whose concentrations were as low as in OUE1, the concentrations of Ni were

1 intermediate between OUE1 and OUE4 ( $2 \mu\text{M L}^{-1}$ ). For Cr, the concentrations were always  
2 below  $0.25 \mu\text{M L}^{-1}$ . They were even lowered in 2001, when the concentrations of Mn and Co  
3 increased.

4

### 5 *3.1.2. Cultivated soil*

6 In the cultivated soil (Fig. 4), concentrations in major elements were higher, due to the  
7 amendment and fertilizer inputs. The main compounds in the soil solutions were  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  
8  $\text{Cl}^-$ , who showed similar trends over time. The pH of the soil solutions was in the range 6.3 – 7.9.  
9 The average concentrations of Mn, Co and Ni were of the same order than in OUE3 under natural  
10 vegetation ( $0.55$ ,  $0.05$  and  $0.41 \mu\text{M L}^{-1}$ , respectively). Cr concentrations were decidedly higher  
11 than under natural vegetation, with a mean concentration reaching  $5.3 \mu\text{M L}^{-1}$ , and even  $14 \mu\text{M L}^{-1}$   
12 in treatment T2 in 2000. Cu concentration was close to  $1 \mu\text{M L}^{-1}$ . There is no significant  
13 difference for Mn and Co between the various treatments, but differences are significant for Cu,  
14 Ni ( $p < 0.05$ ) and Cr ( $p < 0.001$ ).

15

### 16 *3.2. Speciation of metals in soil solution of cultivated soil*

17 Metal speciation was computed on the free leaching waters collected at 60 and 90 cm  
18 depth in the cultivated soil. A similar pattern was obtained for the various lysimeters and the  
19 results are presented for only one duplicate of the T1 treatment (Fig. 5). The metals were leached  
20 predominantly as free-ions species ( $\text{Mx}^{2+}$ ), except for Cu for which a significant amount of  
21 organic Cu occurred. Free metal species ranged to 71-98% for Ni (mean: 95%), 71-98% for Co  
22 (mean: 95%) and 70-97% for Mn (mean: 92%), but only to 0-89% for Cu (mean: 29%), as  
23 compared to each total metal concentration. Cr(VI) was in the  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{HCrO}_4^-$  forms, with

1 percentages of 48-90% (mean: 70%) and 11-52% (mean: 30%) of the total Cr VI concentration,  
2 respectively. The proportion between these two species depends on the pH of the soil solution  
3 (Becquer et al., 2003). The complexes with organic C were generally low, ranging from less than  
4 10% (Co, Cr, Ni) (mean: 1-3%) to 0-28% (Mn) (mean: 4%). Only the organic forms of Cu often  
5 predominated (0-100%, mean: 65% of total Cu) over the inorganic ones.

6 The activity of the main metal species is reduced to only 35-65% (Cr(III)), 60-82% (Ni<sup>2+</sup>,  
7 Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and 87-95% (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) of the corresponding metal species  
8 concentration, in relation to the whole chemical features of the solutions studied.

9

## 10 **4. Discussion**

### 11 *4.1. Soil solution concentrations*

12 The chemical composition of the soil solutions in ultramafic soils has been poorly  
13 investigated (Anderson et al., 1973; Proctor et al., 1981; Gasser et al., 1994). The low  
14 concentration of major ions, especially Ca and K, has often been put forward to explain the  
15 infertility of these soils, as concentrations as low as 1-10 µM have been reported for Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup>  
16 (Proctor et al., 1981; Gasser et al., 1994). In addition, the excess of Mg<sup>2+</sup> and the imbalance  
17 between Ca and Mg have been proposed as an explanation of the toxic effects of these soils on  
18 several of the plants (Proctor, 1970). In the natural soils studied, the concentrations of major  
19 elements, that are nearly the same than those reported elsewhere, are clearly a limiting factor for  
20 most of plants and explain the ecological specificity of this environment. The Mg/Ca molar ratio  
21 is close to unity, however, so that it has probably a poor influence on plant toxicity in such highly  
22 weathered Ferralsols. Under fertilized crops, the Ca and K concentrations, as well as those of the

1 others major elements, are 10-1000 times higher than in natural conditions and the Mg/Ca is  
2 close to 0.2. Then, the major elements are probably not a limiting factor for plant growth.

3         The toxicity of Ni and Cr in soil developed on ultramafic rocks has been noticed for a  
4 long time (Whittaker, 1954; Soane and Saunder, 1959). Ni, Cr and Co concentrations in soil  
5 solutions collected under natural vegetation in our well drained soils (OUE1 and OUE3) were of  
6 the same order than most of those reported in other studies dealing with ultramafic soils  
7 (Anderson et al., 1973; Proctor et al., 1981). Gasser et al. (1994) found Cr concentrations  
8 sometimes higher ( $0.1-3.2 \mu\text{M L}^{-1}$ ), but they stated that only 28% of the Cr in their soil solution,  
9 collected with tension-free lysimeter in a serpentine soil with coarse rock fragments, was present  
10 in dissolved form, the remaining being in the colloidal form. In our study the concentrations of  
11 Ni, Co and Mn varied substantially according to the position of the soil in the landscape. Their  
12 concentrations are one to two orders of magnitude higher in the temporarily waterlogged alluvial  
13 soil (OUE4) than in the well drained soils (OUE1 and OUE3). Previous works has shown that the  
14 release of Mn (together with smaller amounts of Co and Ni) from Mn oxides and, to a lesser  
15 extend, the release of Ni and Cr from Fe oxides, by ferri-reducing bacteria under waterlogged  
16 conditions, should be considered as the main processes accounting for the mobilization of Mn,  
17 Co and Ni in the lower part of the toposequence (Quantin et al., 2001, 2002). The soil solution  
18 concentration of the colluvio-alluvial soil seem to be poorly affected by cultivation apart for  
19 Cr(VI). Although Cr concentrations remained relatively low under natural vegetation, Cr(VI)  
20 concentrations can exceed  $5 \mu\text{M L}^{-1}$  under highly P fertilized crops, as a result of Cr(VI)  
21 desorption from the soil iron oxide surfaces under the influence of  $\text{PO}_4$  ions (Becquer et al.  
22 2003).

23



#### 1 4.2. Risk assessment of metals phytotoxicity

2 Evaluation of phytotoxicity is often based on the threshold concentration of a metal in a  
3 plant tissues, which causes a detrimental effect on yield or overall plant health (Sauvé et al.,  
4 1998). Davis and Beckett (1978) showed that the critical threshold for a metal, namely its  
5 minimum concentration at which yield is reduced, can be better predicted using plant tissue  
6 concentrations than soil solution concentrations. However, this criterion is highly dependant of  
7 the plants considered. When the objective is to establish soil quality criteria, soil based threshold  
8 should be determined.

9 It is now widely accepted that total soil metal content is not a good measure of  
10 bioavailability and not appropriate to determine the potential risks associated with a given metal.  
11 The concentrations of dissolved metals in the soil solution have in some instances, but not  
12 always, yielded positive correlations with metal uptake by plants (McLaughlin et al., 2000).  
13 However, many reports suggested that only the uncomplexed, or "free ion", metal species in  
14 solution are the forms which are available for uptake by biota (McLaughlin et al., 2000).  
15 Complexation with organic or inorganic ligands generally reduces metal bioavailability and  
16 toxicity, as compared to the free metal ion (Parker et al., 1998). Moreover, other ions such as  
17  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$  are known to alleviate phytotoxicity of various metals such Ni (Gabielli  
18 and Pandolfini, 1984; Robertson, 1985; Zornoza et al., 1999), Mn (Goss and Carvalho, 1992;  
19 Robson and Loneragan, 1970), Cu (Parker et al., 1998; Saleh et al., 1999), particularly through  
20 the reduction of ion activity. Therefore the free metal activity in soil solutions, that involves the  
21 modifying effects of pH, ionic strength and ligand complexation would be a better predictor of  
22 metal toxicity and soil quality than the whole metal concentration.

1 A review of the toxic threshold of metals for plants is reported in table 2. The sensitivity  
2 of plants varies greatly according to metal and plant species. According to Hara and Sonoda  
3 (1979), the only experiment including the five metals studied here, the decreasing order of  
4 toxicity is  $\text{Cu} > \text{Co} = \text{Cr(VI)} = \text{Ni} > \text{Mn}$ . Only a few papers gave a complete description of the  
5 chemical parameters used in such experiments, that would allow the calculation of species  
6 activity (in bold in Table 2). In Fig. 6, the activities of metal in the soil solutions collected under  
7 crop are compared with the lower toxic activities, calculated from the data of table 2, that are  
8 took as the metal toxic threshold. The toxic threshold for  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$  fall in the range of the  
9  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{CrO}_4^{2-}$  activities in our colluvial soil. In the lowlands subjected to temporarily  
10 waterlogging, the activities cannot be calculated as anions and soluble organic carbon were not  
11 analysed. An assessment of metals toxicity for crops in these conditions can be attempted,  
12 however. If we hypothesize that, as in the colluvial field, the Ni, Co and Mn concentrations are  
13 poorly affected by cultivation and that the activities are about 70% of the corresponding ion  
14 concentrations, the mean activity of Ni (about  $4 \mu\text{M L}^{-1}$ ) and Co (about  $1 \mu\text{M L}^{-1}$ ) would greatly  
15 exceed their toxic threshold, and those of Mn ( $30 \mu\text{M L}^{-1}$ ) would be only slightly lower than the  
16 corresponding toxic threshold. Then, in cultivated soils, a high toxicity is to be expected for Ni  
17 and Cr in the well drained colluvial as well as in the temporarily waterlogged alluvial soils. In the  
18 latter, Co and, to a lower extend, Mn would be potentially toxic as well.

19 The toxic concentrations presented in Fig. 6 were related to single trace element toxicity  
20 systems. However, in our case, as often in the environment, more than one trace element are  
21 present in excess simultaneously. In such cases, additive, synergistic, and antagonistic effects of  
22 metals may be experienced (Wallace and Berry, 1989 and references therein). Wallace and Abou-  
23 Zamzam (1989) have shown that the relative yield of lettuce seedlings growing in solution

1 culture was consistently higher for a single element in excess (Cu, Ni, Co, Zn, Cd) than for the  
2 combinations of four of them. Therefore, the toxic effect of the combination of the metals present  
3 in our soil solutions is expected to be higher than those of a single element alone.

4

## 5 **5. Conclusion**

6 Metals speciation in the soil solutions studied shows that several metals are potentially  
7 toxic for crops in such ultramafic rocks. The mean activity of Ni in colluvio-alluvial soils is of  
8 the same order than the toxicity threshold reported in the literature for Ni. In the temporarily  
9 waterlogged alluvial soil of the lowlands studied, there is a substantial increase in soluble Ni, Co  
10 and Mn concentrations, leading both to an increase of the potential toxicity of Ni and in the  
11 appearance of Co and, possibly, Mn toxicity. In addition, the high level of P fertilizers required in  
12 these iron-rich soils lead to the desorption of Cr(VI) from the soil, giving rise to high Cr(VI)  
13 concentrations in solutions, that most probably exceed the toxicity threshold for this metal.  
14 Therefore, the high levels of metals present naturally in solution in these soils could limit the use  
15 of such lands for agricultural purpose. Moreover, agronomic practices such as P fertilization,  
16 should be refrained in regard to this constraint.

17 In this study, the presumed toxic effect of metals is evaluated in relation to crop plants.  
18 However, Sauvé et al. (1998) have shown that soil organisms such as bacteria are much more  
19 affected by metals than plants. Then, the bioavailable metals present in soil solutions are able to  
20 affect also the soil functioning, and not only plant growth. Health problems due to the  
21 accumulation of metals in crops and foods along the food chain should be considered as well.

22

## 23 **Acknowledgements**

1           This work was supported by the GESSOL (fonctions environnementales des sols et  
2   GESion du patrimoine SOL) program of the French Ministry of National Development and  
3   Environment (MATE) and by the South Province of New Caledonia, through the IRD program  
4   "Étude de l'influence sur le comportement des plantes cultivées des contraintes chimiques et  
5   physiques des sols dérivés des massifs ultrabasiques". The authors wish to thank W. Nigoté for  
6   collecting soil solution samples in the field, the staff of the IRD Analysis Laboratory (Nouméa,  
7   New Caledonia) for the analytical determinations, and B. Bonzon (IRD) and the CREA (Centre  
8   de Recherche et d'Expérimentations Agronomiques de Bourail, Nouvelle-Calédonie) for the  
9   installation of the field experimentation.

10

## 11   **References**

12   Anderson AJ, Meyer DR, Mayer FK. Heavy metal toxicities: levels of nickel, cobalt, and  
13   chromium in the soil and plants associated with visual symptoms and variation in growth of an  
14   oat crop. *Aust J Agric Res* 1973; 24: 557-571.

15   Baker AJM, Proctor J, Reeves RD. The vegetation of ultramafic (Serpentine) Soils. Intercept,  
16   Andover, Hampshire, UK, 1992, 509.

17   Bartlett RJ, James BR. Chromium. In: Sparks DL, editor. *Methods of soil analysis, part 3,*  
18   chemical methods. Madison, WI, USA: SSSA, ASA, 1996, p. 683-701.

19   Becquer T, Bourdon E, Pétard J. Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols  
20   développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. *C R Acad Sci Paris Série IIa* 1995;  
21   321: 585-592.

22   Becquer T, Pétard J, Duwig C, Bourdon E, Moreau R, Herbillon AJ. Mineralogical, chemical and  
23   charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia. *Geoderma* 2001; 103: 291-306.

1 Becquer T, Quantin C, Sicot M, Boudot JP. Chromium availability in ultramafic soils from New  
2 Caledonia. *Sci Tot Environ* 2003 ; 301 : 251-261.

3 Bini Maleci L, Gabbrielli R, Gonnelli C, Paolillo A. The effect of CrVI on the seedling  
4 development of two species of calendula (*C. arvensis* L. and *C. officinalis* L.). In: Wenzel WW et  
5 al. editors. 5<sup>th</sup> International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Vienne,  
6 Autriche, 1999, p. 1146-1147.

7 Brooks RR. Serpentine and its vegetation : a multidisciplinary approach. Diacorides Press,  
8 Portland, OR, 1987, 454.

9 Chatterjee J, Chatterjee C. Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower.  
10 *Environmental Pollution* 2000 ; 109: 69-74.

11 FAO. World reference base for soil resources. FAO, ISRIC and ISSS, Rome, 1998, 88.

12 Davis DR, Beckett PHT. Upper critical levels of toxic elements in plants. II. Critical levels of  
13 copper in young barley, wheat, rape, lettuce and ryegrass, and of nickel and zinc in young barley  
14 and ryegrass. *New Phytol* 1978; 80: 23-32.

15 Gabrielli R, Pandolfini T. Effect of Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> on the response to nickel toxicity in a  
16 serpentine endemic and nickel-accumulating species. *Physiol Plant* 1984; 62: 540-544.

17 Gasser UG, Juchler SJ, Sticher H. Chemistry and speciation of soil water from serpentinitic soils:  
18 importance of colloids in the transport of Cr, Fe, Mg and Ni. *Soil Science* 1994; 158: 314-322.

19 Goss MJ, Carvalho MJGPR. Manganese toxicity: the significance of magnesium for the  
20 sensitivity of wheat plants. *Plant Soil* 1992; 139: 91-98.

21 Hara T, Sonoda Y. Comparison of the toxicity of heavy metals to cabbage growth. *Pant Soil*  
22 1979, 51: 127-133.

1 Hara T, Sonoda Y, Iwai I. Growth response of cabbage plants to transition elements under water  
2 culture conditions. I. Titalium, Vanadium, Chromium, Manganese, and Iron. Soil Sci Plant Nutr  
3 1976; 22: 307-315.

4 Hara T, Sonoda Y, Iwai I. Growth response of cabbage plants to transition elements under water  
5 culture conditions. II. Cobalt, Nickel, Copper, Zinc, and Molybdenum. Soil Sci Plant Nutr 1976;  
6 22: 317-325.

7 Jaffré T. Composition chimique et conditions de l'alimentation minérale des plantes sur roches  
8 ultrabasiqes (Nouvelle-Calédonie). Cah ORSTOM Biol 1976; 11: 53-63.

9 Jaffré T. Végétation des roches ultrabasiqes en Nouvelle-Calédonie. Travaux et Documents,  
10 124. ORSTOM, Paris, 1980, 275.

11 Jaffré T, Brooks RR, Lee J, Reeves RD. *Sebertia acuminata* a hyperaccumulator of nickel from  
12 New Caledonia. Science 1976 ; 193: 579-580.

13 Jaffré T, Reeves RD, Becquer T (editors). Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur  
14 sols métallifères., Second International Conference on Serpentine Ecology, July 1995. ORSTOM,  
15 Nouméa, Nouvelle-Calédonie, 1997, 306.

16 Jaffré T, Schmid M. Accumulation du nickel par une rubiacée de Nouvelle-Calédonie, *Psychotria*  
17 *douarrei* (G. Beauvisage) Däniker. C R Acad Sci Paris Série D 1974; 278: 1727-1730.

18 L'Huillier L, d'Auzac J, Durand M, Michaud-Ferrière N. Nickel effects on two maize (*Zea mays*)  
19 cultivars: growth, structure, Ni concentration, and localization. Canadian Journal of Botany 1996;  
20 74: 1547-1554.

21 L'Huillier L, Edighoffer S. Extractability of nickel and its concentration in cultivated plants in Ni  
22 rich ultramafic soils of New Caledonia. Plant Soil 1996, 186: 255-264.

1 L'Huillier L, Dupont S, Bonzon B, Dubus I, Becquer T, Bourdon E. Carence et fixation du  
2 phosphore dans les sols ferrallitiques ferritiques de Nouvelle-Calédonie. 16th World Congress of  
3 Soil Science, Montpellier, France, 1998, CD-Rom.

4 Liu J, Reid RJ, Smith FA. The mechanism of cobalt toxicity in mung beans. *Physiologia*  
5 *Plantarum* 2000; 110: 104-110.

6 McLaughlin MJ, Hamon RE, McLaren RG, Speir TW, Rogers SL. Review: a bioavailability-  
7 based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia  
8 and New Zealand. *Aust. J. Soil Res* 2000; 38: 1037-1086.

