HAL
open science

Bio-géodiversité fonctionnelle des sols latéritiques miniers : Application à la restauration écologique (massif du Koniambo, Nouvelle-Calédonie)

Nicolas Perrier

▶ To cite this version:

Nicolas Perrier. Bio-géodiversité fonctionnelle des sols latéritiques miniers : Application à la restauration écologique (massif du Koniambo, Nouvelle-Calédonie). Géologie appliquée. Université de la Nouvelle-Calédonie, 2005. Français. NNT : 2005NCAL0013 . tel-03086894

HAL Id: tel-03086894
https://unc.hal.science/tel-03086894v1

Submitted on 23 Dec 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de la Nouvelle-Calédonie
Département Sciences et Techniques

THESE

N° :

Présentée par

PERRIER Nicolas

Pour obtenir le grade de Docteur en Sciences de l'Université de la Nouvelle-Calédonie

Discipline : Sciences du Sol
Spécialité : Géosciences de l'Environnement

TITRE DE LA THESE

BIO-GÉODIVERSITÉ FONCTIONNELLE DES SOLS LATÉRITIQUES MINIERS : APPLICATION À LA RESTAURATION ÉCOLOGIQUE
(MASSIF DU KONIAMBO, NOUVELLE-CALÉDONIE)

Soutenue publiquement le 11 Juillet 2005 devant la commission d'examen :

DREYFUS B.	Directeur de Recherche, IRD	Rapporteur
BAKER A.	Professeur, Université de Melbourne	Rapporteur
COLIN F.	Directeur de Recherche, IRD	Examinateur
GILKES R.	Professeur, Université de Western Australia	Examinateur
JAFFRÉ T.	Directeur de Recherche, IRD	Examinateur
L'HUILLIER L.	Chercheur, Institut Agronomique néo-Calédonien	Examinateur
AMIR H.	Professeur, Université de Nouvelle-Calédonie	Directeur
BARRÉ N.	Chercheur, Institut Agronomique néo-Calédonien	Co-directeur
SARRAMEGNA S.	Ingénieur-Chercheur, Projet Koniambo	Invité

DOI:10.6098/2005NCAL0013

« Je ne suis ni Athénien, ni Grec, mais un Citoyen du Monde. » Socrates

Pour Eoghan, Paul et Ellis (ceux que nous n'avons plus font toujours partie de nous)

Avant Propos

Le travail de thèse peut s'apparenter à une course de fond dans laquelle le coureur fait face à lui-même en priorité, mais, dans cet exercice le coureur est toujours accompagné par une équipe. Je tiens donc à remercier tous les membres de cette équipe qui ont permis la réalisation de cette course.

Mon premier remerciement est à Fabrice Colin qui est l'initiateur de ce sujet et de son financement. Fabrice m'a donné toutes les clefs pour la réussite et tous les moyens pour répondre au questionnement très vaste entraîné par ce sujet. Je le remercie aussi pour son soutien pendant les moments de doute finalement assez nombreux.

Je remercie aussi Hamid Amir qui m'a fait découvrir la microbiologie encore inconnue à mes yeux il y a trois ans et aussi pour sa patience vis à vis de mon ignorance dans le domaine. Je remercie également Nicolas Barré toujours présent et disponible à mon égard.

Je remercie Martin Boucher et Bernard Swarbrick ainsi que tout le personnel du projet Koniambo pour leur accueil au sein du groupe à Nouméa, Marc Antoine Audet et toute l'équipe de Koné pour leur disponibilité sur site.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans Jean-Paul Ambrosi, sa disponibilité, sa patiente mais aussi son partage de la passion pour la musique. Merci Jean-Paul!!

Ces remerciements sont aussi destinés à toute l'équipe de recherche à Nouméa (Anicet, Dominique, Bernard (aka tonton banane), Jean-Lambert, Jean-Claude) pour la facilité d'intégration et les conseils très pertinents. Une pensée spéciale va à Violaine et Daouda mes compagnons de DEA et de thèse, ici pendant ces trois années. Je remercie aussi Vincent pour son introduction à la botanique et sa patience sur le terrain et à l'herbier face au novice que j'étais et suis encore. Je remercie également le LBPVA sous la direction de René Pineau pour leur disponibilité, surtout Valérie pour son assistance à la paillasse. Je remercie également Thierry Menesson pour son accueil au sein de l'IAC, Jacques Tassin et Alex pour leur aide sur les relevés floristiques et dans le traitement des résultats.

Je tiens également à remercier Jérôme Rose pour son aide précieuse sur les mystérieux spectres EXAFS, Daniel et Jean-Claude pour leur coup de main au labo ainsi que le reste du

CEREGE pour l'accueil. Je remercie aussi Bernard Dreyfus, Yves Prin et Marc Ducousso pour leur accueil au sein du LSTM et leur soutien dans les moments difficiles ainsi que tous les membres de cette unité. Une pensée spéciale va à Abdala et Taiana qui m'ont fait découvrir les joies du séquençage de l'ADN fongique à la paillasse.

Je remercie également Bob Gilkes et Michael Smirk dans le département des sciences du sol de l'Université de Western Australia pour leur accueil dans le laboratoire et leur disponibilité, merci aussi a Richard et Louise qui m'ont accueilli à Perth, Gary et Matt pour l'échantillonnage de la diversité des boissons australiennes.