9 Parker DR, Pedler JF, Thomason DN, Li H. Alleviation of copper rhizotoxicity by calcium and  
10 magnesium at defined free metal-ion activities. *Soil Sci Soc Am J* 1998; 62: 965-972.

11 Proctor J. Magnesium as a toxic element. *Nature* 1970; 227: 742-743.

12 Proctor J. The plant ecology of serpentine. III. The influence of a high magnesium/calcium ratio  
13 and high nickel and chromium levels in some British and Swedish serpentine soils. *Journal of*  
14 *Ecology* 1971; 59: 827-842.

15 Proctor J, Johnston WR, Cottam DA, Wilson AB. Field-capacity water extracts from serpentine  
16 soils. *Nature* 1981; 294: 245-246.

17 Proctor J, Nagy L. Ultramafic rocks and their vegetation: an overview. In: Baker AJM., Proctor J,  
18 Reeves RD, editors. *The vegetation of ultramafic (serpentine) soils*. Intercept, Andover, UK,  
19 1992. p. 469-494.

20 Proctor J, Woodell SRJ. The ecology of serpentine soils. *Adv. Ecol. Res* 1975; 9: 255-366.

21 Robson AD, Loneragan JF. Sensitivity of annual *Medicago* species to manganese toxicity as  
22 affected by calcium and pH. *Aust J Agric Res* 1970; 21: 223-232.

1 Quantin C, Becquer T, Berthelin J. Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni  
2 under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. C R Géoscience 2002; 334: 273-278.

3 Quantin C, Becquer T, Rouiller JH, Berthelin J. Oxide weathering and trace metal release by  
4 bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. Biogeochemistry 2001; 53: 323-340.

5 Robertson AI. The poisoning of roots of *Zea mays* by nickel ions, and the protection afforded by  
6 magnesium and calcium. New Phytol 1985; 100: 173-189.

7 Saleh AAH, El-Melaigy SA, Ebad FA, Helmy MA, Jentschke G, Godbold DL. Base cations  
8 ameliorate Zn toxicity but not Cu toxicity in sugar beet (*Beta vulgaris*). J Plant Nutr Soil Sci  
9 1999; 162: 275-279.

10 Samantary S. Biochemical responses of Cr-tolerant and Cr-sensitive mung bean cultivars grown  
11 on varying levels of chromium. Chemosphere 2002; 47: 1065-1072.

12 Sauvé S, Dumestre A, McBride M, Hendershot W. Derivation of soil quality criteria using  
13 predicted chemical speciation of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ . Environ Toxicol Chem 1998; 17: 1481-1489.

14 Sharma DC, Chatterjee C, Sharma CP. Chromium accumulation and its effects on wheat  
15 (*Triticum aestivum* L. cv. HD 2204) metabolism. Plant Sci 1995; 111: 145-151.

16 Soane BD, Saunder DH. Nickel and chromium toxicity of serpentine soils in Southern Rhodesia.  
17 Soil Science 1959; 88: 322-330.

18 Taylor GJ, Stadt KJ, Dale MRT. Modelling the phytotoxicity of aluminium, cadmium, copper,  
19 manganese, nickel and zinc using the Weibull frequency distribution. Can J Bot 1991; 69: 359-  
20 367.

21 Tipping E. WHAM - a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and  
22 soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. Comp  
23 Geosci 1994; 20: 973-1023.



- 1 Tipping E. Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons  
2 and metal ions with humic substances. *Aquat Geochem* 1998; 4: 3–48.
- 3 Turner MA, Rust RH. Effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans. *Soil Sci*  
4 *Soc Amer Proc* 1971; 35: 755-758.
- 5 Wallace A, Berry WL. Dose-response curves for zinc, cadmium, and nickel in combinations of  
6 one, two, or three. *Soil Science* 1989; 147: 401-410.
- 7 Wallace A, Abou-Zamzam AM. Low levels, but excesses, of five different trace elements, singly  
8 and in combination, on interactions in bush beans grown in solution culture. *Soil Science* 1989;  
9 147: 439-441.
- 10 Whittaker RH, Walker RB., Kruckerberg AR. The ecology of serpentine soils : a symposium.  
11 *Ecology* 1954, 35: 258-288.
- 12 Zornora P, Robles S, Martin N. Alleviation of nickel toxicity by ammonium supply to sunflower  
13 plants. *Plant Soil* 1999; 208: 221-226.
- 14
- 15

1 Table 1

2 Main physical and chemical properties of the soils studied

Soil profile	Horizon	Depth	pH		Organic matter		EB				ECEC	Total elemental concentration						
			H <sub>2</sub> O	KCl	C	N	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO
		cm	g kg <sup>-1</sup>				cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>				g kg <sup>-1</sup>							
<b><i>Piedmont soil</i></b>																		
OUE1-1	A	0-5	4.58	5.05	27.41	1.21	0.25	0.29	0.07	0.08	4.81	2.18	10.69	62.33	0.61	0.80	3.12	0.06
OUE1-2	ABo	5-20	4.62	5.48	20.67	0.96	0.05	0.12	0.05	0.10	1.57	2.16	9.77	62.41	0.46	0.91	3.03	0.06
OUE1-3	Bo1	20-35	4.66	5.79	4.53	0.28	0.05	0.01	0.12	0.06	-4.09	2.14	10.09	64.04	0.77	0.95	2.74	0.11
OUE1-4	Bo2	35-65	4.76	5.82	1.66	0.14	0.08	0.24	0.12	0.07	-4.19	1.74	10.33	64.77	0.89	0.93	3.01	0.12
<b><i>Colluvial soil</i></b>																		
OUE3-1	Ah	0-4	5.13	5.12	34.09	1.49	2.83	1.79	0.25	0.09	12.79	9.06	6.97	53.92	0.85	1.17	2.71	0.12
OUE3-2	ABo	4-15	4.86	5.15	28.97	1.37	1.07	1.24	0.12	0.06	8.07	7.94	7.15	54.54	0.82	1.19	2.58	0.12
OUE3-3	Bo	15-30	4.98	5.99	11.68	0.67	0.14	0.32	0.21	0.06	2.93	5.47	6.40	56.83	1.03	1.25	3.86	0.14
OUE3-4	2Bo1	30-55	5.00	6.10	13.68	0.80	0.01	0.45	0.03	0.03	-1.22	7.50	7.25	52.11	0.70	1.11	2.84	0.12
<b><i>Alluvio-colluvial soil</i></b>																		
OUE4-1	Ah	0-3																
OUE4-2	A	3-12	4.60	4.70	47.24	1.99	0.90	1.11	0.17	0.13	11.16	7.27	6.25	56.32	0.73	1.20	2.00	0.08
OUE4-3	2Bog	12-42	4.67	5.35	32.12	1.48	0.13	0.53	0.07	0.06	6.19	5.39	6.85	59.96	0.71	1.17	2.31	0.09
OUE4-4	3Bog	42-70	4.95	6.19	10.39	0.61	-	0.12	0.03	0.02	0.07	4.21	9.47	57.89	0.86	1.04	3.24	0.12

3 EB = exchangeable bases

4 ECEC = Effective Cation Exchange Capacity measured in 0.5 M NH<sub>4</sub>Cl

5

## 1 Table 2

## 2 Toxic metals (Co, Cr(III), Cr(VI), Cu, Mn, Ni) concentrations in soil solutions for different crop plants

3

N°	Element	Organism	Conc	Criterion of toxicity	Reference
10	<b>Co</b>	Mung bean	<b>5.0 10<sup>-7</sup> M</b>	35% yield reduction	Liu et al., 1998
11		Cabbage	8.5 10 <sup>-6</sup> M	41% yield reduction	Hara et al., 1976b
12		Cabbage	1.7 10 <sup>-5</sup> M	25% yield reduction	Hara and Sonoda, 1979
13		Lettuce	1.0 10 <sup>-6</sup> M	14% yield reduction	Wallace and Abou-Zamzam, 1989
20	<b>Cr(VI)</b>	Soybean	<b>9.6 10<sup>-6</sup> M</b>	17% yield reduction	Turner and Rust, 1971
21		Cabbage	3.8 10 <sup>-5</sup> M <sup>d</sup>	9% yield reduction	Hara et al., 1976a
22		Cabbage	1.9 10 <sup>-5</sup> M	52% yield reduction	Hara and Sonoda, 1979
23		Mung bean (sensitive cultivars)	2.4 10 <sup>-5</sup> M	10-17% root and shoot growth reduction	Samantary, 2002
20	<b>CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	Soybean	<b>1.8 10<sup>-6</sup> M<sup>e</sup></b>	17% yield reduction	Calculated from Turner and Rust, 1971
20	<b>HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	Soybean	<b>5.9 10<sup>-6</sup> M<sup>e</sup></b>	17% yield reduction	Calculated from Turner and Rust, 1971
30	<b>Cu</b>	Plants (mean)	1.6 10 <sup>-7</sup> M	50% yield reduction <sup>b</sup>	Sauvé et al., 1998
31		Maize	5.0 10 <sup>-8</sup> M	50% yield reduction <sup>b</sup>	Sauvé et al., 1998
32		Tomato	1.3 10 <sup>-8</sup> M	50% yield reduction <sup>b</sup>	Sauvé et al., 1998
33		Sugar beet	1.0 10 <sup>-5</sup> M	56% yield reduction	Saleh et al., 1999
34		Wheat	<b>3.4 10<sup>-6</sup> M</b>	Upper critical level <sup>a</sup>	Taylor et al., 1991
35		Cabbage	7.9 10 <sup>-6</sup> M	79% yield reduction	Hara et al., 1976b
36		Barley	41-279 10 <sup>-6</sup> M	Upper critical level <sup>a</sup>	Davis and Beckett, 1978
37		Lettuce	17-65 10 <sup>-6</sup> M	Upper critical level <sup>a</sup>	Davis and Beckett, 1978
38		Rape	4.7-44 10 <sup>-6</sup> M	Upper critical level <sup>a</sup>	Davis and Beckett, 1978
39		Wheat	20 10 <sup>-6</sup> M	Upper critical level <sup>a</sup>	Davis and Beckett, 1978
40		Ryegrass	31 10 <sup>-6</sup> M	Upper critical level <sup>a</sup>	Davis and Beckett, 1978
41		Cabbage	1.6 10 <sup>-5</sup> M	93% yield reduction	Hara and Sonoda, 1979
50	<b>Mn</b>	Wheat (+/- Mg)	<b>5.0 10<sup>-5</sup> M</b>	15-30% yield reduction	Goss and Carvalho, 1992
51		Wheat	3.7 10 <sup>-5</sup> M	Upper critical level <sup>a</sup>	Taylor et al., 1991
52		Cabbage	7.3 10 <sup>-5</sup> M	6% yield reduction	Hara et al., 1976a
53		Cabbage	1.8 10 <sup>-4</sup> M	37% yield reduction	Hara and Sonoda, 1979
60	<b>Ni</b>	Sunflower (supplied with NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	<b>3.4 10<sup>-8</sup> M</b>	52-62% yield reduction	Zornoza et al., 1999
61		Sunflower (supplied with NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> and NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 60:40)	<b>3.4 10<sup>-8</sup> M</b>	73% yield increase	Zornoza et al., 1999
62		Maize	<b>4 10<sup>-5</sup> M</b>	38% yield reduction	L'Huillier et al., 1996

63	Wheat	$1.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Upper critical level <sup>a</sup>	Taylor et al., 1991
64	Cabbage	$6.8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	19% yield reduction	Hara et al., 1976a
65	Barley	$9.3 \cdot 10^{-6} \text{ M}^*$	Upper critical level <sup>a</sup>	Davis and Beckett, 1978
66	Ryegrass	$4.7 \cdot 10^{-6} \text{ M}^*$	Upper critical level <sup>a</sup>	Davis and Beckett, 1978
67	Cabbage	$1.7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	40% yield reduction	Hara and Sonoda, 1979
68	Lettuce	$1.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	Upper critical level <sup>a</sup>	Wallace and Berry, 1989

- 1 <sup>a</sup>: Upper critical level: minimum concentration in the solution at which yield is reduced  
2 <sup>b</sup>: Estimated using published regression that describe the relationship between Cu activity and total Cu content, pH, and soil organic matter content  
3 <sup>c</sup>: Sand culture  
4 <sup>d</sup>: Mixture of Cr(III) and Cr(VI) (1:1)  
5 <sup>e</sup>: in molecular activities (not in concentrations)  
6  
7  
8

## Figure Captions

### Figure 1

Laboratory test on Co (a), Cr (b), Mn (c), and Ni (d) sorption by ceramic cup samplers: the concentration of an initial concentration of  $0.2 \text{ mg l}^{-1}$  ( $0.1 \text{ mg l}^{-1}$  for Cr) of a metal were recorded after passing successive small volumes of solutions through the samplers.

### Figure 2

Time evolution of major cation concentrations measured at 10 and 40 cm depth for three locations (OUE1, OUE3 and OUE4) situated along a soil toposequence under natural vegetation.

### Figure 3

Time evolution of metal concentrations measured at 10 and 40 cm depth for three locations (OUE1, OUE3 and OUE4) situated along a soil toposequence under natural vegetation.

### Figure 4

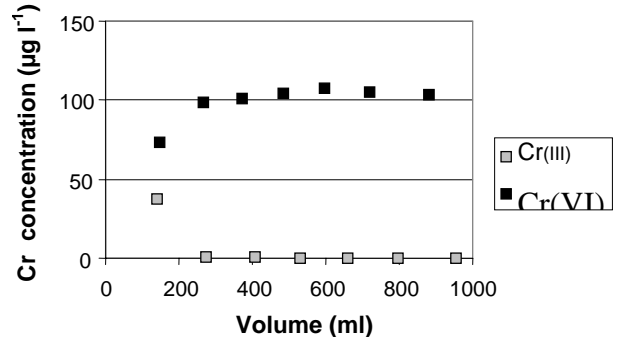
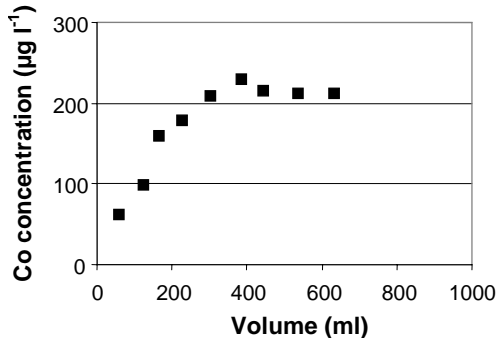
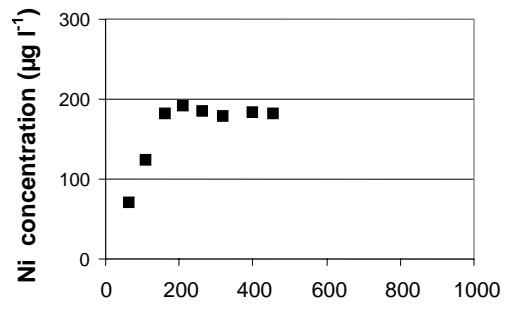
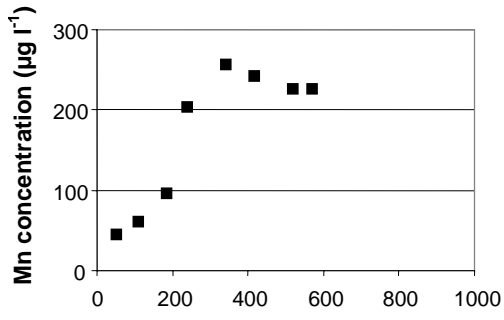
Time evolution of cation, anion, and metal concentrations measured in three treatments (T1: P incorporated to 30 cm and the soil solution collected at 60 cm; T2: P incorporated to 60 cm and the soil solution collected at 60 cm; T3: P incorporated to 90 cm and the soil solution collected at 90 cm) in a highly P fertilized cultivated field.

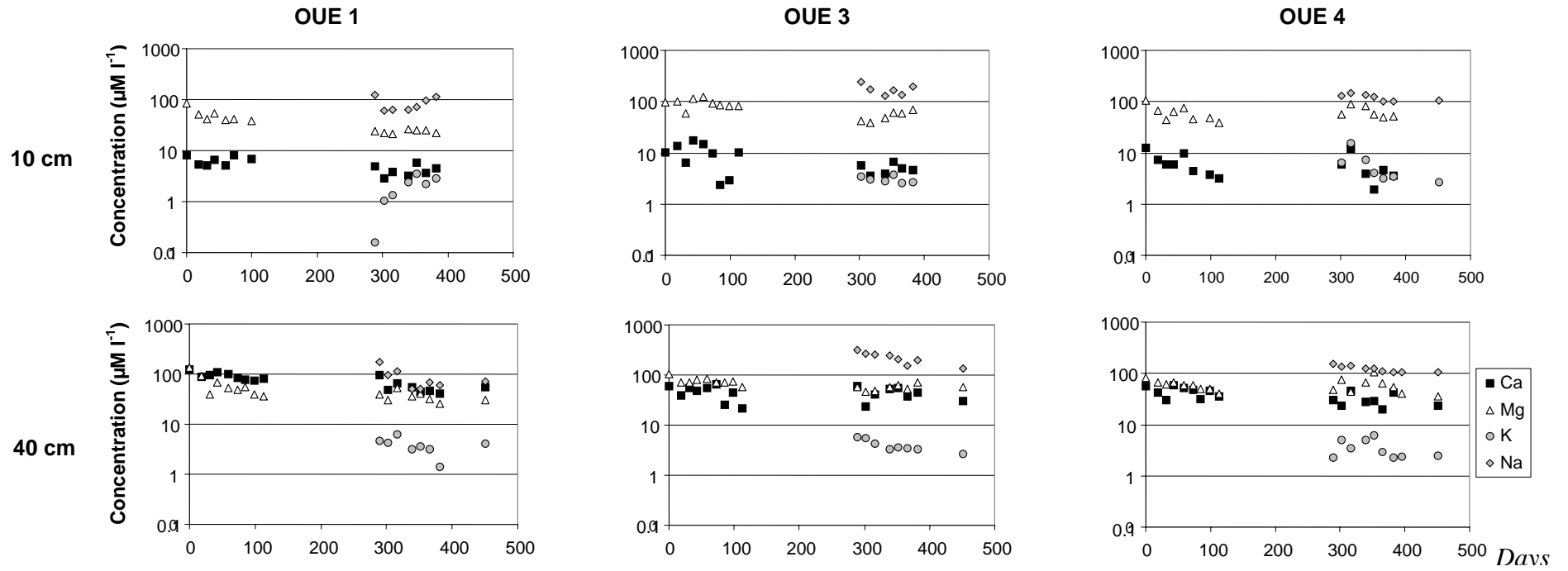
### Figure 5

Speciation of the metals in the soil solutions of a duplicate of the T1 treatment (P incorporated to 30 cm; soil solution collected at 60 cm) in the cultivated field.

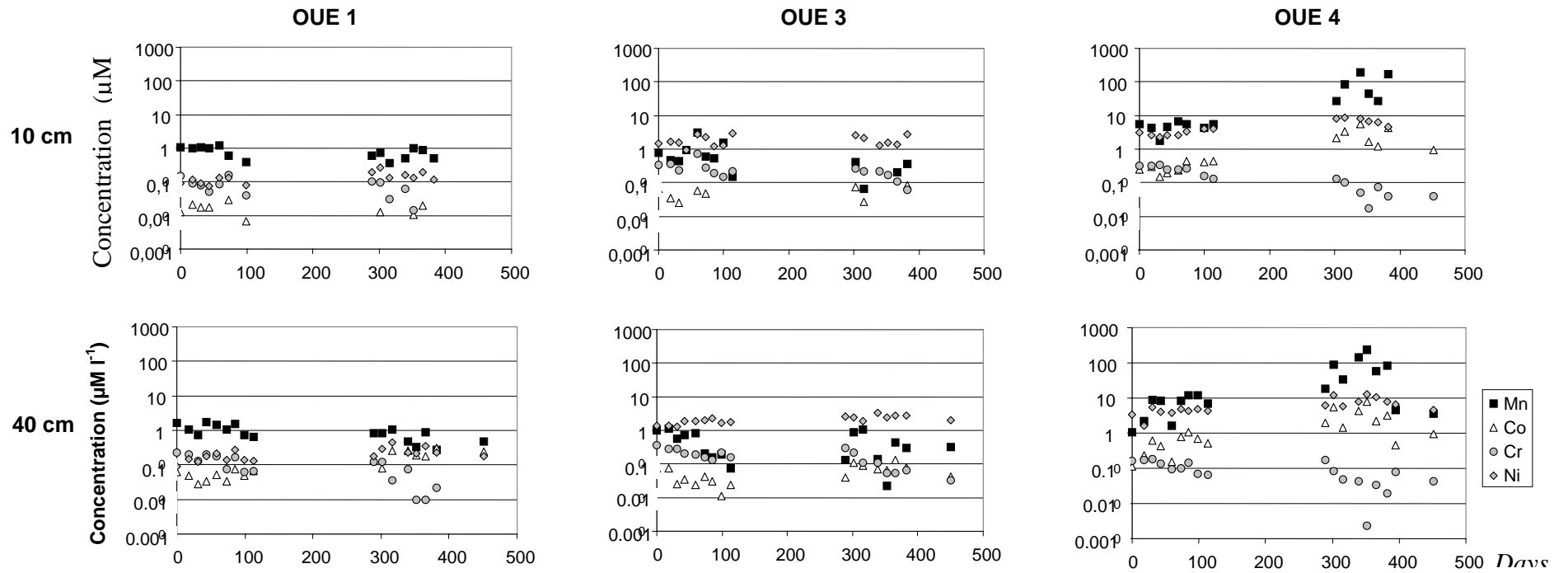
## Figure 6

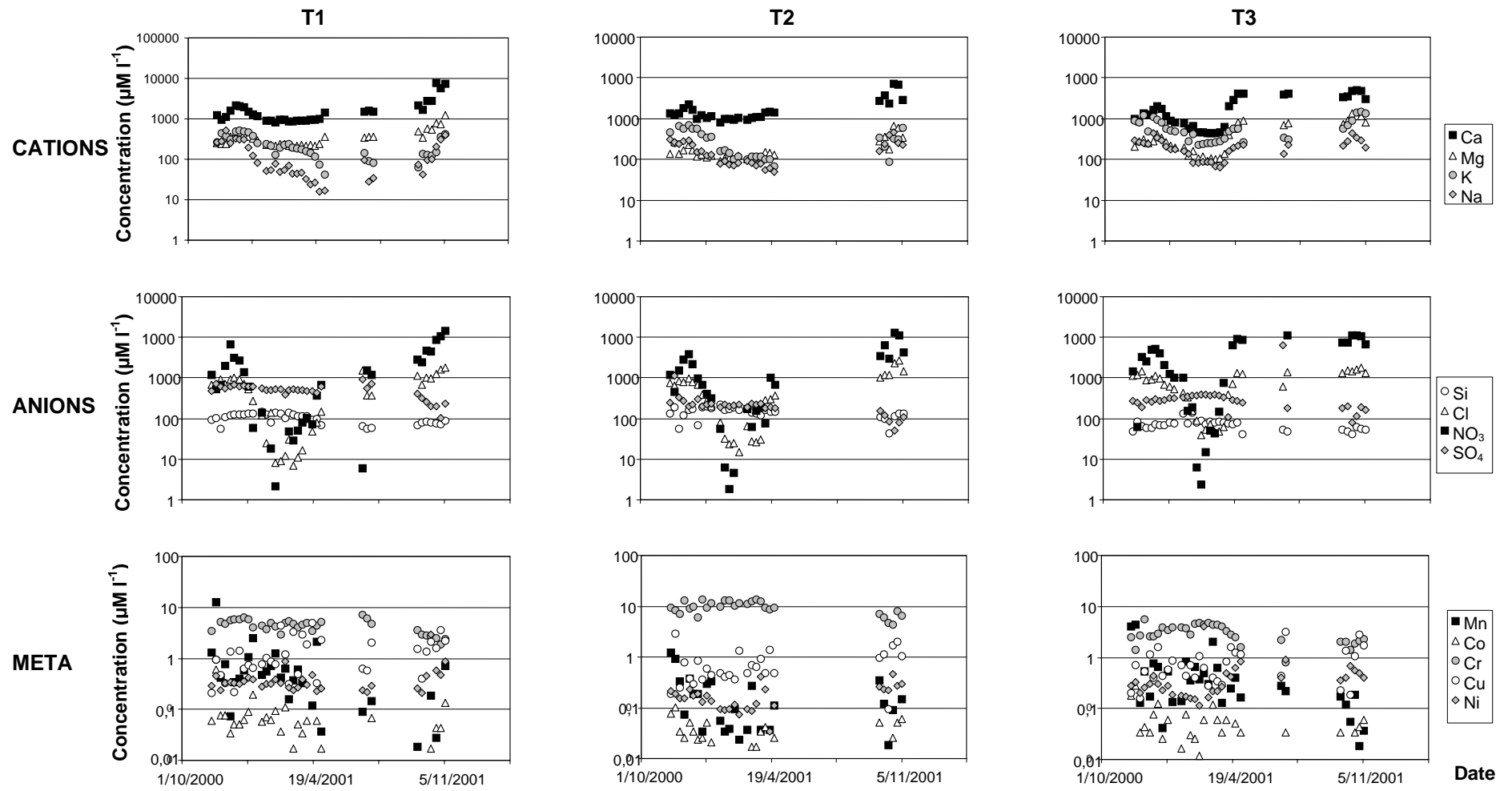
Metal concentrations in the soil solutions of a duplicate of the T1 treatment in the cultivated field (open dots) as compared to the toxic concentrations reported in or calculated from the literature (stars). The toxic threshold for  $\text{Mn}^{2+}$  is out of range (namely around  $5 \cdot 10^{-5}$  M) and has not been reported on the figure. For each box and whisker plot, the small dash inside a box is the mean, and the notch is the t-confidence interval about the median ( $p = 0.05$ ).



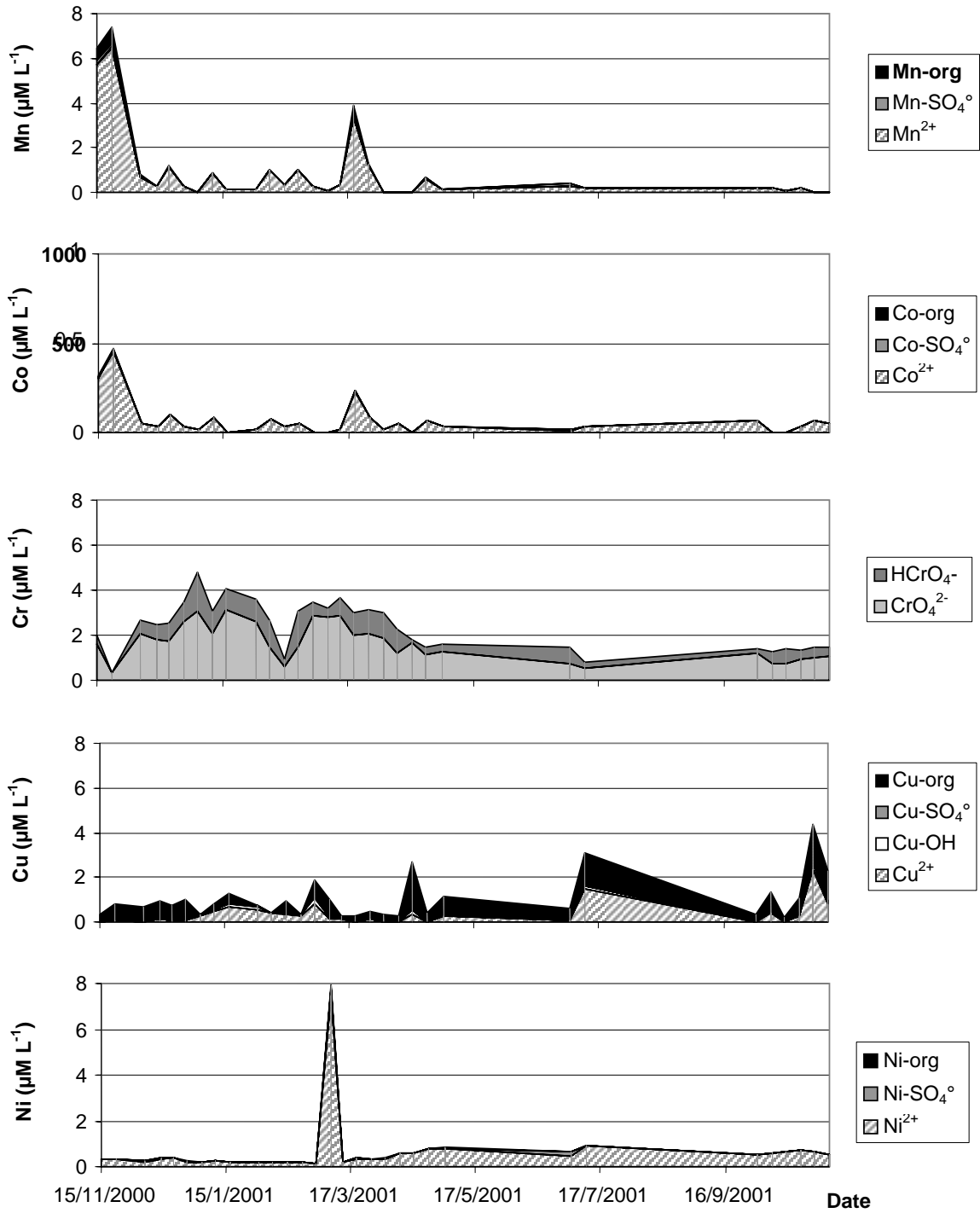




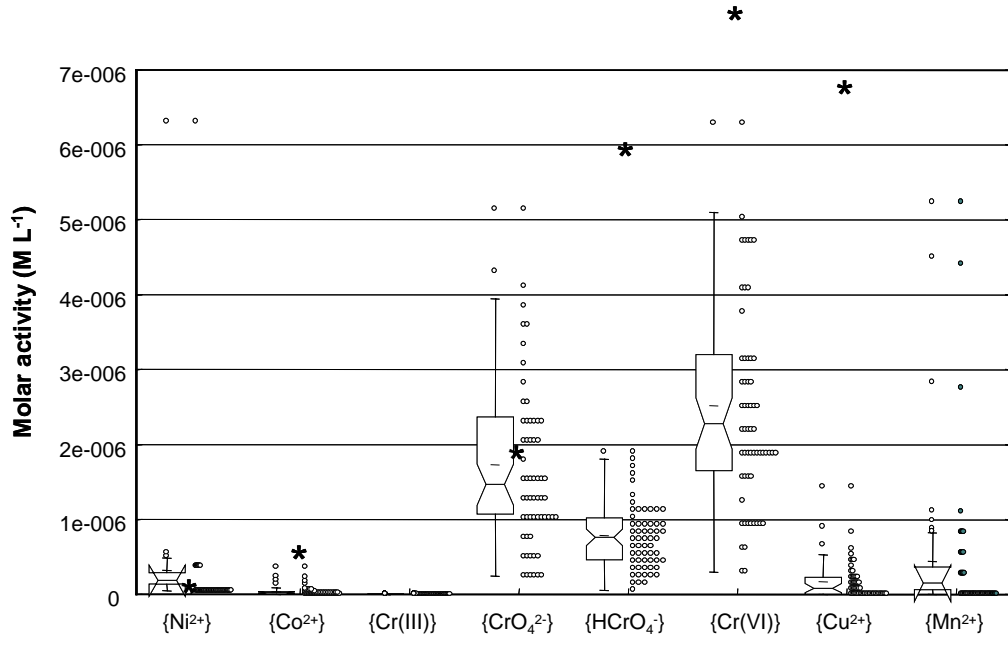




1  
2  
3  
4



1



2

3

## **Annexe VI**

### **Mécanismes microbiens de mobilisation des métaux**

---

**Quantin C., Becquer T., Rouiller J. H. et Berthelin J., 2001.**

**Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction  
in a New Caledonia Ferralsol.**

**Biogeochemistry, 53(3), 323-340.**





## Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol

C. QUANTIN<sup>1\*</sup>, T. BECQUER<sup>2</sup>, J.H. ROUILLER<sup>1</sup> & J. BERTHELIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centre de Pédologie Biologique, FRE 2111 du CNRS associée à l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 17, rue Notre-Dame des Pauvres, B.P.5, F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France; <sup>2</sup>IRD c/o Centre de Pédologie Biologique, FRE 2111 du CNRS associée à l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 17, rue Notre-Dame des Pauvres, B.P.5, F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France (\*Author for correspondence)

**Key words:** bacterial reduction, C mineralization, Fe, Mn, oxides, trace metals

**Abstract.** Bacterial reduction of Fe- and Mn-oxides was studied in a surface horizon of a New-Caledonian Ferralsol in batch experiments. Two treatments were imposed containing different sources of organic matter (soil organic matter with or without glucose addition) to link organic matter biodegradation with reduction process. The concomitant solubilization of Ni and Co was also studied. Results showed that anaerobic Fe- and Mn-reducing bacterial activity was responsible for Fe- and Mn-oxide solubilization by anaerobic respiration or fermentation. When C was more available, oxide reduction was enhanced. Mn-oxide appeared as the major reducible phase and metal source rather than goethite. Co and Ni were solubilized with Fe and Mn but their amounts in solution decreased at the end of experiment. The bioavailability of heavy metals in this soil was increased by biological reduction but was limited by adsorption or precipitation phenomena.

### Introduction

In New Caledonia, a large part (one third) of the soils is developed on ultramafic rocks. Ferralsols derived from these rocks are dominated by iron (Fe) and manganese (Mn) oxides (Nalovic & Quantin 1972; Schwertmann & Latham 1986; Quantin et al. 1997). These soils contain very high amounts of nickel (Ni) and other transition metals such as cobalt (Co) and chromium (Cr). Fe- and Mn-oxides are major sinks for metals (McKenzie 1989; Singh & Gilkes 1992; Trolard et al. 1995) and play an important role in controlling their availability (Francis & Dodge 1990; Gasser et al. 1996; Bousserhine et al. 1999).

The presence of some Ni hyperaccumulator plants (Jaffré et al. 1976), the high contents of Ni in crops (L'Huillier & Edighoffer 1996), and the

agronomic difficulties in crop production suggest heavy metal toxicity for cultivated plants.

Understanding metal transfer to the soil solution and to the plants is of considerable interest for environmental and soil sciences (Adriano 1986). Previous results have shown a higher Ni availability in soil series of southern New Caledonia which appears to be highest in colluvio-alluvial and plain soils subjected to temporary water tables (waterlogging and probably reducing conditions) (Becquer et al. 1995; L'Huillier & Edighoffer 1996). Ni is also observed in the soil solution collected from these fields (Becquer et al. 1997). Reduction processes may increase the metal availability with the possible occurrence of mangani- and ferri-reducing microorganisms (Berthelin 1982, 1988; Francis & Dodge 1988, 1990; Bousserhine et al. 1999; Markwiese & Colberg 2000) as well as chemical processes.

In fact, reduction processes may involve facultative anaerobic or strict anaerobic bacteria which use organic matter as carbon and energy sources and as electron donors for their growth and their reducing activity (Lovley & Phillips 1988; Lovley 1991; Nealson & Myers 1992; Ehrlich 1996; Bousserhine et al. 1999; Madigan et al. 2000). An increase in anaerobic bacterial activity due to biodegradation of organic matter may have an appreciable effect on the dissolution of oxides and associated metals.

The aim of the present paper was to determine the possible role of Mn- and Fe-reducing bacteria in heavy metal (mainly Ni and Co) solubilization in relation to organic matter biodegradation and to identify the sources of solubilized heavy metals.

## **Material and methods**

### *Soil sampling and analysis*

Soil samples were collected in southern New Caledonia in the Ouénarou forestry station. It originated from the lower part of a soil sequence previously studied by Becquer et al. (1995). The soil is formed from colluvial-alluvial materials and subjected to temporary waterlogging as shown by the presence of black nodules of Mn oxide in the soil profile. It exhibits high contents of exchangeable and extractable Ni (Becquer et al. 1995). Soil was collected from the sub-surface horizon (4–10 cm) and sieved at 2 mm. One part was air dried for analysis, while the remaining soil was kept moist (in the dark at 4 °C) until the experiment was initiated.

Total C and N in the solid phase were quantified using a CHN 1108 Carlo Erba analyser. The pH was measured in water suspension using 1:2.5 (w/w) soil:water ratio.