Je remercie aussi Tanguy Jaffré pour ses conseils et ses discussions sur la biodiversité Néo-Calédonienne; merci également à Fred et Gilles pour l'aide à la détermination des plantes, à Alain Plenecassagne, Phillipe, Jacob et Marcel pour leur aide au laboratoire, à Isabelle et Véronique pour leur aide infaillible avec la bibliographie, à Benoit, Guy, Bernard, Denis, Cathy et tout le «couloir géologie» de l'IRD Nouméa. Je remercie aussi les Jean-Pierres à la reprographie et au garage toujours très disponibles.

Je n'oublie pas non plus Alan Baker et Michel Lebrun pour leurs conseils et les discussions très enthousiastes autour de mon sujet.

Enfin je remercie ma coéquipière Cécile pour son temps, son amour, sa patience surtout dans les derniers mois où je n'ai pas été très disponible, mes parents, ma sœur, Alex et ma famille (Guy, Monique, Caro, Fred, Leo, Enzo, Chris, Aimé, Arlette, Dora) pour leur soutien constant, merci à Pascal et Erika pour leurs encouragements, leur disponibilité, les discussions philosophiques et politiques; à Madeleine et Joël pour leurs encouragements; à Alexis, Michelle, Alex, Yves-Marie, Jérôme , Raph, Marina, Steph, Marie-Rose, Samuel, Jean, Gael, Céline, David, Jeanne le Racing, la ligue de handball, la ligue des droits de l'homme et tous les autres amis rencontrés sur cette île du Pacifique.

Je n'oublie pas mes trois frères Matthieu, Polo et Kévin, ma sœur Anouk ainsi que Florence Marieke et Morgane que j'ai abandonné pour traverser la planète, ni Rémy, Anthon, Jérome, Céline depuis toujours à mes cotés ainsi que tous les autres: Bébert, Marie, Celia, Vincent, Antoine… qui m'ont encouragé et que j'ai abandonné pendant ces derniers mois.

Avertissement

Le contenu de cette thèse est bilingue. Les chapitres d'introduction et de conclusion sont rédigés en français alors que les parties concernant l'exposition des résultats et leur discussion sont rédigés en anglais du fait qu'ils sont publiés ou soumis à des revues scientifiques internationales. Des transitions en français ont été rajoutées pour améliorer la cohésion générale.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 9

1. CONTEXTE GENERAL 11
2. CONTEXTE GEOLOGIQUE : MISE EN PLACE DES PERIDOTITES 13
3. ALTERATION DES PERIDOTITES ET MOBILITE DES METAUX 13
4. STRATEGIES D'ADAPTATION DES ORGANISMES BIOLOGIQUES AUX SOLS LATERITIQUES 18
5. PROBLEMATIQUE 21

CHAPITRE 1 : SITE D'ETUDE 23

1. GEOLOGIE ET MORPHOLOGIE 25
2. FORMATIONS SUPERFICIELLES ET GEOCHIMIE 27
3. SITUATION CLIMATIQUE 27
4. VEGETATION DU MASSIF DU KONIAMBO 29
5. PHYTOSOCIOLOGIE DE LA TOPOSÉQUENCE 34

CHAPITRE 2 : GEOCHEMICAL FINGERPRINTING AND ELEMENT MOBILITY IN A LATERITIC WEATHERING MANTLE : THE NEW CALEDONIAN KONIAMBO ULTRAMAFIC MASSIF 41

ABSTRACT 44
1. INTRODUCTION 45
2. STUDY SITE 47
3. MATERIALS AND METHODS 48
4. RESULTS 52
5. DISCUSSION 61
6. CONCLUSION AND PERSPECTIVES 65
ACKNOWLEDGEMENTS 66
TRANSITION 67

CHAPITRE 3 : HEATING IRON OXIDE RICH SOILS INCREASES THE DISSOLUTION RATE OF METALS 69

1. INTRODUCTION 72
2. MATERIALS AND METHODS 73
3. RESULTS AND DISCUSSION 75
4. CONCLUSIONS 89
TRANSITION 92

CHAPITRE 4 : SPECIATION DES METAUX DANS LES PLANTES HYPERACCUMULATRICES DE NICKEL 95

1. NICKEL SPECIATION IN *SEBERTIA ACUMINATA*, A PLANT GROWING ON A LATERITIC SOIL OF NEW CALEDONIA 97
2. SPECIATION DU NICKEL DANS LES HYPERACCUMULATRICES *PHYLLANTHUS FAVIERI* ET *GEISSOIS PRUINOSA* 109
TRANSITION 118

CHAPITRE 5 : OCCURRENCE OF MYCORRHIZAL SYMBIOSES IN THE METAL RICH ULTRAMAFIC SOILS OF THE KONIAMBO MASSIF, NEW CALEDONIA 119