Fe and Mn concentrations in the sample were measured by ICP-AES (Jobin-Yvon 238) after dissolution in lithium metaborate at 1000 °C. Ni and Co contents were determined by ICP-AES after diacid digestion (2:1 HNO<sub>3</sub>:HCl ratio). Reductive dissolution of Fe-oxides was studied using a modified DCB method after Holmgren (1967) (75 mg soil, 250 mg dithionite and 25 ml citrate-bicarbonate solution, 25 °C for 5 days). The hydroxylamine hydrochloride procedure of Chao (1972) was used for Mn-oxides dissolution. Metal concentrations were measured as described above.

#### *Experimental design*

Batch incubations were performed with 50 g (or 25 g for controls) soil in hermetically sealed 1000-mL (or 500-mL) plasma bottles, supplemented with 750 mL (or 375 mL) liquid medium. All incubations were carried out anaerobically, under O<sub>2</sub>-free N<sub>2</sub> atmosphere (suspensions were flushed with N<sub>2</sub> for 15 mn) with four replicates per treatment.

Two types of treatments were done with different sources of organic matter. One, with autochthonous soil organic matter as the only source of carbon (samples incubated with distilled water as liquid medium; SOM treatment). The other treatment was supplied with a glucose solution (1 g.L<sup>-1</sup> or 6 g C.kg<sup>-1</sup> of soil; GLU treatment). Glucose was used as a simple compound originated from cellulose decomposition. Flasks with soil were incubated in the presence or absence of microorganisms, i.e. under biotic or abiotic conditions, to distinguish microbial and physico-chemical processes. Abiotic conditions were obtained by addition of 1 g.L<sup>-1</sup> of Na-thimerosal.

The batch cultures were incubated in the dark at 28 °C for 11 weeks, without shaking except hand shaking prior gas sampling.

#### *Analytical procedures*

Bacterial activity was first quantified by measuring the mineralization of organic matter. Periodically, a 4-mL portion of the flask headspace was sampled with a syringe and analyzed for its CO<sub>2</sub> content with a Binos 1004 infrared spectrophotometer. Biodegradation and fermentation activities were followed by measurement of dissolved organic carbon (DOC) using a total carbon analyser (Dohrmann DC190) and by organic acids production in the supernatant. They were identified by high performance liquid chromatography (HPLC) (Gold Beckman system) equipped with a UV detector set at 200 nm (Aminex HPx87H anion exchange column under isocratic conditions).

Fe, Mn and heavy metals contents in solution (Fe<sub>d</sub> and Mn<sub>d</sub>) were determined at various times by collecting 15 mL (or 10 mL for controls) of

suspension with a syringe under sterile conditions. The changes in volume were considered in all calculations. The suspensions were filtered through 0.2  $\mu\text{m}$  pore-size membranes (Sartorius). Aliquots of supernatants were analyzed for total metal concentration by ICP-AES (Jobin Yvon 238). pH and Eh of the medium were also measured. The soluble  $\text{Fe}^{2+}$  concentration was determined colorimetrically using 1 mL filtered solution and 1 mL 0.5% orthophenanthroline solution adjusted to 25 mL. The absorbance was measured after 25 mn at 490 nm (Beckman DU-70 Spectrophotometer). To better estimate the iron reduction, a simple 0.5 N HCl extraction (Lovley & Phillips 1986) was done to solubilized the portion of Fe(II) that is present in the solid phase either sorbed or precipitated (Tugel et al. 1986). The  $\text{Mn}^{2+}$  concentration was measured colorimetrically using the red-brown complex of manganese with formaldoxime. 100  $\mu\text{L}$  formaldoxime solution (8 g hydroxylamine hydrochloride and 4 mL 36% w/w formaldehyde in 200 mL of distilled water) and 100  $\mu\text{L}$  5–6 M ammonia solution were added to 2 mL of filtered solution. After 2 mn, 100  $\mu\text{L}$  0.1 M EDTA solution and 200  $\mu\text{L}$  10% hydroxylamine hydrochloride solution were added. The absorbance was measured at 450 nm, 10–15 mn later. The difference between total Fe or Mn and  $\text{Fe}^{2+}$  or  $\text{Mn}^{2+}$  was considered as metal complexed by organic matter.

#### *Statistical analysis*

Correlation coefficients ( $r$ ) were calculated between all measured variables and tested using Fisher transformation. Significant correlation were retained for  $p \leq 0.01$  or  $p \leq 0.001$ . All calculations were done using Statview Software version 4.02 (Abacus Concepts, Inc.).

## **Results**

#### *Soil characteristics*

The soil had a high content of iron and relatively high contents of manganese, nickel and cobalt (Table 1). The organic matter of soil sample reached 5% and the C:N ratio was 22.

More than 95% of total iron was dissolved by DCB reagent. EDS analysis and MET observations showed that Fe was mainly in well-crystallized, needle-shaped goethite (results not shown). DRX showed the presence of hematite traces. Moreover, DCB also extracted more than 95% of total Ni. Hydroxylamine hydrochloride solubilized 50% of total Mn and Co, and only 1% of total Ni. These results suggested that Mn and Co were mainly associated in Mn-oxides and Ni in Fe-oxides. Further details of the chemical and

Table 1. Main characteristics of Ouénarou soil sample (total content of Fe, Mn, Ni and Co).

Depth (cm)	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Corg (%)	C/N	Fe	Mn	Ni	Co
				g.kg <sup>-1</sup>		mg.kg <sup>-1</sup>	
4–10	4.6	2.60	21.7	397	4.68	7750	720

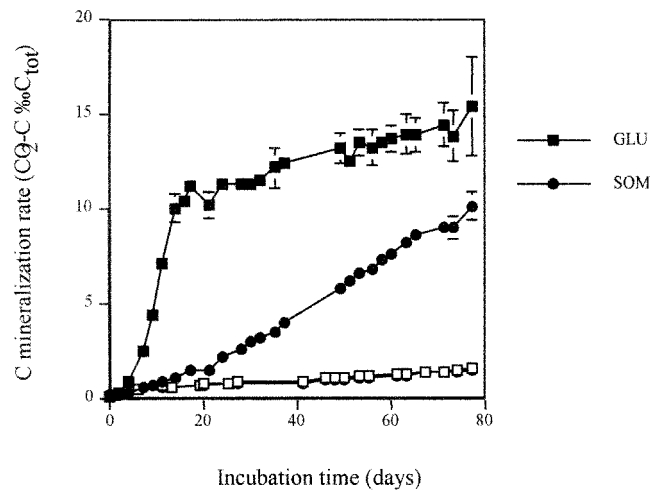


Figure 1. C mineralization in experiments with (GLU) and without (SOM) glucose addition, under biotic (filled symbols) and abiotic (open symbols) conditions.

mineralogical characteristics of the soil are given by Becquer et al. (1995) and Quantin et al. (1997).

#### Bacterial activity

During the batch incubation, CO<sub>2</sub> production in controls was negligible and attributed only to chemical phenomena (Figure 1). In contrast, CO<sub>2</sub> from organic matter mineralization in biotic treatments corresponded to 15.3 and 10.1‰ of the total C content for the GLU and SOM treatments, respectively after 11 weeks of incubation (Figure 1). Microscopic observations and plate counting of microorganisms showed that only bacteria ( $3.5 \cdot 10^5$  CFU.g<sup>-1</sup> soil) were growing in these experimental conditions.

In the treatment where bacterial activity was stimulated by glucose addition (GLU), after a lag-period of 2 days, the CO<sub>2</sub> increased strongly with time until 17th day with an average mineralisation rate of  $0.714\% \text{ C}_{\text{tot}} \cdot \text{d}^{-1}$ . After this period, it reached a slower mineralization rate of  $0.073\% \text{ C}_{\text{tot}} \cdot \text{d}^{-1}$ .

DOC concentrations stayed high and relatively constant ca. 300 mg.L<sup>-1</sup> with some non significant variations with time. HPLC analysis revealed the presence of fermentation products, in particular acetic, propionic and butyric acids. Acetic and propionic acids concentrations reached 9.68 mmol.L<sup>-1</sup> and 0.947 mmol.L<sup>-1</sup>, respectively. Butyric acid remained close to 0.9–1.0 mmol.L<sup>-1</sup>. Glucose was not detected in supernatants by HPLC after few days of incubation.

In the SOM treatment, the mineralization rate of the natural organic matter was low (0.075‰ C<sub>tot</sub>.d<sup>-1</sup> in average) for the first 21 days. After this period, the mineralization rate increased to 0.151‰ C<sub>tot</sub>.d<sup>-1</sup>. DOC remained at a low level (ca. 20 mg.L<sup>-1</sup>) during the duration of the experiment. No organic acids were detected in the incubation solution by HPLC analysis.

#### *Eh, pH, Mn and Fe evolution*

##### *Abiotic treatments*

In the abiotic controls without bacterial activity, no changes in Eh or Fe content were observed. Eh was constant around 380 mV. Dissolved Fe (Fe<sub>d</sub>) and Mn (Mn<sub>d</sub>) concentrations were around 4 mg.L<sup>-1</sup> and between 10 to 20 mg.L<sup>-1</sup>, respectively. No Fe<sup>2+</sup> solubilization occurred; however, Mn<sup>2+</sup> was measurable in both (GLU and SOM) abiotic treatments (Figures 2(b) and 4(b)). pH increased from 5.5 to 6.2 during the first 3 weeks and remained constant after that (Figure 3). No differences occurred between GLU and SOM abiotic treatments for all these parameters.

##### *Biotic incubation with glucose addition (GLU)*

For GLU treatment under biotic conditions, Eh decreased rapidly from 326 mV to 150 mV after 2 weeks of incubation (Figure 2). Later, Eh decreased more slowly with some variations and reached approximately 110 mV after 11 weeks. pH of the medium increased during 31 days from 5.5 to 6.4 and then stayed constant until the end of experiment (Figure 3).

Fe content increased rapidly and continuously until the end of the experiment where it reached on an average 268 ± 27 mg.L<sup>-1</sup> (4.80 ± 0.48 mM). All the solubilized iron was under the ionic reduced form Fe<sup>2+</sup>, apparently without occurrence of any detectable Fe complexed form. It was checked that soluble Fe<sup>2+</sup> represented more than 85% of total reduced Fe determined after HCl extraction (Lovley & Phillips 1986). Less than 15% of reduced Fe was in the solid phase either adsorbed or precipitated. So, the extent of reduction was not underestimated a lot by measurement of soluble Fe<sup>2+</sup>. During the first 21 days, iron solubilization rate amounted 0.2‰ Fe<sub>tot</sub>.d<sup>-1</sup> and then decreased to 0.05‰ Fe<sub>tot</sub>.d<sup>-1</sup>. Iron dissolution by reduction concerned 0.74% Fe<sub>tot</sub> after 11 weeks incubation (Table 2). This relatively low amount of solubilized Fe

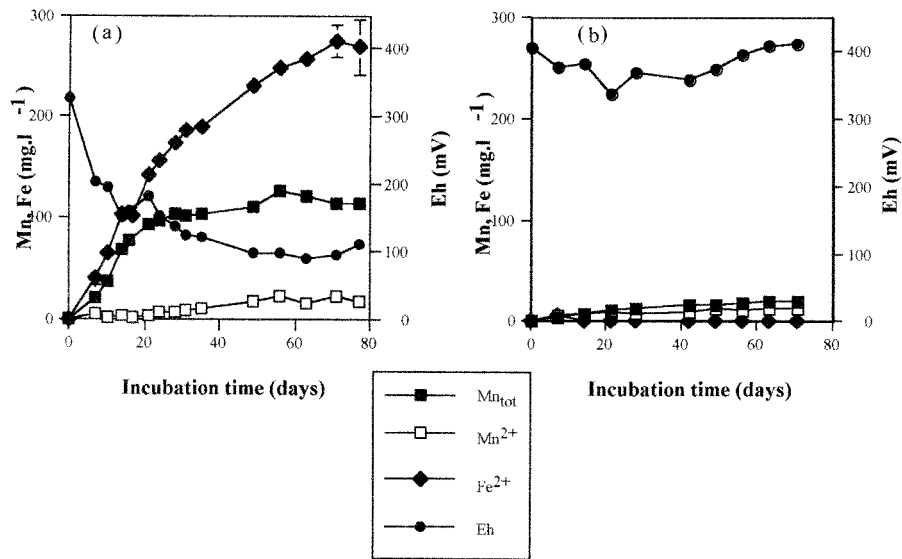


Figure 2. Fe and Mn concentrations in the medium in relation to Eh evolution and incubation time under biotic (a) and abiotic (b) conditions in experiments with glucose addition (GLU) (error bars not visible are smaller than symbols).

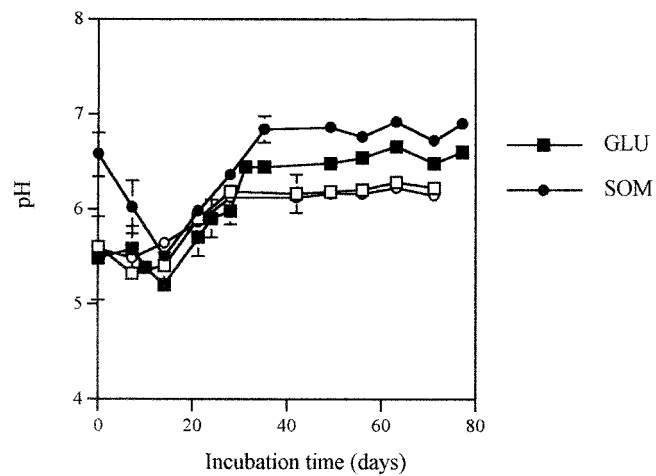


Figure 3. pH evolution in experiments with (GLU) and without (SOM) glucose addition, under biotic (filled symbols) and abiotic (open symbols) conditions.

Table 2. Percentage of maximum solubilization of Fe, Mn, Co and Ni in GLU and SOM treatments in biotic conditions.

Treatment	Fe <sub>d</sub> /Fe <sub>tot</sub>	Mn <sub>d</sub> /Mn <sub>tot</sub>	Co <sub>d</sub> /Co <sub>tot</sub>	Ni <sub>d</sub> /Ni <sub>tot</sub>
GLU	0.74	28	7	0.48
SOM	0.07	14	1	0.09

was sufficient to induce a major color change of the soil suspension from a yellow-red to a yellow-green color (results not shown).

Mn solubilization increased continuously during the first 24 days, reaching  $97 \pm 2 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $1.77 \pm 0.04 \text{ mM}$ ). Then it stopped and a stationary phase was noted. The proportion of total dissolved Mn ( $\text{Mn}_d/\text{Mn}_{tot}$ ) was 28% of  $\text{Mn}_{tot}$  (Table 2). The average dissolution rate was  $1.4\% \text{ Mn}_{tot} \cdot \text{d}^{-1}$  during the first 24 days.  $\text{Mn}^{2+}$  was observed only after 24 days. Then the  $\text{Mn}^{2+}$  concentration increased progressively to  $22 \pm 5 \text{ mg.L}^{-1}$  (Figure 2). Free ionic  $\text{Mn}^{2+}$  represented less than 20% of  $\text{Mn}_d$ , suggesting that organo-metallic complexes constituted the major part of  $\text{Mn}_d$ .

#### *Biotic treatment with autochthonous organic matter (SOM)*

In the SOM treatment, Eh decreased gradually and continuously with time, reaching ca. 130 mV after 35 days (Figure 4). pH first decreased from 6.5 to 5.6 then increased to 6.8. It was always significantly higher than in GLU treatment (Figure 3).

With only autochthonous soil organic matter, Fe reduction was low. It reached  $23.8 \pm 6.4 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $0.43 \pm 0.11 \text{ mM}$ ) after 11 weeks (Figure 4) corresponding to 0.07%  $\text{Fe}_{tot}$  (Table 2). This was 10 times less than with glucose addition. The solubilization rate changed after 50 days from 0.004‰ to 0.02‰  $\text{Fe}_{tot} \cdot \text{d}^{-1}$ . No significant change in color was observed.

Mn solubilization began earlier than for Fe and increased continuously until the end of experiment when it amounted to 14%  $\text{Mn}_{tot}$  (Table 2).  $\text{Mn}^{2+}$  in solution increased continuously during the first 28 days and then leveled off at approx.  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (0.18 mM). No difference occurred between biotic and abiotic treatments for  $\text{Mn}^{2+}$  in solution. Solubilized  $\text{Mn}^{2+}$  in controls corresponded to Na exchange from thimerosal.

#### *Trace metal solubilization*

Co and Ni solubilization was very low in controls (1% and 0.9‰ of  $\text{Co}_{tot}$  and  $\text{Ni}_{tot}$ , respectively) and were attributed to metal exchange with Na of the thimerosal (Figure 5). When bacterial activity was stimulated by glucose

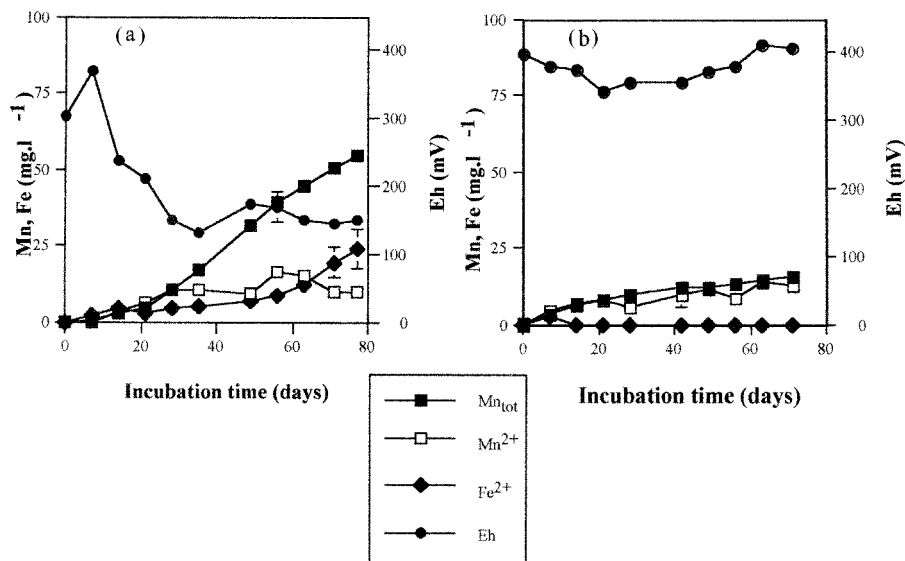


Figure 4. Fe and Mn concentrations in the medium in relation to Eh evolution and incubation time under biotic (a) and abiotic (b) conditions in experiments with only soil organic matter (SOM) (error bars not visible are smaller than symbols).

addition, Co behavior showed two steps: first a solubilization until day 24 that reached 7%  $\text{Co}_{\text{tot}}$  and then a slow decrease in solution (Figure 5(a)). For Ni, the same trend was observed with a maximum concentration occurring at day 14 (Table 2).