1. INTRODUCTION 122
2. MATERIALS AND METHODS 123
3. RESULTS 128
4. DISCUSSION 134
5. CONCLUSION 138

CHAPITRE 6: ECTOTROPHIC MYCORRHIZAL ASSOCIATIONS DOMINATE NATURAL ULTRAMAFIC ECOSYSTEMS OF NEW CALEDONIA 139

1. INTRODUCTION 142
2. MATERIALS AND METHODS 143
3. RESULTS 147
4. DISCUSSION 151

CONCLUSIONS GENERALES 159

1. SYNTHESE 161
2. APPLICATIONS 165
3. PERSPECTIVES 166

BIBLIOGRAPHIE 169

ANNEXES 186

TABLE DES MATIERES 212

Introduction Générale

1. Contexte général

Les écosystèmes de la planète sont extrêmement diversifiés. Le fonctionnement des écosystèmes terrestres repose essentiellement sur les interactions physico-chimiques sol/biocoenose influencées par le climat. Depuis quelques millénaires, un nouveau paramètre est venu s'y greffer : l'anthropisation (Chapin et al., 2000). Au cours de ces derniers millénaires certaines sociétés ont pu vivre en utilisant directement les ressources naturelles tout en les conservant. Toutefois, la croissance de la population mondiale et la chute des barrières géographiques entre ces sociétés ont engendré un nouveau concept, la mondialisation, qui ne permet plus l'utilisation sur place des ressources naturelles. Ainsi il s'effectue un transfert des ressources brutes ou élaborées des zones les plus riches naturellement vers les zones de plus forte population entraînant ainsi une transformation fondamentale des écosystèmes naturels.

Les écosystèmes de la ceinture tropicale présentent deux caractéristiques principales qui les classent dans les écosystèmes présentant les plus grandes diversités.

La stabilité géologique des cratons des zones tropicales (Amérique du Sud, Afrique, Australie) et le climat chaud et humide favorisant l'altération chimique des roches, ont permis le développement de puissants manteaux d'altération dit latéritiques pouvant atteindre plus de cent mètres d'épaisseur (Pedro, 1968; Tardy, 1993) (figure 1). Ces manteaux d'altération représentent les principaux gîtes métallifères de la planète, regroupant une diversité en éléments métalliques très importante (Fe, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Cu, Au, Ag etc…) localisés dans les horizons pédologiques de surface (Pedro, 1968; Dixon, 1979; Brimhall, 1991; Colin et al., 1992). Ainsi, les sols issus de ces manteaux sont caractérisés par des teneurs élevées en métaux et par de faibles teneurs en nutriments (N, P, K, Ca....).

La seconde caractéristique de ces écosystèmes directement corrélée à la première, est leur biodiversité végétale spécifique très importante. En effet la diversité biologique diminue de l'équateur vers les pôles et avec l'altitude de sorte que ce sont les forêts tropicales de basse altitude qui sont les plus riches en espèces (figure 2) (Barthlott et al., 1996; Myers et al., 2000). Cette flore a développé des stratégies d'adaptation spécifiques aux conditions particulières de ces sols (Brooks, 1987) et c'est cette biodiversité qui permet la stabilité et le fonctionnement des écosystèmes (Chapin et al., 2000; McCann, 2000; Purvis et Hector, 2000; Tilman, 2000). Toutefois, ces mêmes zones tropicales et intertropicales à biodiversité très riche sont à l'heure actuelle en danger d'extinction principalement à cause de l'activité