In treatments where only soil organic matter was available, the solubilization of Ni and Co was low and led to the dissolution of less than 1‰  $\text{Ni}_{\text{tot}}$  and 1%  $\text{Co}_{\text{tot}}$  (Figure 5(b) and Table 2). The solubilization curves for Ni and Co vs time showed the same trend as in experiments with glucose addition. Dissolved Ni and Co increased during an initial phase, followed by a decrease during a second phase. Maximum of solubilization was reached after approx. 35 and 55 days for Ni and Co, respectively. However, these maxima were not well defined due to the very low concentrations.

#### *Relationship between parameters*

$\text{CO}_2$  production, i.e. carbon mineralization corresponding to bacterial activity, was highly correlated with all parameters except Ni. With additional glucose as complementary carbon source, Mn and Fe solubilizations were positively correlated during the entire experiment and more highly during the first 21 days (Table 3). After 3 weeks, no complementary Mn solubilization occurred whereas Fe solubilization continued. The solubilization of Co

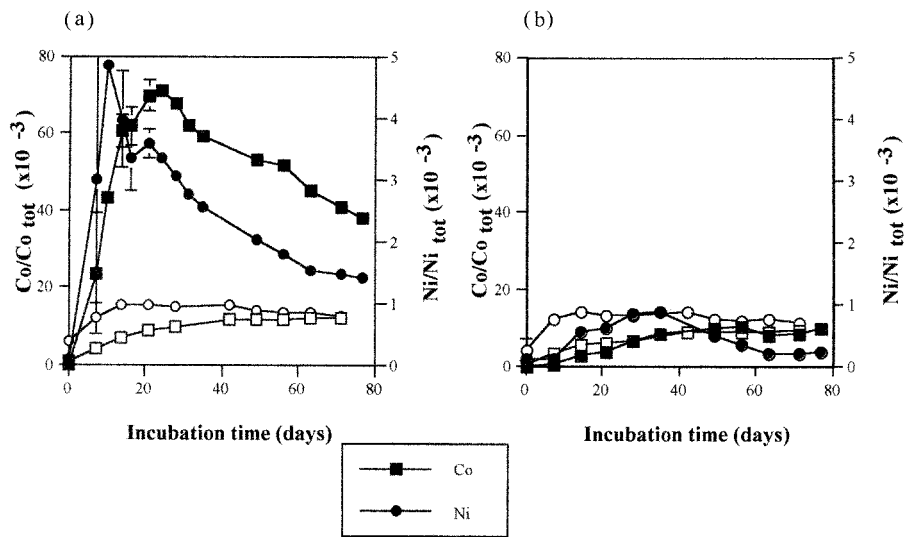


Figure 5. Trace metal solubilization rates during 77 days incubation in stimulated (a: GLU) and non-stimulated (b: SOM) experiments under biotic (filled symbols) or sterile (open symbols) conditions.

Table 3. Correlation matrix for 21 (a) and 77 (b) days of incubation for GLU treatment under biotic conditions.

(a)	FeII/Fe <sub>tot</sub>	Mn/Mn <sub>tot</sub>	Co/Co <sub>tot</sub>	Ni/Ni <sub>tot</sub>	(b)	FeII/Fe <sub>tot</sub>	Mn/Mn <sub>tot</sub>	Co/Co <sub>tot</sub>	Ni/Ni <sub>tot</sub>
C-CO <sub>2</sub>	0.977**	0.966**	0.939**	0.545*	0.926**	0.929**	0.574**	-0.095	
FeII/Fe <sub>tot</sub>		0.968**	0.946**	0.589*	0.923**	0.478**	-0.202		
Mn/Mn <sub>tot</sub>			0.977**	0.603*		0.752**	0.054		
Co/Co <sub>tot</sub>				0.756**			0.615**		
	n = 24				n = 59				

(\*  $p \leq 0.01$ ; \*\*  $p \leq 0.001$ ).

closely followed that of Mn and Fe, and a highly significant correlation was found for Co vs Mn particularly for the first 21 days. Later, the decrease of Co in solution corresponding to the steady state level of Mn solubilization revealed a lower correlation. The same relationship was observed for Ni vs Mn, Ni vs Fe at a lower correlation level. For Co vs Fe during the first 21 days, the correlation was also high. There was no correlation between Ni and Fe for the entire 77 day incubation.

In experiments where autochthonous soil organic matter was the only source of carbon and energy available for bacteria, Mn and Co, and Mn and Fe solubilizations were correlated during the entire incubation (Table 4). Co



Table 4. Correlation matrix for 35 (a) and 77 (b) days of incubation for SOM treatment under biotic conditions.

(a)	FeII/Fe <sub>tot</sub>	Mn/Mn <sub>tot</sub>	Co/Co <sub>tot</sub>	Ni/Ni <sub>tot</sub>	(b)	FeII/Fe <sub>tot</sub>	Mn/Mn <sub>tot</sub>	Co/Co <sub>tot</sub>	Ni/Ni <sub>tot</sub>
C-CO <sub>2</sub>	0.721**	0.978**	0.972**	0.907**	0.838**	0.990**	0.925**	-0.234	
FeII/Fe <sub>tot</sub>		0.681**	0.749**	0.814*		0.830**	0.605**	-0.238	
Mn/Mn <sub>tot</sub>			0.973**	0.874*			0.841**	-0.245	
Co/Co <sub>tot</sub>				0.944**					0.262
	<i>n</i> = 24					<i>n</i> = 44			

(\*  $p \leq 0.01$ ; \*\*  $p \leq 0.001$ ).

solubilization was well correlated with Mn and Fe ones for 77 days. Positive correlations of Ni vs Mn and Fe were observed for the initial 35 days only. It can be underlined that correlation coefficients were higher between Fe and Ni, and Mn and Ni than in GLU treatment.

## Discussion

The batch experimental approach was used to simulate mineral-micro-organism-organic interactions occurring in soil and to study the mobility and bioavailability of major and trace elements in terrestrial ecosystems particularly soil-plant systems. The results allowed to observe and establish relations between bacterial degradation of organic matter, bacterial reduction of Fe and Mn, and solubilization of trace metals, especially in anaerobic conditions.

Organic matter biodegradation was significant in biotic treatments under anaerobic conditions, though the C:N ratio seemed not particularly favorable for biodegradation. The addition of glucose increased C mineralization but the difference in CO<sub>2</sub> production between the GLU and SOM treatments corresponded to less than 5% of the added glucose. The main part of glucose (80% of added carbon) is transformed in fermentation products i.e. acetic, propionic and butyric acids and in CO<sub>2</sub>. It appears that other factors than the C source was thus limiting the microbial activity. Eh decreased only under biotic conditions demonstrating that the reduction process was due to microbial activity, including respiration and fermentation processes. The kinetics of mineralization and Eh evolution vary with the nature of available C, because different types of metabolism are involved in microbial energy production depending on the type of available C. The production of organic acids in supernatants of the GLU treatment showed that acid fermentative bacteria were present as a large community, that can be significantly involved in the reduction process. On the other hand, the lack of such organic acids

in supernatants of the SOM treatment indicated that anaerobic respiration or other type of fermentation were the main processes involved in the reduction phenomena observed under these conditions.

The main mineral electron acceptors that permitted bacterial activity in these experiments were Mn(IV) and Fe(III) because  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  were absent. As seen previously and to some extent, organic compounds can be used as other potential electron acceptors. Mn and Fe solubilization through this reduction process was a direct result of this anaerobic bacterial activity. Various types of bacteria are able to reduce  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and bacterial reduction of oxides in soils is considered as an important way of mobilization of non-available Mn or Fe (Ehrlich 1996). In this work, some bacterial strains able to reduce both Fe and Mn oxides have been isolated but not completely identified (Quantin et al. 1999). The observed phenomenon involved certainly large communities including fermentative and non-fermentative bacteria, as mentioned previously. In regard to the carbon mineralization rate, organic substrates do not have the same efficiency to promote bacterial Fe and Mn reduction. Glucose addition stimulates communities coupling glucose fermentation and Fe(III) reduction (Lovley 1987), and communities using metabolized compounds to reduce Fe(III) (Lovley & Phillips 1989; Markwiese & Colberg 2000). Communities using only SOM (i.e. humic like compounds) exhibit a lower yield to reduce Fe comparatively to the same amount of mineralized carbon. The quantity of Fe solubilized (moles of Fe  $n_{\text{Fe}}$ ) per mole of released  $\text{CO}_2$  ( $n_{\text{CO}_2}$ ) was  $n_{\text{Fe}}:n_{\text{CO}_2} = 0.0164 \pm 0.006$  in the SOM treatment. It was lower than in the GLU treatment ( $n_{\text{Fe}}:n_{\text{CO}_2} = 0.1099 \pm 0.0298$ ). Mn solubilization (moles of Mn: $n_{\text{Mn}}$ ) per mole of evolved  $\text{CO}_2$  differed less between the two treatments ( $n_{\text{Mn}}:n_{\text{CO}_2} = 0.0468 \pm 0.0105$  and  $0.0376 \pm 0.0025$  for GLU and SOM treatments after 11 weeks, respectively). It became not significant at the end of experiment. Glucose was thus a more efficient source of carbon for Mn- and Fe-reducing bacterial community than soil organic matter. Anaerobic oxidation of organic matter presents a very good correlation with Mn and Fe solubilization as proposed by some authors (Ehrlich 1987; Lovley & Phillips 1988; Lovley et al. 1989; Lovley 1991), and, as a consequence, in the weathering of oxides.

A large part of Mn was not under ionic form but appeared complexed in solution, especially when organic acids were produced by fermentation of glucose. Mn seemed to have a higher affinity for these compounds than Fe, which was present in solution under reduced ionic form only. Two explanations are possible. Either  $\text{Mn}^{2+}$  was produced before  $\text{Fe}^{2+}$  by biological reduction and organic complexes may have been formed with  $\text{Mn}^{2+}$  rather than with  $\text{Fe}^{2+}$ , as commonly observed. Alternatively, the labile biological

form  $\text{Mn}^{3+}$  may have been formed during the reduction process and this form has a higher affinity towards dissolved organic compounds than  $\text{Fe}^{2+}$ .

Mineralogical studies of this type of soil have shown the presence of large amounts of Fe oxides mainly goethite and traces of hematite as well as Mn oxides like asbolane (Nalovic & Quantin 1972; Schwertmann & Latham 1986; Quantin et al. 1997). The present results showed that Mn and Fe solubilization were closely correlated for the first 3 weeks when glucose was added to the medium and during the entire experiment when only SOM was provided. The kinetic data suggest that both Mn- and Fe-oxides were weathered during the first 3 weeks in GLU treatment and later only Fe-oxides were reduced. During the first phase, the amount of solubilized Mn was in the same order as that of Fe, though the total amount of Fe in the soil was 100 times greater than that of Mn. Solubilized Mn was relatively larger than solubilized Fe in the SOM treatment. This is in agreement with previous observations that have shown a preferential reduction of Mn-oxides in reducing environments where Mn and Fe oxides coexist (Brümmer 1974; Ehrlich 1987). This is also to be expected from the higher reduction potential of  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$  relatively to that of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (Madigan et al. 2000). The nature of the Fe-oxides reduced during the incubation could not be determined with certainty. However, two scenarios seem possible. First, acid  $\text{NH}_4$ -oxalate extractions showed the presence of amorphous and poorly crystallized Fe oxides in the sample (Becquer, unpublished results) corresponding to 17‰ of  $\text{Fe}_{\text{tot}}$ . This Fe compartment can be the first to provide the easier reducible iron solubilized during the experiment. In fact, some studies have also shown that amorphous or poorly crystallized oxides of Fe and Mn are more readily reduced by microorganisms than highly crystallized minerals (Munch & Ottow 1980; Lovley & Phillips 1987; Francis & Dodge 1988; Ehrlich 1996). Secondly, the soil suspension yellowing observed during incubation with glucose supply can be explained by a preferential reduction of hematite over goethite as often noted in tropical soil observations (Barrón & Torrent 1987) and in experiments with chemical reactants (Jeanroy et al. 1991; Peterschmitt et al. 1996) or biological processes (Fischer 1988; Macedo & Bryant 1989). Several recent studies (Roden & Zacchara 1996; Urrutia et al. 1998) showed that specific surface is one of the main factor governing the availability of Fe-oxides to microbial reduction. In such a case, hematite having a smaller specific area is more recalcitrant than goethite. Nevertheless, different studies showed that Al substitution is also an important factor controlling oxide reduction. In this soil, as goethite is Al-substituted (Quantin et al. 1997), preferential hematite reduction over goethite can occur (Barrón & Torrent 1987; Torrent et al. 1987). The decrease of the rate of Fe solubilization with time could then be related to the progressive disappearance of

poorly crystallized oxide and/or hematite leading to the reduction of more recalcitrant minerals such as goethite or to the adsorption of  $\text{Fe}^{2+}$  on goethite surface (Urrutia et al. 1998).

The analysis of supernatants showed that solubilization of Ni and Co occurred simultaneously with the reduction of Mn- and Fe-oxides in biotic treatments, especially in GLU treatment. Mn and Fe reducing bacteria may well be indirectly responsible for the release of oxide associated metals (Ehrlich 1996; Bousserhine et al. 1999). The observation of dissolution kinetics allows to investigate the nature of the association between Fe- Mn-oxides and Ni and Co. Correlation analysis showed that solubilized Co, and to a lesser extent Ni, were more closely related to solubilization of Mn than to Fe, for GLU treatments especially. Thus it can be argued that solubilized heavy metals were mainly associated to Mn-oxides, as often observed for Co in minerals like asbolane and lithiophorite (Taylor 1968; McKenzie 1989). Poorly crystallized Fe-oxides are first reduced but the change in color suggests that Fe-oxides like hematite can be reduced too during this first period. Hematite is generally little substituted and goethite less reducible even when it was substituted (Gasser et al. 1996; Bousserhine et al. 1998, 1999). A dominance of both types of minerals could thus explain the low correlation between Fe and heavy metals. Such considerations and the results suggest that bacterial reduction and weathering concern a mixed oxide of Mn, Co and Ni like asbolane and/or lithiophorite. This minority mineral phase seems to control trace metal mobility and release. On the opposite, the large amount of Fe-oxides in the soil seems to be less important as a source of trace metals. When the autochthonous organic matter is the only source of carbon, reduction of oxides leads to the release of significant quantities of Mn and Fe but seems to have a small effect on Co and Ni solubilization. Nevertheless, in the solid phase, metal speciation evolves to the more labile compartments (results not shown).

Insolubilisation steps were observed by the decrease of Co and Ni concentration in solution, but the involved amounts were very low. The metals may be adsorbed on the surface of residual mineral or organic phases or precipitated together in a residual mineral. Co and Ni can also be adsorbed on non-weathered oxides like goethite, particularly under neutral pH conditions as in the present experiment. This phenomenon even leads to incorporation of metals in the mineral lattice (Brümmer et al. 1988). Such adsorption may decrease the accessibility of the sites for bacterial Fe reduction and decrease the Fe solubilization rate (Bousserhine et al. 1998). Cooper et al. (2000) observed that microbial reduction of oxides could enhance the rate of oxide recrystallization and consequently act to immobilize heavy metals. Moreover, sequential extractions (Leleyter & Probst 1999, modified) performed on

residual samples showed that the quantity of Co associated to exchangeable and poorly crystallized Fe-oxide compartments increased a lot after incubation in both treatments (results not shown). Ni became also more associated to the poorly crystallized Fe-oxides, especially after GLU treatment. But it remains difficult to distinguish the part due either to weathering, or precipitation or adsorption. Similarly, metals can be adsorbed on soil organic matter and/or microbial biomass. It is well known that bacteria and fungi can provide sites for metal sorption and neoformation of minerals (Beveridge et al. 1983; Mullen et al. 1989).

### **Conclusion**

The results of our study showed that a mixed and labile Mn-oxide like asbolane and/or lithiophorite can be a source of easily mobilizable Mn, Co and Ni involving bacterial reduction processes. Fe-oxides, which are mainly present as well crystallized goethite, were solubilized after Mn-oxides, and were probably a secondary source of trace metals. Mn- and Fe-reducing bacteria were responsible for this solubilization in association with anaerobic respiration or fermentation processes. The nature and the availability of organic carbon compounds, used as nutrients, regulated the intensity of these processes. The increased bioavailability of metals like Mn, Co and Ni, especially in case of organic input, may induce toxicity for crop plants. The observed adsorption or precipitation phenomena following dissolution processes can counteract this effect by limiting the availability of these metals.

### **Acknowledgments**

This work was supported by the French Ministry of Environment (MATE) and by a grant awarded to C. Quantin by the French Ministry of National Education, Research and Technology.

### **References**

- Adriano DC (1986) Trace Elements in the Terrestrial Environment. New York/Berlin/Heidelberg/Tokyo
- Barrón V & Torrent J (1987) Origin of red-yellow mottling in a Ferric Acrisol of southern Spain. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 150: 308–313

- Becquer T, Bourdon E & L'Huillier L (1997) Mobilité du nickel dans les sols ferrallitiques ferritiques du Sud de la Nouvelle-Calédonie. In: Jaffré T, Reeves RD & Becquer T (Eds) *Ecologie des milieux sur roches ultramafiques et sur sols métallifères* (pp 57–63). ORSTOM, Nouméa
- Becquer T, Bourdon E & Pétard J (1995) Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. *C. R. Acad. Sci. Paris* 321: 585–592
- Berthelin J (1982) Processus microbiens intervenant dans les sols hydromorphes en régions tempérées. Incidence sur la pédogenèse. *Pédologie GAND XXXII(3)*: 313–328
- Berthelin J (1988) Microbial weathering processes in natural environments. In: Lerman A & Meybeck M (Eds), *Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles* (pp 33–59). Kluwer Academic Press, London
- Beveridge TJ, Meloche JD, Fyfe WS & Murray RGE (1983) Diagenesis of metals chemically complexed to bacteria: Laboratory formation of metal phosphates, sulfides, and organic condensates in artificial sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 45: 1094–1108
- Bousserrhine N, Gasser U, Jeanroy E & Berthelin J (1998) Effect of aluminium substitution on ferri-reducing bacterial activity and dissolution of goethites. *C. R. Acad. Sci. Paris* 326: 617–624
- Bousserrhine N, Gasser UG, Jeanroy E & Berthelin J (1999) Bacterial and chemical reductive dissolution of Mn-, Co-, Cr-, and Al-substituted goethites. *Geomicrobiol. J.* 16: 245–258
- Brümmer G (1974) Redoxpotentiale und Redoxprozesse von Mangan-, Eisen- und Schwefelverbindungen in hydromorphen Böden und Sedimenten. *Geoderma* 12: 207–222
- Brümmer GW, Gerth J & Tiller KG (1988) Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* 39: 37–42
- Chao TT (1972) Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36: 764–768
- Cooper CD, Picardal F, Rivera J & Talbot C (2000) Zinc immobilization and magnetite formation via ferric oxide reduction by *Schewanella putrefaciens* 200. *Environ. Sci. Technol.* 34(1): 100–106
- Ehrlich HL (1987) Manganese oxide reduction as a form of anaerobic respiration. *Geomicrobiol. J.* 5(3/4): 423–431
- Ehrlich HL (1996) *Geomicrobiology*, 3rd edn. Marcel Dekker Publ., New York
- Fischer WR (1988) Microbiological reactions of iron in soils. In: Stucki JW, Goodman BA & Schwertmann U (Eds) *Iron in Soils and Clay Minerals*, NATO ASI Ser. 217 (pp 715–748). Reidel Publ. Co, Dordrecht
- Francis AJ & Dodge CJ (1988) Anaerobic microbial dissolution of transition and heavy metal oxides. *Appl. Environ. Microbiol.* 54(4): 1009–1014
- Francis AJ & Dodge CJ (1990) Anaerobic microbial remobilization of toxic metals coprecipitated with iron oxide. *Environ. Sci. Technol.* 24(3): 373–378
- Gasser UG, Jeanroy E, Mustin C, Barres O, Nüesch R, Berthelin J & Herbillon AJ (1996) Properties of synthetic goethites with Co for Fe substitution. *Clay Miner.* 31: 465–476
- Holmgren GGS (1967) A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31: 210–211
- Jaffré T, Brooks RR, Lee J & Reeves RD (1976) *Sebertia accuminata*: A hyperaccumulator of nickel from New Caledonia. *Science* 193: 579–580
- Jeanroy E, Rajot JL, Pillon P & Herbillon AJ (1991) Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. *Geoderma* 50: 79–94

- Leleyter L & Probst JL (1999) A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 73(2): 109–128
- 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: 255–264
- Lovley DR (1987) Organic matter mineralization with the reduction of ferric iron: A review. *Geomicrobiol. J.* 5(3/4): 375–399
- Lovley DR (1991) Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol. Rev.* 55(2): 259–287
- Lovley DR & Phillips EJP (1986) Availability of ferric iron for microbial reduction in bottom sediments of the freshwater tidal Potomac river. *Appl. Environ. Microbiol.* 52(4): 751–757
- Lovley DR & Phillips EJP (1987) Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 53(7): 1536–1540
- Lovley DR & Phillips EJP (1988) Novel mode of microbial energy metabolism: Organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. *Appl. Environ. Microbiol.* 54(6): 1472–1480
- Lovley DR & Phillips EJP (1989) Requirement for a microbial consortium to completely oxidize glucose in Fe(III)-reducing sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 55(12): 3234–3236
- Lovley DR, Phillips EJP & Lonergan DJ (1989) Hydrogen and formate oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese by *Alteromonas putrefaciens*. *Appl. Environ. Microbiol.* 55(3): 700–706
- Macedo J & Bryant RB (1989) Preferential microbial reduction of hematite over goethite in a Brazilian Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 1114–1118
- Madigan MT, Martinko JM & Parker J (2000) *Biology of Microorganisms*, 9th edn. Prentice Hall Publishers, Upper Saddle River, New Jersey
- Markwiese JT & Colberg PJS (2000) Bacterial reduction of copper-contaminated ferric oxide: Copper toxicity and the interaction between fermentative and iron-reducing bacteria. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 38: 139–146
- McKenzie RM (1989) Manganese oxides and hydroxides. In: Dixon JB & Weed SB (Eds), *Minerals in Soil Environments*, 2nd edn. (pp 439–465). Soil Sci. Soc. Am., Madison
- Mullen MD, Wolf DC, Ferris FG, Beveridge TJ, Flemming CA & Bailey GW (1989) Bacterial sorption of heavy metals. *Appl. Environ. Microbiol.* 55(12): 3143–3149
- Munch JC & Ottow JCG (1980) Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxides by bacterial activity. *Soil Sci.* 129(1): 15–21
- Nalovic L & Quantin P (1972) Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites. Interprétation d'observations à l'aide de la microsonde de Castaing. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* X(4): 389–410
- Nealson KH & Myers CR (1992) Microbial reduction of manganese and iron: New approaches to carbon cycling. *Appl. Environ. Microbiol.* 58(2): 439–443
- Peterschmitt E, Fritsch E, Rajot JL & Herbillon A (1996) Yellowing, bleaching and ferritisation processes in soil mantle of the Western Ghâts, South India. *Geoderma* 74: 235–253
- Quantin C, Becquer T, Belgy G, Munier-Lamy C & Berthelin J (1999) Role of ferri-reducing bacteria in trace element mobility in soil and river sediment. In: Wenzel WW, Adriano DC, Alloway B, Doner HE, Keller C, Lepp NW, Mench M, Naidu R & Pierzynski GM (Eds) *5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, vol. 2 (pp 746–747). Vienna

- 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
- Roden EE & Zachara JM (1996) Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environ. Sci. Technol.* 30: 1618–1628
- Schwertmann U & Latham M (1986) Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols. *Geoderma* 39: 105–123
- Singh B & Gilkes RJ (1992) Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *J. Soil Sci.* 43: 77–98
- Taylor RM (1968) The association of manganese and cobalt in soils – further observations. *J. Soil Sci.* 19(1): 77–80
- Torrent J, Schwertmann U & Barrón V (1987) The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. *Clay Miner.* 22: 329–337
- Trolard F, Bourrie G, Jeanroy E, Herbillon AJ & Martin H (1995) Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59(7): 1285–1297
- Tugel JB, Hines ME & Jones GE (1986) Microbial iron reduction by enrichment cultures isolated from estuarine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 52: 1167–1172
- Urrutia MM, Roden EE, Frederickson JK & Zachara JM (1998) Microbial and surface chemistry controls on reduction of synthetic Fe(III) oxide minerals by the dissimilatory iron-reducing bacterium *Shewanella alga*. *Geomicrobiol. J.* 15: 269–291



## **Annexe VII**

### **Redistribution des métaux au sein des phases porteuses**

---

**Quantin C., Becquer T., Rouiller J.H. et Berthelin J., 2002**

**Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol  
after microbial weathering.**

**Soil Science Society of America Journal, 66, 1797-1804.**



# Redistribution of Metals in a New Caledonia Ferralsol After Microbial Weathering

C. Quantin, T. Becquer, J. H. Rouiller, and J. Berthelin\*

## ABSTRACT

Ferralsols from southern New Caledonia developed on ultramafic rocks are very rich in Fe, Mn, and in other transition metals like Cr, Ni, and Co. Bacterial weathering of Fe and Mn oxides performed in batch experiments increases metal solubilization particularly under reducing waterlogged conditions and when organic compounds are available as nutrients. Moreover, bacterial weathering can modify the metal distribution through the geochemical compartments of the soil. Bacterial reduction of oxides led to the solubilization of Fe, Mn, Ni, and Co and brought about a significant metal redistribution into the different geochemical compartments of the soil. Selective sequential extractions showed an increase in the metal (Fe, Mn, Co, Ni, and Cr) content of the most labile compartments (water-soluble and exchangeable) after microbial weathering. Metal concentrations of amorphous and poorly crystallized Fe oxides also increased significantly. This mineral phase acted as a strong sorbent promoting the coprecipitation of metals with Fe. The Mn oxide compartment decreased significantly, especially under high microbial activity. The metal contents of the well-crystallized Fe oxide and residual fraction were stable showing that microbial weathering have a limited effect on these compartments. Although the soluble Cr was always nil, Cr was also significantly redistributed into the various geochemical compartments (highlighting the rapid sorption of this element versus its solubilization). Such redistribution processes are important to be known and to be quantified to define metal behavior and improve risk assessment.

IN SOUTHERN NEW CALEDONIA, Ferralsols developed from ultramafic rocks are very rich in both Fe and Mn oxides (Nalovic and Quantin, 1972; Schwertmann and Latham, 1986). Other transition metals like Cr, Ni, and Co are also present in very high concentrations, either adsorbed on the oxides or incorporated into their mineral lattice. Recent mineralogical studies showed that most of the Ni and around 50% of the Cr were associated with Fe oxide (Becquer et al., 2001b), whereas Co was mainly associated with Mn oxides (Quantin et al., 2002). These observations confirmed that Fe and Mn oxides are major scavengers and reservoirs for metals and control their availability (McKenzie, 1989; Singh and Gilkes, 1992).

Bacterial reduction of Fe and Mn oxides increases metal solubilization when C is highly available as during simulated waterlogging conditions (Quantin et al., 2001). Other studies performed at a toposequence scale in New Caledonia have shown that both DTPA-extractable Ni and Ni contents of crops increased in plain soils submitted to waterlogging (Becquer et al., 1995; L'Huillier and Edighoffer, 1996). Depending on soil

moisture, both redox potential and biological activity may control oxide solubilization (Patrick and Jugsujinda, 1992) and heavy metal release and redistribution (Hazra et al., 1987; Han et al., 2001).

Microbial transformation of both mineral and organic soil constituents leads to the solubilization of metals that can later be rendered unavailable by adsorption or precipitation phenomena (Quantin et al., 2001). Such process may lead to the removal of metals from the soil profile by leaching and to the modification of their form and distribution in the solid phase. The knowledge of these phenomena is important to understand the behavior of potentially toxic metals in soils, their potential uptake by plants and their leaching through the soil profile.

The aim of this study is to understand the partitioning and redistribution of metals in specific compartments of the solid phase after microbial weathering and particularly bacterial reduction and dissolution of Fe and Mn oxides. It provides information on mineral weathering by heterotrophic microorganisms.

## MATERIALS AND METHODS

### Soil Sampling and Analysis

Soil was collected in the Ouénarou forestry station in southern New Caledonia. It originated from the alluvio-colluvial soil of the sequence studied and described in details by Becquer et al. (1995, 2001b). Samples were taken in the subsurface horizon (4–10 cm) of a silt-clay Geric Ferralsol (FAO, 1998) and sieved at <2 mm.

Total C and N in the sample were determined using a CHN 1108 Carlo Erba analyzer (Carlo Erba, Milan, Italy). Iron, Mn, Al, and Si concentrations in the sample were determined after alkaline fusion. One gram of lithium metaborate-tetraborate (80–20% [wt/wt]) mixture was added to 100 mg of fine crushed sample and heated at 1000°C. After the fusion, the resulting pellet was dissolved in 1% (v/v) HNO<sub>3</sub>. The concentration of Co, Ni, and Cr were determined after acid (concentrated HNO<sub>3</sub>/HCl; 2:1) digestion of 100 mg of finely ground soil in teflon vessels heated in a microwave oven. This procedure, that was used for metal analysis in the bulk soil and in the residual compartment (see below), was validated by analyzing a reference material (geostandard BX N, Govindaraju, 1995). The recovery rate for this sample was up to 93% (93.2% for Cr). Major and trace elements were measured by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy

**Abbreviations:** CEL, shredded cellulose treatment; d (subscript), dissolved metals; DCB, dithionite citrate bicarbonate; EDXS, energy dispersive x-ray spectrometer; EXCH, exchangeable, FEOX1, bound to amorphous or poorly crystallized Fe oxides; FEOX2, bound to well crystallized Fe oxides; GLU, glucose treatment; ICP-AES, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; MNOX, bound to Mn oxides; OM, associated with organics; RES, residual; SOM, soil organic matter treatment; SSE, selective sequential extractions; t (subscript), total element concentration; TEM, transmission electron microscope; WAT, water soluble.

C. Quantin, T. Becquer, J.H. Rouiller, and J. Berthelin, Lab. for microorganism-mineral-organic matter interactions in soil (LiMos), FRE 2440, CNRS, 17, rue Notre-Dame des Pauvres, BP5, F-54501 Vandoeuvre-les-Nancy, France; T. Becquer, currently at: Embrapa CPAC, CP 08223, 73301-970 Planaltina – DF, Brazil. Received 2 Aug. 2001. \*Corresponding author (berthelin@cpb.cnrs-nancy.fr).

**Table 1. Selective sequential extraction (SSE) procedure.**

Soil fraction (Abbreviation)	Extractant	Volume	Conditions
Water soluble (WAT)	ultrapure water	10 mL	20°C, 30', end-over-end shaking
Exchangeable (EXCH)	0.1 M KCl	10 mL	20°C, 2h, end-over-end shaking
bound to Mn oxides (MNOX)	0.1 M NH <sub>2</sub> OH-HCl, pH 2	10 mL	20°C, 30', end-over-end shaking
bound to amorphous Fe oxides (FEOX1)	0.2 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O + 0.2 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 3	10 mL	20°C, 4h, end-over-end shaking, in the dark
bound to crystalline Fe oxides (FEOX2)	CB: Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O (78.4 g L <sup>-1</sup> ) + NaHCO <sub>3</sub> (9.82 g L <sup>-1</sup> ); Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , pH 7	50 mL CB 1 g Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80°C, 15' in CB and 30' after adding dithionite, magnetic agitation
organics (OM)	1) 0.2 M HNO <sub>3</sub> - 35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2) 3.2 M NH <sub>4</sub> OOCCH <sub>3</sub> (20% v/v HNO <sub>3</sub> )	1) 3 mL - 8 mL 2) 5 mL	1) 85°C, 5h 2) 85°C, 30'
residual† (RES)	1) alkaline fusion for major elements 2) diacid attack for trace elements		

† 100 mg.

(ICP-AES) (Jobin-Yvon 238). Total element concentrations are denoted Me<sub>t</sub>.

### Incubation Experiment

Batch incubations were performed with 50 g (or 25 g for controls) of soil in sealed 1000-mL (or 500-mL) glass bottles, supplemented with 750 mL (or 375 mL) of water as described by Quantin et al. (2001). All incubations were carried out anoxically, under O<sub>2</sub>-free N<sub>2</sub> atmosphere, with four replicates per treatment.

Three treatments were performed with different sources of organic matter. The first received no organic matter supply, so that indigenous soil organic matter (SOM treatment) was the only source of C and nutrients (samples incubated with distilled water as liquid medium). To simulate organic input, the other treatments were supplied with 6 g C kg<sup>-1</sup> of soil of either glucose (1 g L<sup>-1</sup>; GLU treatment) or shredded cellulose (Whatman 40, 0.96 g L<sup>-1</sup>; CEL treatment). Total C content was 3.2% in GLU and CEL treatments, whereas it was only 2.6% in the SOM treatment. Flasks with soil were incubated under biotic and abiotic conditions, to distinguish microbial and physicochemical processes. Abiotic conditions were obtained by adding 1 g L<sup>-1</sup> of sodium thimerosal. Incubations were conducted in the dark at 28°C for 140 d, with only hand shaking prior to gas sampling.

Bacterial activity was monitored by measuring the C mineralization (infrared analysis of the CO<sub>2</sub> content of the flask headspace) and metal solubilization at various times of incubation (see details in Quantin et al., 2001). Metals were determined in biotic and abiotic treatments by ICP-AES analysis of 0.2-μm filtered samples. Dissolved metals are denoted Me<sub>d</sub>.

### Selective Sequential Extraction Procedure

The partitioning of metals among the compartments of the soil solid phase was investigated indirectly by selective sequential extractions (SSE). The SSE procedure (Table 1) was a seven-step procedure adapted from Leleyter and Probst (1999), modified from Tessier et al. (1979) and Shuman (1985). The SSE was performed with 1 g of ground soil in 50-mL polypropylene centrifugation tubes to minimize losses of material. All extractions were performed in duplicate on three replicates of each treatment. In each extraction series, a standard sample (initial one) was introduced to follow the reproducibility of the procedure.

**Table 2. Main characteristics of the soil sample.**

pH	C <sub>org</sub>	C/N	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CoO
	mg kg <sup>-1</sup>					mg kg <sup>-1</sup>			
4.6	2.6	21.7	568	6.04	86	63	15.9	10.9	0.92

After each extraction step, the tubes were centrifuged at 5200 × g for 20 min. The supernatants were then filtered through 0.45-μm membranes (Sartorius), whereas the residues were washed with 10 mL of ultrapure water, centrifuged again, and then the supernatants were pooled. The leachates (extract and rinsing) were then stored in polypropylene bottles or glass vials at 4°C until chemical analysis. The residues were dried at 40°C prior to the next extraction step.

All reagents were of analytical grade or of better quality. Blanks without a soil sample were done for each extraction step to determine the purity and quality of the procedure.

No satisfactory physicochemical and chemical methods exist to determine unambiguously the distribution of elements within the solid phase (see above). Nevertheless, this extraction procedure provides an operationally defined soil-phase fractionation that is convenient for comparison of treatments. The chemical forms were labeled according to the targeted geochemical compartments during each extraction step: water soluble (WAT), exchangeable (EXCH), bound to Mn oxides (MNOX), bound to amorphous or poorly crystallized Fe oxides (FEOX1) or to well crystallized Fe oxides (FEOX2), associated with organics (OM), residual (RES).

Each element in the different fractions was expressed in micrograms extracted per gram of soil and in total amount percentage of the metal extracted after the seven steps (Me<sub>7</sub>). Elements were analyzed by ICP-AES. Calibration was done with standard solutions analyzed at the beginning of series and after each 15 sample series.