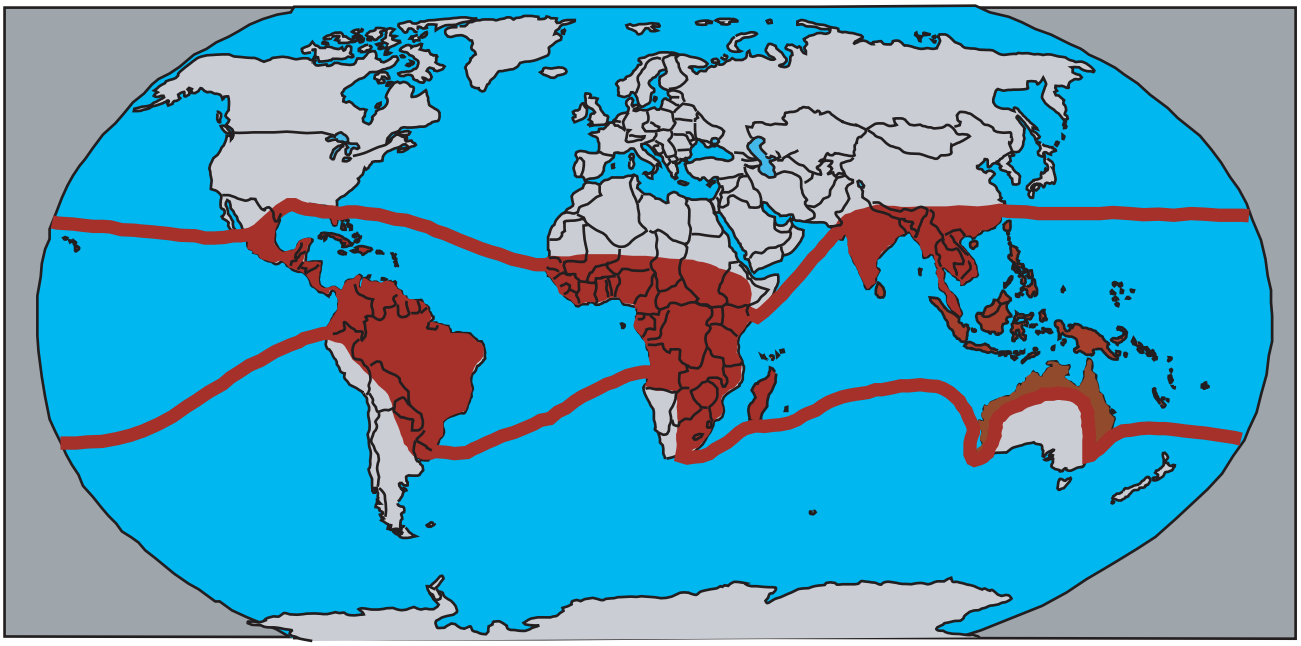


Figure 1. Domaine de développement et/ou de conservation des couvertures latéritiques d'après Pedro (1968). Les latérites fossiles d'Europe et d'Amérique ne sont pas représentées.

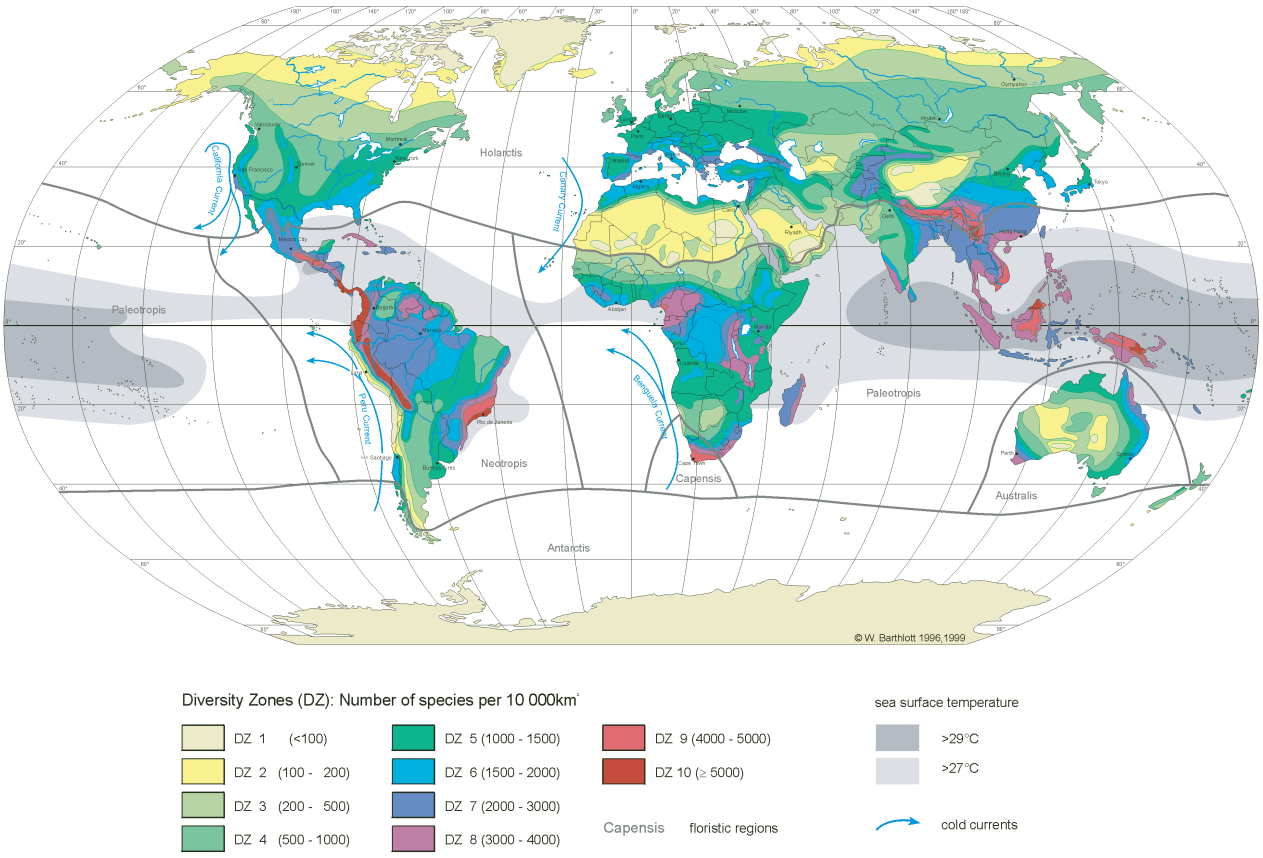


Figure 2. Carte de la répartition de la biodiversité à l'échelle de la planète (Zones de Diversité (DZ) en nombre d'espèces par 10000 km^2), d'après Barthlott et al. (1996)

anthropique. Myers et al. (2000) les ont définies comme des « hot spots » de biodiversité, c'est à dire des zones à fort taux d'endémisme spécifique et à fort taux d'extinction.

Dans le contexte du développement mondial actuel présenté brièvement ci-dessus, il est fondamental de permettre un accès aux ressources minérales essentielles (métaux et métalloïdes représentant une ressource épuisable) localisées dans les manteaux d'altération de la zone intertropicale, tout en conservant la biodiversité (ressource renouvelable). Ce concept de développement durable passe par la collaboration entre la recherche scientifique, les groupes industriels exploitant les différents types de ressources et les populations vivant dans ces zones. En Nouvelle-Calédonie, archipel de l'Océan Pacifique Sud Ouest (figure 3), le contexte géologique récent (80 Ma) a réuni toutes ces conditions en associant des gîtes nickélifères latéritiques très importants à une biodiversité végétale exceptionnelle (Trescases, 1975; Jaffré, 1980).

2. Contexte géologique : mise en place des péridotites

Chevillotte (2005) a réalisé une très bonne revue des mécanismes géologiques complexes qui ont entraîné la mise en place de l'ophiolite alpine en Nouvelle-Calédonie ainsi que son évolution morpho tectonique (Avias, 1967; Aubouin et al., 1977; Prinzhofer et al., 1980; Paris, 1981). Cette nappe du manteau océanique a été charriée sur un socle ancien d'origine gondwanienne et sur les basaltes de la nappe de Poya à la fin de l'Éocène supérieur (Paris, 1981). Une datation à 34 Ma est donnée par chronostatrigraphie du flysch éocène supérieur (Paris, 1981; Cluzel et al., 2001) (figure 4). Actuellement la nappe de péridotite est séparée en plusieurs entités géographiques, elle subsiste du Nord au Sud sur la plaine côtière de l'Ouest de l'île en klippes, dans le Sud elle forme un massif continu et sur la partie centrale de la côte Est, les massifs de péridotites isolés plongent directement dans le lagon (Monéo, Poro-Kouaoua-Bokaine et Bogota).

3. Altération des péridotites et mobilité des métaux

De par les minéralisations en éléments métalliques au sein des puissantes couvertures latéritiques, l'altération des péridotites en milieu tropical humide est bien documentée. De la même manière qu'en Nouvelle-Calédonie, des massifs de péridotite et leur couverture latéritique existent au Brésil, à Cuba, en Afrique, en Indonésie et Papouasie Nouvelle-Guinée,