### Transmission Electron Microscopy Observations and Microanalysis

Air-dried samples were suspended in ethanol under ultrasonication. A drop of suspension was then evaporated on a carbon-coated copper grid and the preparation was observed with a Transmission Electron Microscope (TEM Philips CM 20, Philips, Eindhoven, the Netherlands) at an accelerated voltage of 200 kV. Microanalysis of selected particles were carried out using an EDAX energy dispersive X-ray spectrometer (EDXS) associated to the TEM.

### Statistical Analysis

The effects of microbial weathering treatments on the different fractions were evaluated with an analysis of variance (ANOVA) that allows comparison of samples before and after

incubation. The comparisons of means were made with the Fisher's PLSD test (least significant difference) ( $p < 0.05$ ) using Statview 4.02 (Abacus Concepts, Inc., Berkeley, CA).

## RESULTS

### Soil Characteristics

Total element analysis showed a very high content of Fe and relatively high contents of Mn, Cr, Ni, and Co in the soil sample (Table 2). Iron was mainly present as goethite and Mn as a nonidentified mixed-layers Mn oxide (Becquer et al., 2001a; Quantin et al., 2002). Dithionite citrate bicarbonate (DCB) and hydroxylamine extractions as well as TEM observations and EDXS analysis showed that Ni and Cr were mainly associated with goethite whereas Co and <1% of Ni were associated to Mn oxides (Becquer et al., 2001a; Quantin et al., 2002). The Si content was very low in this soil sample and mainly present as talc mineral with traces of chlorite and quartz. The SOM content reached 5% and the C/N ratio was close to 22.

### Total Microbial Activity

In abiotic treatments, CO<sub>2</sub> production was negligible and only because of chemical degassing (Fig. 1). The values were the same in all the abiotic treatments. In contrast, in biotic treatments, C mineralization was significant and reached 13.8, 16.8, and 18.9 g C-CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> of the total C content for SOM, GLU, and CEL treatments, respectively, after 140-d incubation (Fig. 1). Kinetics of mineralization were quite different for the three treatments. In the SOM treatment, organic matter mineralization increased slowly with time and reached a maximum rate of 0.107 g C-CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> C d<sup>-1</sup> (Quantin et al., 2001). In the GLU treatment, C mineralization increased very fast after a 2-d lag-period. Mineralization rate was 0.714 g C-CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> C d<sup>-1</sup> during 22 d and then decreased to zero after 75 d.

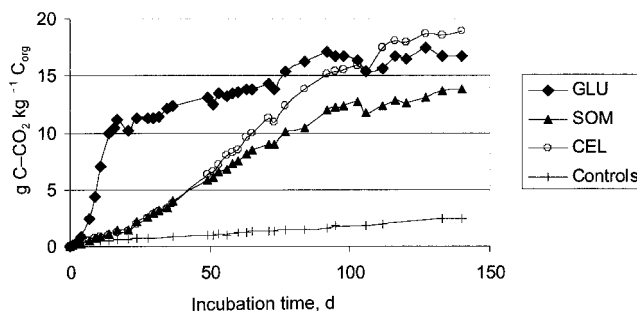


Fig. 1. Carbon mineralization in experiments with (GLU and CEL) and without (SOM) organic addition under biotic conditions and in controls.

For the CEL treatment, the CO<sub>2</sub> production was low and similar to that of the SOM treatment during the first 3 wk. After this period, C mineralization increased from 0.064 to 0.164 g C-CO<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> C d<sup>-1</sup>. At the end of incubation, the cumulative quantity of mineralized C became higher than in the GLU treatment (Fig. 1).

### Metal Solubilization

In abiotic treatments, metal solubilization was low especially for Fe and Mn (Fig. 2 and Table 3). For Co and Ni, <1.5 and 0.1% of total metals was solubilized, respectively, and this was ascribed only to exchange with the added sodium thimerosal (Quantin et al., 2001).

### Iron and Manganese

In the SOM treatment, maximum solubilization of Fe was close to 0.2% of Fe<sub>t</sub> whereas solubilized Mn reached 17% of Mn<sub>t</sub> (Table 3). A decrease of soluble Mn was observed at the end of the experiment corresponding to sorption phenomena (Fig. 2). In treatments where microbial activity was greatly stimulated by hydrocar-

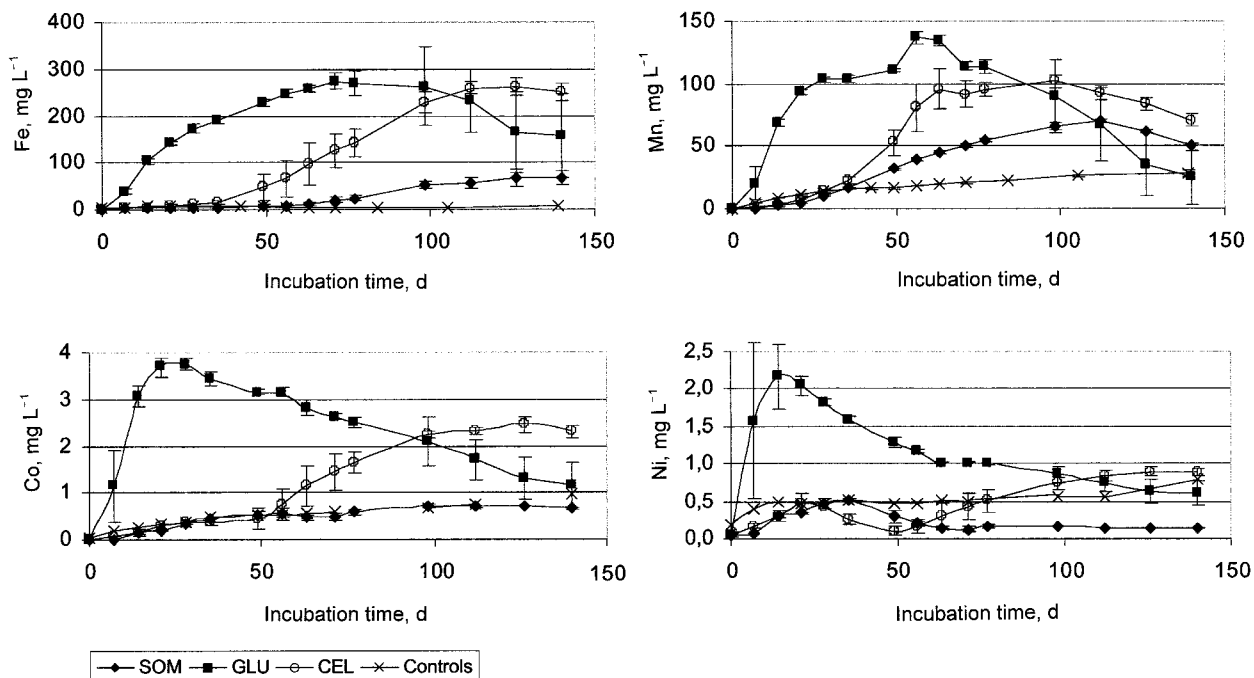


Fig. 2. Metal solubilization in GLU, CEL, and SOM treatments under biotic and abiotic anoxic conditions.

**Table 3. Percentage of maximal solubilization of Fe, Mn, Co, and Ni in soil organic matter (SOM), glucose treatment (GLU), and shredded cellulose treatment (CEL) biotic and abiotic treatments and percentage of metal solubilization at 140 d of incubation.**

		Fe <sub>d</sub> /Fe <sub>i</sub>		Mn <sub>d</sub> /Mn <sub>i</sub>		Co <sub>d</sub> /Co <sub>i</sub>		Ni <sub>d</sub> /Ni <sub>i</sub>	
		max	140 d	max	140 d	max	140 d	max	140 d
SOM	bio	0.19 ± 0.05	0.18 ± 0.04	17.2 ± 0.2	11.9 ± 0.2	1.16 ± 0.06	1.0 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.02 ± 0.00
	abio	0	0	4.56 ± 0.4	4.56 ± 0.4	1.11 ± 0.21	1.11 ± 0.21	0.09 ± 0.00	0.08 ± 0.02
GLU	bio	0.77 ± 0.05	0.38 ± 0.22	32.0 ± 1	5.1 ± 4.5	7.08 ± 0.26	1.57 ± 0.66	0.48 ± 0.02	0.08 ± 0.02
	abio	0	0	5.95 ± 0.02	5.95 ± 0.2	1.38 ± 0.09	1.38 ± 0.09	0.1 ± 0.0	0.08 ± 0.01
CEL	bio	0.75 ± 0.04	0.69 ± 0.05	26.0 ± 4.5	16.4 ± 1.1	2.49 ± 0.66	2.49 ± 0.66	0.09 ± 0.03	0.07 ± 0.03
	abio	0	0	4.62 ± 0.6	4.62 ± 0.6	1.06 ± 0.15	1.06 ± 0.15	0.09 ± 0.00	0.08 ± 0.01

bon input, Fe and Mn release reached 0.75% of Fe<sub>i</sub> and 32% and 26% of Mn<sub>i</sub> for GLU and CEL, respectively. The solubilization kinetics were quite different between treatment as metal solubilization started earlier in the GLU treatment than in CEL (Fig. 2).

At Day 140, the amounts of dissolved metals decreased markedly for Mn and slightly for Fe, and the metals were assumed to be sorbed onto the solid phase either adsorbed or precipitated. The decrease of dissolved metal contents at the end of the experiment shows that, at this period, metal solubilization becomes slower than the sorption processes (Fig. 2).

### Cobalt, Nickel, and Chromium

Cobalt and Ni release was low for all treatments (Fig. 2 and Table 3). However, in the GLU treatment, Co solubilization reached 7% of Co<sub>i</sub> after 24-d incubation (Quantin et al., 2001) after which the Co content in solution decreased. In the CEL treatment, Co release reached 2.5% of Co<sub>i</sub>, whereas in the SOM treatment it was only 1.2%. For Ni, a similar tendency was observed. The maximum release (0.48% of Ni<sub>i</sub>) occurred in the GLU treatment after 14 d whereas in the other treatments it was not significantly different from abiotic controls.

Chromium was never detected in solution for any of the treatments (detection limit: 1 mg L<sup>-1</sup>).

**Table 4. Concentrations of Fe, Mn, Ni, Co, and Cr in the solid compartments of the initial and incubated soils.**

		WAT†	EXCH	MNOX	FEOX1	FEOX2	OM	RES
		mg kg <sup>-1</sup>						
Fe	Initial	0.44 ± 0.21a#	0.41 ± 0.42a	115 ± 37b	9 100 ± 1 999a	139 300 ± 20 960a	31 ± 36a	193 246 ± 22 802b
	SOM‡	27 ± 4a	18 ± 10c	67 ± 12a	10 763 ± 347a	158 767 ± 13 822a	73 ± 9b	201 671 ± 1 299b
	GLU§	35 ± 8a	11 ± 9bc	193 ± 27c	30 567 ± 4 457c	163 700 ± 21 482a	114 ± 38c	157 291 ± 4 423a
	CEL¶	4.2 ± 0.8a	5.6 ± 3ab	130 ± 21b	15 590 ± 1 154b	163 800 ± 19 974a	102 ± 16bc	191 912 ± 16 695b
Mn	Initial	14 ± 3a	146 ± 1a	2 330 ± 210a	500 ± 63a	823 ± 169a	0.99 ± 1.1a	624 ± 103ab
	SOM	84 ± 3c	648 ± 74c	885 ± 26b	1 103 ± 29b	1 069 ± 79a	4.2 ± 0.5b	748 ± 27c
	GLU	45 ± 3b	430 ± 47b	601 ± 78c	2 073 ± 263c	1 108 ± 210a	4.1 ± 2.1b	551 ± 25a
	CEL	110 ± 7d	587 ± 59c	616 ± 41c	1 154 ± 61b	981 ± 95a	4.5 ± 1.6b	662 ± 28bc
Ni	Initial	0.82 ± 0.13a	8.5 ± 0.6a	63 ± 24b	99 ± 18a	3 170 ± 525a	13 ± 10a	4 486 ± 350b
	SOM	3.0 ± 0.2a	18 ± 2b	40 ± 5a	279 ± 9b	3 650 ± 348ab	25 ± 2b	5 509 ± 84d
	GLU	6.5 ± 1.0b	56 ± 11d	101 ± 17c	501 ± 45d	4 117 ± 619b	35 ± 7c	3 980 ± 154a
	CEL	8.5 ± 0.9b	46 ± 4c	70 ± 4b	320 ± 14c	3 890 ± 518b	33 ± 5c	4 867 ± 149c
Co	Initial	0.53 ± 0.11a	6.5 ± 0.2a	337 ± 17a	93 ± 18a	132 ± 22a	0.31 ± 0.32a	145 ± 20a
	SOM	3.6 ± 0.3b	26 ± 4b	73 ± 6c	247 ± 8c	240 ± 16b	0.97 ± 0.13b	203 ± 4c
	GLU	4.5 ± 0.7c	42 ± 8c	85 ± 13b	253 ± 7c	219 ± 32b	0.96 ± 0.39b	156 ± 8a
	CEL	9.2 ± 0.9d	48 ± 5c	81 ± 4bc	222 ± 7b	239 ± 26b	1.0 ± 0.2b	182 ± 8b
Cr	Initial	0.03 ± 0.02a	0.04 ± 0.02a	0.61 ± 0.11d	110 ± 26a	2 805 ± 447a	314 ± 145b	6 320 ± 430ab
	SOM	0.59 ± 0.10a	0.42 ± 0.25b	0.17 ± 0.04a	123 ± 5a	2 750 ± 277a	205 ± 38a	7 276 ± 239c
	GLU	0.76 ± 0.14a	0.33 ± 0.16b	0.42 ± 0.11c	350 ± 45c	3 113 ± 466a	190 ± 31a	5 884 ± 153a
	CEL	0.14 ± 0.03a	0.20 ± 0.05ab	0.29 ± 0.07b	173 ± 13b	2 967 ± 439a	222 ± 25a	6 373 ± 458ab

† Solid-phase compartments are defined in the text.

‡ Soil organic matter treatment.

§ Glucose treatment.

¶ Shredded cellulose treatment.

# Values for a metal followed by the same letter within a column are not significantly different ( $p < 0.05$ ).

### Partitioning of Metals in the Soil

The cumulative amounts of elements recovered during the seven-step SSE procedure were up to 85% of that obtained by a single-step total analysis.

Only small changes in metal distribution were observed in controls where bacterial activity was inhibited by thimerosal (data not shown). In these abiotic treatments, water soluble and exchangeable metals increased slightly during incubation because of the effect of sodium thimerosal, whereas other compartments remained constant. So, in the results below, only the distribution of the metals in the geochemical compartments at the end of the biotic treatments were presented and discussed in comparison to the initial distribution.

### Iron

Iron was intimately associated with the reducible fraction corresponding to well-crystallized Fe oxides (40.8% of Fe<sub>7</sub>, Table 4). Iron quantified in the residual fraction (53.5%) was overestimated because the DCB extraction was not complete as indicated by the colored residue suggesting that some goethite was not dissolved by the conventional extraction of crystallized Fe oxides adopted in this experiment. However, more than 95% of Fe can be extracted by DCB during a 772-h extraction at room temperature (Becquer et al., 2001b). After incubation,



Fe associated with FEOX1 ( $9100 \text{ mg kg}^{-1}$  soil, i.e., 2.7% of  $\text{Fe}_7$ , initially) increased in the GLU treatment ( $30567 \text{ mg kg}^{-1}$  soil) and to a lesser extent in CEL ( $15590 \text{ mg kg}^{-1}$  soil), where microbial activity was high. Although this compartment remained small compared with FEOX2 and RES, these results show that a part of Fe oxides is rendered amorphous during microbial weathering, especially when it is stimulated by the addition of a biodegradable organic matter such as glucose or cellulose. In these treatments, subsequent sorption and coprecipitation processes likely occurred and contributed to the increase of the FEOX1 compartment. Transmission electron microscope observations showed the formation of an amorphous gel of Fe-Si (less electron dense part of the picture, Fig. 3a) in the GLU treatment, where a strong bacterial activity occurred. Microanalysis revealed that this amorphous Fe-Si gel contained Mn, Ni and Cr (Fig. 3b). A significant increase of Fe content was also observed in the OM compartment regardless of treatments.

### Manganese

In the initial sample, Mn was mainly associated with the MNOX fraction solubilized by hydroxylamine hydrochloride ( $2330 \text{ mg kg}^{-1}$  soil, i.e., 52% of  $\text{Mn}_7$ , Table 4), with 12 and 18% of Mn associated with FEOX1 and FEOX2, respectively. After batch incubation, a major redistribution of Mn in the different fractions was observed. The quantity of Mn in MNOX decreased significantly irrespective of treatment from 52 to 19.5, 15, and 12.5% (of  $\text{Mn}_7$ ) for SOM, CEL, and GLU, respectively. In contrast, the amount of Mn increased significantly during incubation in three other compartments: EXCH, FEOX1, and OM. Manganese associated with the exchangeable fraction increased in CEL and SOM treatments from 3% ( $146 \text{ mg kg}^{-1}$  soil) to 15 and 14%, respectively. The increased quantity of Mn in FEOX1 was particularly high for both GLU ( $2073 \text{ mg kg}^{-1}$  soil, i.e., 43%) and CEL ( $1154 \text{ mg kg}^{-1}$  soil, i.e., 28%) treatments.

### Nickel

In the initial sample, Ni was mainly recovered in the FEOX2 ( $3170 \text{ mg kg}^{-1}$  soil, i.e., 40%  $\text{Ni}_7$ ) and RES ( $4486 \text{ mg kg}^{-1}$  soil, i.e., 57%  $\text{Ni}_7$ ) compartments (Table 4). In general, we observed that the most labile fractions of Ni (water soluble, exchangeable, Mn oxide, and poorly crystallized Fe oxide bound) increased in all the biotic treatments by a factor of two (SOM treatment) to four (GLU treatment) at the end of incubation. A significant increase in the OM compartment was observed for the three treatments. Nevertheless, these fractions were quantitatively minor compared with FEOX2 and RES, except for the FEOX1 fraction that, for example, increased from 1.3 to 5.7% of Ni in the GLU treatment.

### Cobalt

Initially, Co was mainly extracted by hydroxylamine ( $337 \text{ mg kg}^{-1}$  soil, i.e., 47%  $\text{Co}_7$ ) and thus appeared to be associated with Mn oxides. Furthermore, 32% of the

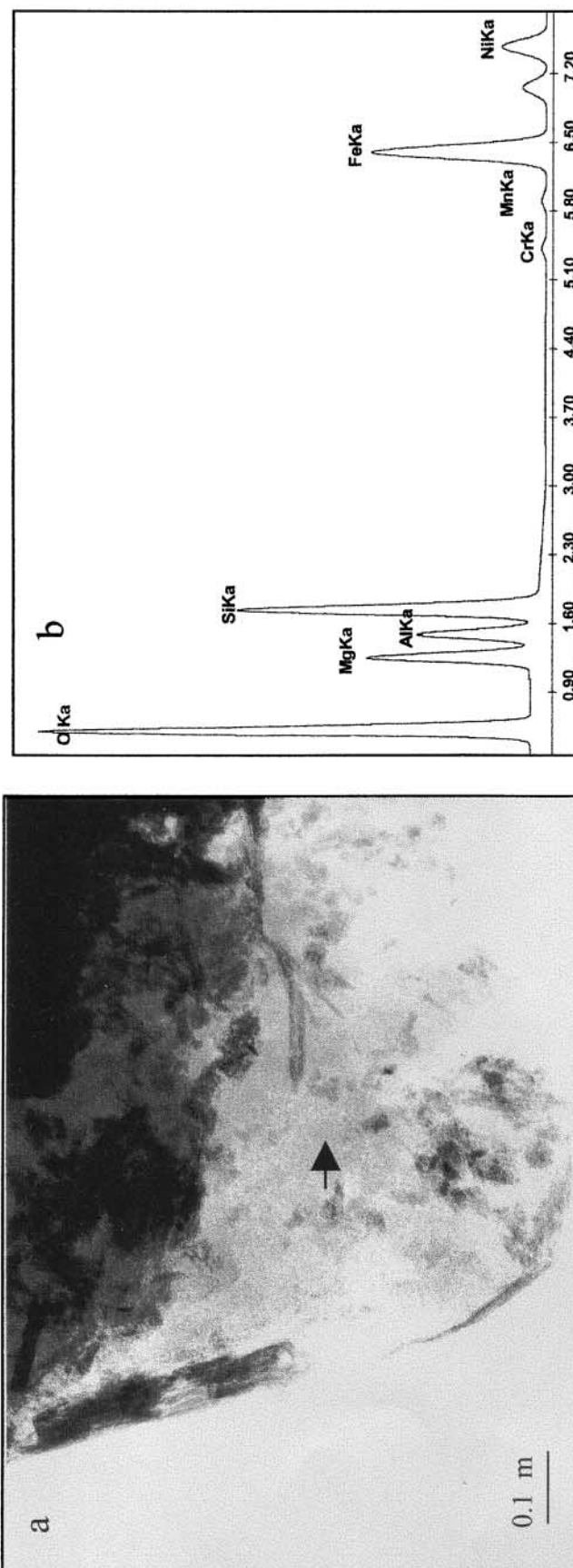


Fig. 3. Transmission electron microscopy (TEM) micrograph of amorphous Fe-Si gel in GLU treatment (a) and EDX spectrum of the gel (b).

Co was associated with FEOX1 and FEOX2, and 20.3% with RES, and <1% was exchangeable by KCl.

After incubation, a major redistribution of Co occurred in the solid phase, as observed for Mn. The quantity of Co associated to the Mn oxides decreased significantly in all treatments, whereas Co increased in EXCH, FEOX1, and FEOX2. Exchangeable Co was particularly high for the GLU and CEL treatments, where microbial activity was high.

### Chromium

For Cr, 85 to 95% of Cr<sub>t</sub> were recovered by the SSE procedure. Initially, 6320 mg kg<sup>-1</sup> soil, that is 67% of Cr<sub>7</sub> were present in the RES fraction. Becquer et al. (2001a) showed that Cr can be incorporated partly in spinel minerals such as chromite. Given the resistance of this mineral, we can consider that the black residue observed on filters even after diacid attack was mainly composed by chromite. Thirty percent of Cr<sub>7</sub> were recovered as FEOX2 and only 2 and 1.2% were associated with OM and FEOX1, respectively. Nevertheless, Becquer et al. (2001a) showed that after long time DCB extraction Cr appeared preferably associated with crystallized Fe oxides (substituted goethite). The relatively lower content extracted here may be because of an incomplete oxide solubilization during the extraction. Besides Cr is known to stabilize the oxide structure (Schwertmann, 1991; Bousserhine et al., 1999), which may explain the incomplete solubilization of Fe oxide during DCB extraction.

After 140 d of incubation, Cr associated with FEOX1 increased significantly in CEL and GLU treatments from 1.2 to 3.7 and 1.8% of extracted Cr, respectively. Exchangeable Cr which initially represented 0.035 mg kg<sup>-1</sup> soil increased significantly in all treatments.

## DISCUSSION

The present experimental approach simulated the interactions between minerals, organics and microbes occurring in soil. The results underline that, under anaerobic conditions, bacterial degradation of organic matter and bacterial Fe and Mn reduction can drastically influence the mobility of metals and their partitioning into different compartments of the solid phase.

Soil organic matter as a C source supported bacterial activity that increased with the addition of easily biodegradable compounds (glucose or cellulose). Thus C mineralization increased, and the kinetics of CO<sub>2</sub> production varied with the nature of the organic substrate and the involvement of different types of microbial communities, as described by Quantin et al. (2001).

The oxidation of organic matter leads to the production of electrons, and is as a consequence associated to the reduction processes of electron acceptors. Manganese and Fe oxides are among the main electron acceptors that allow bacterial activity in soils under anaerobic conditions, and Mn and Fe solubilization is a direct result of anaerobic bacterial activity (Quantin et al., 2001). Solubilization is greatly stimulated by organic matter inputs, as observed in the experiments where Mn

and Fe release reached quite high levels. The bacterial reduction of Mn and Fe also resulted in the solubilization of Co and Ni associated to oxides. Fe and Mn oxides are known to be the main scavengers of these trace metals in this type of soil (Schwertmann and Latham, 1986; Becquer et al., 2001b), and the association of Co and Ni with Fe and Mn oxides was verified by selective SSE.

A reduced content of Mn, Ni, and Co in solution and, to a lesser extent, Fe was observed at the end of experiment. This probably corresponded to sorption and coprecipitation processes. Selective sequential extractions are commonly used to determine element partitioning in soils (Shuman, 1985; Schramel et al., 2000; Han et al., 2001), in lakes, river, or synthetic sediments (Tessier et al., 1979; Kheboian and Bauer, 1987; Chartier et al., 2001), as well as in sewage sludges and urban wastes (McGrath and Cegarra, 1992; Prudent et al., 1996). Such extractions were used in this study to describe the evolution of the metal distribution among soil compartments. Chemical reagents are expected to remove elements from well-defined geochemical compartments, and each extraction refers to the target fraction (e.g., Mn oxides for hydroxylamine hydrochloride). The characterization of metals through SSE has been criticized for the lack of specificity of certain reagents, for the risk of element redistribution during the procedure, and for the change in redox status of released elements (Sheppard and Stephenson, 1995; Cornu and Clozel, 2000; Han et al., 2001). Some authors reported a redistribution of metals (particularly Mn and Fe) and a change in redox status after drying and rewetting (Bartlett and James, 1980; Bartlett and James, 1993; Sparks, 1996). These modifications seem to affect the most labile fractions (i.e., water soluble and exchangeable ones). Either an increase (Bartlett and James, 1980) or a decrease (Gambrell, 1996; Loeppert and Inskeep, 1996) in metal content of these fractions have been reported. In our experimental conditions, drying may lead to underestimate the water soluble and also to a lesser extent the exchangeable elements, particularly Mn and Fe. Still such SSE have been used to describe the partitioning of trace metals in paddy soils in relation to Zn nutrition (Mandal and Mandal, 1986), in arid soils after repeated wetting-drying cycles (Han et al., 2001) and in sediments after apatite addition (Arey et al., 1999) or oxygenation (La Force et al., 1999).

The partitioning of metals described by SSE showed two types of behaviors corresponding to the association of two distinct groups of metals with the main mineral phases of the soil. Firstly, Mn and Co, associated in Mn oxides at the start of the experiment, behaved similarly and disappeared to a large extent in this mineral compartment, whereas their concentration in the amorphous and poorly crystallized Fe oxide compartment increased correspondingly, as well as in the exchangeable fraction. A similar increase in FEOX2 (reducible Fe oxide compartment) was also noted for Co. Secondly, Fe, Ni, and Cr, that were mainly associated with FEOX2 at the beginning, increased in the amorphous and poorly crystallized Fe oxide compartment and, to a lesser extent,



in the exchangeable compartment. The bacterial reduction of Mn and Fe oxides leads to a major transformation of mineral phases and a redistribution of metals through the solid phase. Soil incubation yields a strong decrease of the Mn oxides and an increase of amorphous and poorly ordered Fe oxides, as well as exchangeable compartments. The increase in the amorphous and poorly ordered Fe oxide compartment was greater than the decrease of the Fe content in solution, showing that a real amorphization of Fe oxides occurred. Transmission electron microscope observations and EDXS analysis also confirmed the formation of an amorphous Fe oxide phase associated with the metals.

Amorphous Fe oxides are strong sorbents because of their high specific surface area (Cornell and Schwertmann, 1996) and the formation of substituted metal Fe oxides. During microbial weathering, amorphous Fe oxides can also act as a sink for metals released in solution. After microbial weathering, a large proportion of Mn, Ni, and Co occurs in the amorphous Fe oxide fraction. The net increase with time of this freshly formed mineral phase with a high sorbing capacity, simultaneously with the decrease of the reduction process and metal solubilization, resulted in increased quantities of metals bound to this fraction. Formation of this mineral phase explains the decrease of metal concentrations in solution as suggested by Soon (1994), who observed that Zn released during soil weathering became preferentially associated with amorphous Fe oxides, whereas the crystalline oxides were stable. Thus different Fe compounds appear to control the behavior of other metals under experimental conditions as Hazra et al. (1987) observed for Zn availability to rice. Mandal and Mandal (1986) also reported that hydrous Fe oxides controlled Zn availability to plant under flooded conditions. Other reports have attributed a smaller or negligible role of Fe oxides in plant mineral nutrition under aerobic conditions (Soon, 1994) because of the diffusion of metals like Zn into oxide lattices which renders them unavailable (Brümmer et al., 1988). Further, during the bacterial reduction processes, pH increases (Quantin et al., 2001) because of the  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  reduction and leads to a decrease in metal solubility that also favored precipitation of metal hydroxides and their adsorption on the surfaces of freshly formed amorphous and poorly crystallized Fe oxides. During the drought periods, the crystallization of amorphous Fe oxides and the subsequent stabilization and incorporation of the metals into the mineral lattices (Han et al., 2001) could lower the availability of metals. Microbial weathering led to the increase of some easily available phases. Despite some bias discussed above, the water soluble and the exchangeable fractions of metals increased significantly. Organic matter also appears to play an important role in the dynamics of Fe, Mn, and Ni as the fraction of metals associated with organic matter, either specifically adsorbed or complexed, also increased. Moreover, this fraction is probably underestimated because a part of metals associated to this fraction can be removed before the organic matter step of the SSE procedure. These different compartments (water soluble, exchangeable

and organic) are the sources of easily bioavailable metals and these elements could also be leached out and then removed from the soil profile.

## CONCLUSION

Bacterial weathering processes under anaerobic conditions, involving reduction and dissolution of major (Fe, Mn) and trace elements (Co, Ni) from oxides, brings about a significant modification of metal distribution into the geochemical compartments of soil. An increase in the concentration of metals in the most labile compartments is readily observed during anoxic incubation. An increase may be observed in amorphous or poorly crystallized Fe oxides that are highly dependent on soil properties and environmental factors such as pH,  $E_H$ , and microbial activity. The well-crystallized Fe oxides as well as the residual fraction are quite stable metal compartments. Metals in these two latter compartments may be considered as the least labile or least bioavailable metals.

Soil moisture and available organic C both control bacterial activity including bacterial reduction directly affecting metal redistribution. Soils experiencing both saturation and wetting-drying regimes are very reactive, then the metals they contain can be redistributed into more or less labile fractions. The Ferralsol used in this study constitutes a major soil type in New Caledonia. Thus it is likely to experience major fluctuations in availability of metals. During drought periods, low availability will result from the crystallization of amorphous Fe oxides and the subsequent stabilization and incorporation of the metals into the mineral lattices. Upon water saturation, metal availability will again increase and be prone to plant uptake during the subsequent growth season.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by a grant awarded to C. Quantin by the French Ministry of National Education, Research and Technology and by the French Ministry of Environment (MATE). We thank Dr. E.J. Joner and Pr. J. Gentry for proof-reading the English manuscript.

## REFERENCES

- Arey, J.S., J.C. Seaman, and P.M. Bertsch. 1999. Immobilization of uranium in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Environ. Sci. Technol.* 33:337–342.
- Bartlett, R., and B. James. 1980. Studying dried, stored soil samples—Some pitfalls. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:721–724.
- Bartlett, R.J., and B.R. James. 1993. Redox chemistry of soils. *Adv. Agron.* 50:151–208.
- Becquer, T., E. Bourdon, and J. Pétard. 1995. Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. (In French.) *C.R. Acad. Sc. Paris t. 321, série IIa*:585–592.
- Becquer, T., C. Quantin, E. Jeanroy, J. Ghanbaja, and A.J. Herbillon. 2001a. Sources and potential mobility of trace metals in Geric Ferralsols from New Caledonia. *Eur. J. Soil Sci.* (In review).
- Becquer, T., J. Pétard, C. Duwig, E. Bourdon, R. Moreau, and A.J. Herbillon. 2001b. Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia. *Geoderma* 103:291–306.
- Bousserrhine, N., U.G. Gasser, E. Jeanroy, and J. Berthelin. 1999.

- Bacterial and chemical reductive dissolution of Mn-, Co-, Cr- and Al-substituted goethite. *Geomicrobiol. J.* 16:245–258.
- Brümmer, G.W., J. Gerth, and K.G. Tiller. 1988. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* 39:37–42.
- Chartier, M., G. Mercier, and J.F. Blais. 2001. Partitioning of trace metals before and after biological removal of metals from sediments. *Water Res.* 35:1435–1444.
- Cornell, R.M., and U. Schwertmann. 1996. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and use. VCH Publishers, Weinheim, Germany.
- Cornu, S., and B. Clozel. 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. *Analyse critique.* (in French.) *Etude Gestion des Sols* 7:179–189.
- FAO. 1998. World reference base for soil resources. FAO, ISRIC and ISSS, Roma.
- Gambrell, R.P. 1996. Manganese. p. 665–682. *In* D.L. Sparks (ed.) *Methods of soil analysis. Part 3.* SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI.
- Govindaraju, K. 1995. Working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT geostandards, Special Issue, *Geostandard Newsletter* 19:1–32.
- Han, F.X., A. Banin, and G.B. Triplett. 2001. Redistribution of heavy metals in arid-zone soils under a wetting-drying cycle soil moisture regime. *Soil Sci.* 166:18–28.
- Hazra, G.C., B. Mandal, and L.N. Mandal. 1987. Distribution of zinc fractions and their transformation in submerged rice soils. *Plant Soil* 104:175–181.
- Kheboian, C., and C.F. Bauer. 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59:1417–1423.
- L'Huillier, L., and S. Edighoffer. 1996. Extractability of nickel and its concentration in cultivated plants in Ni rich ultramafic soils of New Caledonia. *Plant Soil* 186:255–264.
- La Force, M.J., S.E. Fendorf, G.C. Li, and R.F. Rosenzweig. 1999. Redistribution of trace elements from contaminated sediments of Lake Coeur d'Alene during oxygenation. *J. Environ. Qual.* 28: 1195–1200.
- Leleyter, L., and J.L. Probst. 1999. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 73:109–128.
- Loeppert, R.H., and W.P. Inskeep. 1996. Iron. p. 639–664. *In* D.L. Sparks (ed.) *Methods of soil analysis. Part 3.* SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI.
- Mandal, L.N., and B. Mandal. 1986. Zinc fractions in soils in relation to zinc nutrition of lowland rice. *Soil Sci.* 142:141–148.
- McGrath, S.P., and J. Cegarra. 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *J. Soil Sci.* 43:313–321.
- McKenzie, R.M. 1989. Manganese oxides and hydroxides. p. 439–465. *In* J.B. Dixon and S.B. Weed (ed.) *Minerals in soil environments*, 2nd ed. SSSA Book Ser. 1. SSSA, Madison, WI.
- Nalovic, L., and P. Quantin. 1972. Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites. Interprétation d'observations à l'aide de la microsonde de Castaing. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.* X:389–410.
- Patrick, W.H., and A. Jugsujinda. 1992. Sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen, manganese and iron in flooded soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:1071–1073.
- Prudent, P., M. Domeizel, and C. Massiani. 1996. Chemical sequential extraction as decision-making tool: Application to municipal solid waste and its individual constituents. *Sci. Total Environ.* 178:55–61.
- Quantin, C., T. Becquer, J.H. Rouiller, and J. Berthelin. 2001. Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol. *Biogeochemistry* 53:323–340.
- Quantin, C., T. Becquer, and J. Berthelin. 2002. Mn-oxide: A major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. *C.R. Geoscience* 334:273–278.
- Schramel, O., B. Michalke, and A. Kettrup. 2000. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *Sci. Total Environ.* 263:11–22.
- Schwertmann, U., and M. Latham. 1986. Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols. *Geoderma* 39:105–123.
- Schwertmann, U. 1991. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil* 130:1–25.
- Sheppard, M.I., and M. Stephenson. 1995. Critical evaluation of selective extraction methods for soils and sediments. p. 69–97. *In* R. Prost (ed.) *Contaminated soils.* INRA, Paris.
- Shuman, L.M. 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* 140:11–22.
- Singh, B., and R.J. Gilkes. 1992. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *J. Soil Sci.* 43:77–98.
- Soon, Y.K. 1994. Changes in forms of soil zinc after 23 years of cropping following clearing of a boreal forest. *Can. J. Soil Sci.* 74: 179–183.
- Sparks, D.L. 1996. *Methods of soil analysis. Part 3.* SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI.
- Tessier, A., P.G.C. Campbell, and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51:844–851.