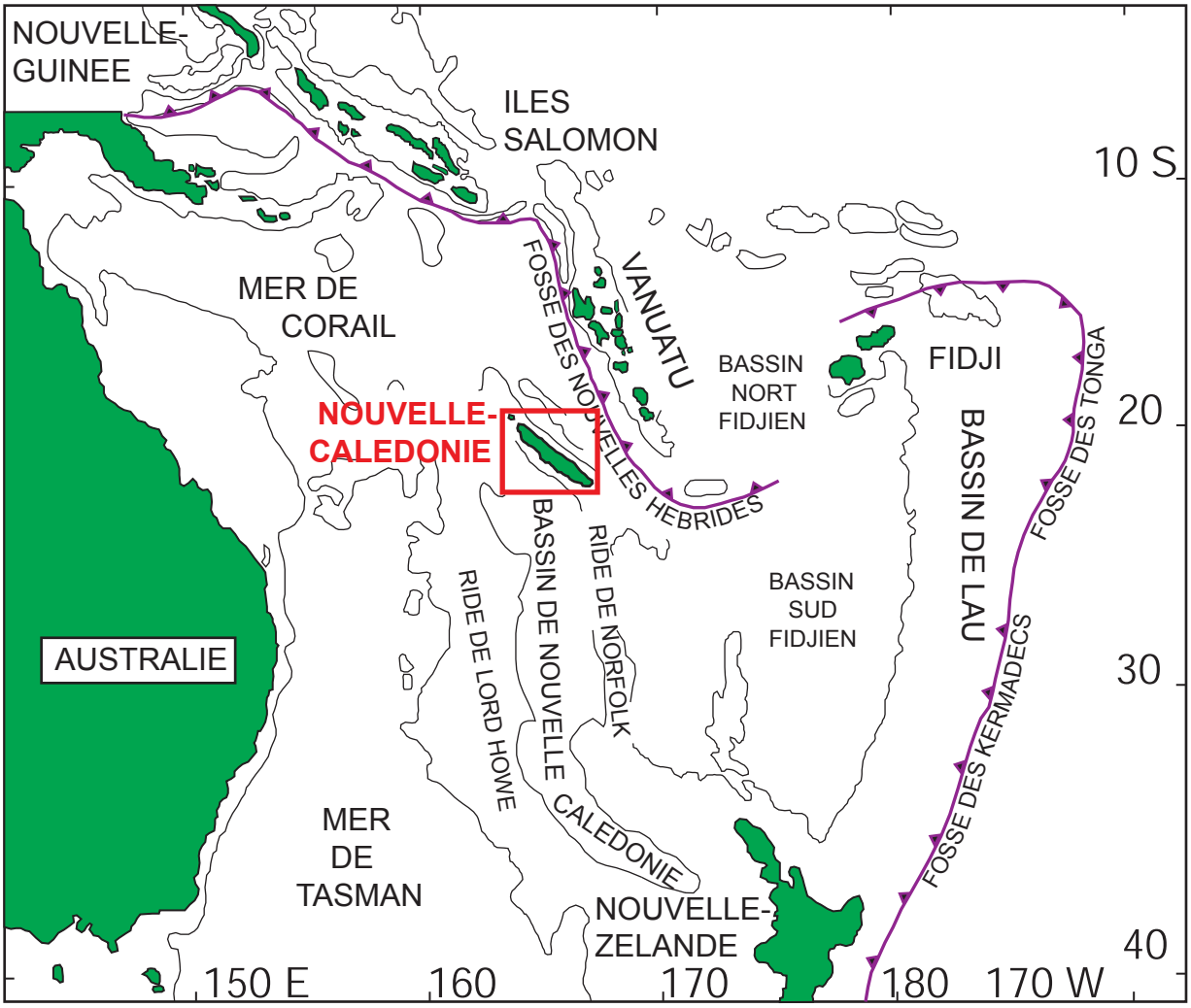


Figure 3. Localisation et contexte géodynamique de la Nouvelle-Calédonie dans l'Océan Pacifique Sud-Ouest

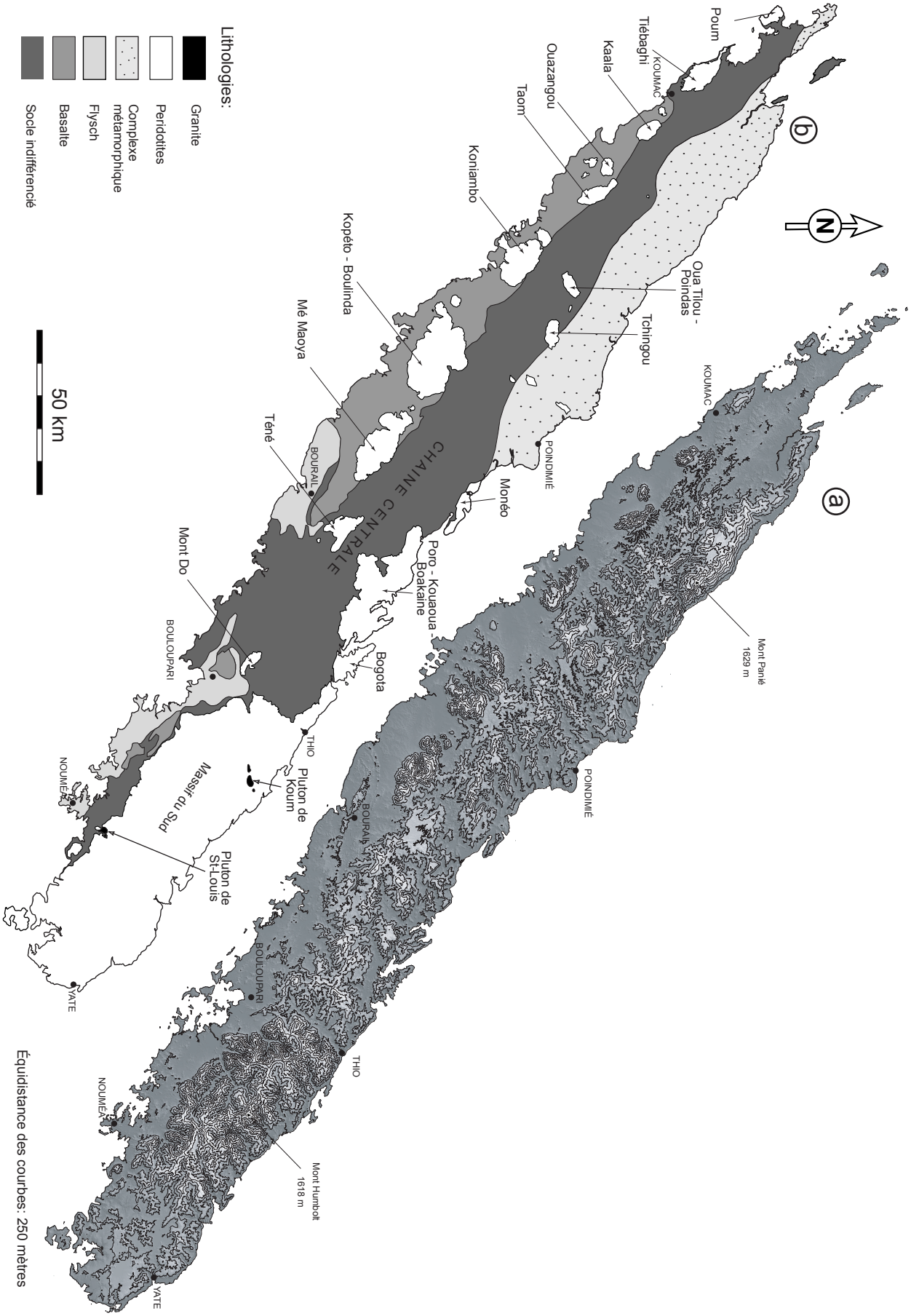


Figure 4. (a) Topographie et (b) lithologie simplifiée de la Grande-Terre de Nouvelle-Calédonie. Les noms des massifs de péridotites sont indiqués par des flèches.

en Australie, et représentent des gîtes métallifères d'importance mondiale. La figure 5 présente un profil typique d'altération latéritique sur péridotite intégrant les différents profils décrits dans cette ceinture tropicale (Zeissink, 1969; Linchenat et Shirakova, 1974; Trescases, 1975; Golightly et Arancibia, 1979; Colin, 1984; Llorca et Monchoux, 1991; Traoré, 2005). Le profil complet est constitué de la base au sommet de la roche mère péridotitique, d'une saprolite grossière qui conserve la structure de la roche mère, d'une saprolite fine où la structure de la roche mère a totalement disparu, et au sommet du profil se trouve une cuirasse qui est généralement dégradée. Le processus chimique moteur de cette altération est l'hydrolyse des silicates primaires olivines et orthopyroxènes (silicate magnésien) constituant la péridotite (essentiellement harzburgite en Nouvelle-Calédonie), suivie de celle des serpentines, enfin les spinelles moins solubles (chromites) persistent dans le profil d'altération. Le magnésium plus soluble dans ces conditions quitte le système en premier, suivi du silicium qui précipite de nouveau sous forme de silice car le seuil de saturation des solutions intra cristallines est rapidement atteint. Les éléments résiduels Ni, Mn, Co, Al, Cr, Fe entrent dans les minéraux secondaires qui se forment, principalement la goethite et l'asbolane. Ainsi la saprolite grossière est formée d'un assemblage complexe de résidus silico-ferrugineux non cristallins, de quartz, de serpentine primaire (antigorite enrichie en nickel), des oxydes de manganèse (asbolanes enrichis en cobalt et nickel), des oxy-hydroxydes de fer (goethites enrichies en aluminium, nickel et chrome) et de la chromite résiduelle. L'enfoncement du front d'altération détruit les silicates résiduels, ainsi la saprolite fine et la cuirasse sommitale sont essentiellement constituées de goethite. Deux types de minerais nickélifères existent, le minerai « silicaté » localisé dans la saprolite grossière associé aux silicates enrichis en nickel et le minerai « oxydé » dans la saprolite fine associé aux goethites et asbolanes enrichies en nickel. Ce type d'altération est observé dans des conditions bien drainantes sur les plateaux où l'érosion mécanique est quasi inexistante. En Nouvelle-Calédonie, l'érosion mécanique de ces plateaux, par la proximité de la mer, a entraîné un démantèlement de ces puissants manteaux d'altération et une redistribution des matériaux dans le paysage et sur les pentes abruptes (Trescases, 1975; Chevillotte, 2005). Ainsi les sols actuels de la Nouvelle-Calédonie sont le résultat de ces différents événements géochimiques et morphologiques. Sur les pentes des massifs ultrabasiques ils sont majoritairement d'origine colluviale et constitués essentiellement de fragments de cuirasse goethitique de taille millimétrique reposant sur des profils tronqués. Ces sols contiennent des teneurs très élevées en métaux qui sont localisés essentiellement dans les goethites en substitution du fer et dans les hématites et maghémites (Schwertmann et Latham, 1986). La

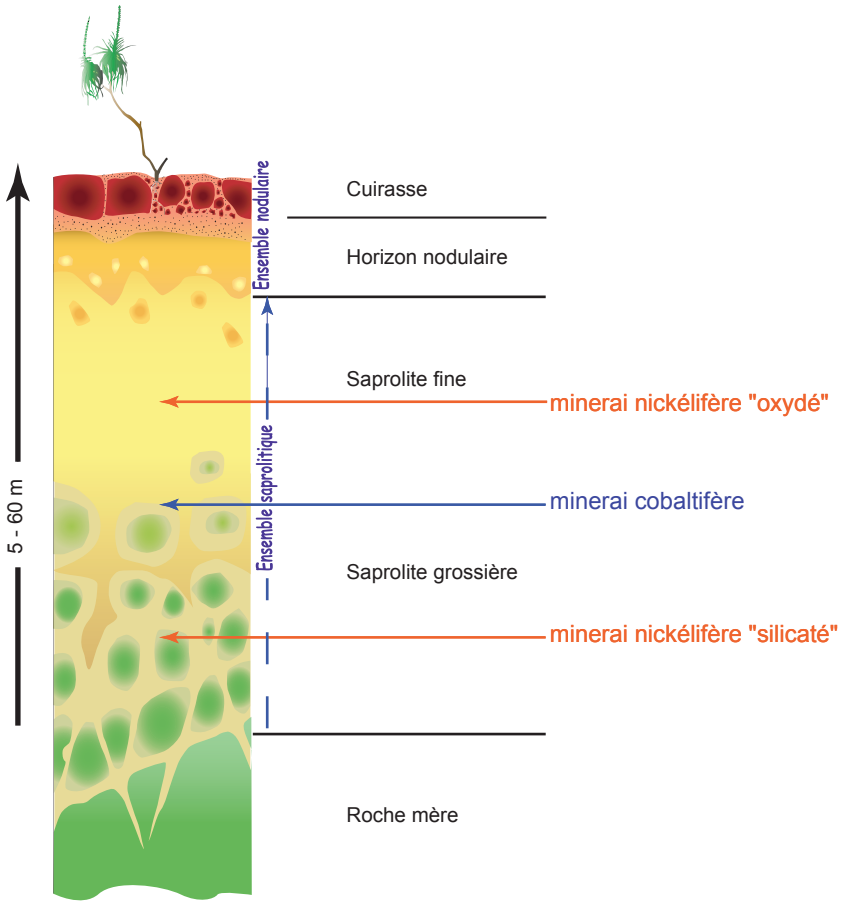


Figure 5. Profil typique de l'altération latéritique sur péridotite et minéralisations métallifères associées

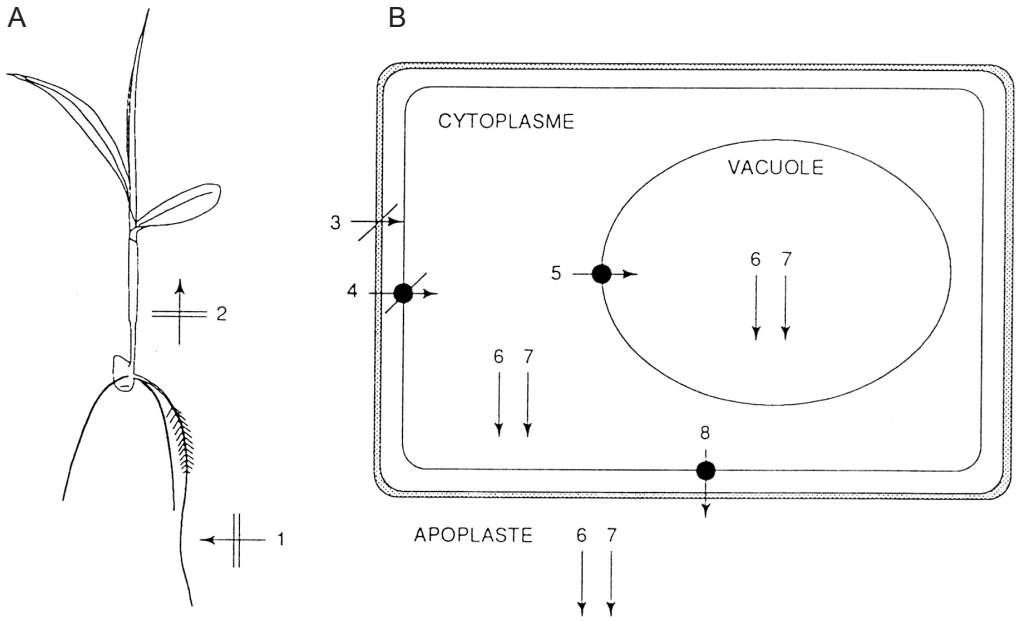


Figure 6. Représentation schématique des mécanismes potentiels dans la résistance aux métaux lourds. (A) Exclusion (1) Exclusion par les racines. (2) Rétention par les racines. (B) Accumulation (3) Fixation sur les composés pectiques de la paroi. (4) Faible perméabilité de la membrane plasmique. (5) Transport dans la vacuole. (6) Précipitation. (7) Complexation. (8) Excrétion à partir du cytoplasme vers l'apoplaste. (L'Huilier, 1996).
Détails sur les mécanismes de l'hyperaccumulation des métaux en figure 7

présence d'hématite et de maghémite dans ces sols est expliquée par les feux de brousses qui ont entraîné une déshydratation de la goethite (Schwertmann et Latham, 1986; Grogan et al., 2003). Ainsi la spéciation du nickel et des métaux associés, et en conséquence leur mobilité entre les constituants minéralogiques des manteaux d'altération, sont bien connues.

Dans les sols résiduels, les études sur la mobilité des métaux ont montré que les paramètres contrôlant ces mouvements étaient d'origine organique. Becquer et al. (1995b) et L'Huilier (1996) ont montré que la disponibilité des métaux dans ces sols était fonction de la présence de molécules organiques complexant les métaux. Quantin et al (2001; 2002a) et Amir et Pineau (2003a; 2003b) ont montré que ces molécules organiques provenaient principalement de l'activité microbienne, qui en changeant les conditions d'acidité et les conditions rédox permettait une dissolution des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et ainsi une libération des métaux associés. Toutefois ces sols ont été étudiés indépendamment de leur position dans les profils d'altération et aucune étude ne fait le lien entre ces sols et les horizons d'altération sous-jacent. D'autre part, aucune étude ne précise les cinétiques beaucoup plus lentes de libération des métaux localisés dans les réseaux cristallins des oxy-hydroxydes de fer (Sidhu et al., 1981; Schwertmann et Latham, 1986; Schwertmann et al., 1989; Schwertmann et Taylor, 1989; Gerth, 1990; Trolard et al., 1995; Singh et al., 2002).

4. Stratégies d'adaptation des organismes biologiques aux sols latéritiques

Ces caractéristiques chimiques expliquent le développement d'écosystèmes spécifiques adaptés aux métaux et à la faible fertilité des sols (Lee et al., 1977; Jaffré, 1980). Les massifs ultrabasiques ont été largement étudiés à travers le monde pour leurs particularités floristiques et physiologiques (Whittaker et al., 1954; Proctor et Woodell, 1975; Jaffré, 1980; Brooks, 1987; Baker et al., 1992). Ces stratégies d'adaptation ont fait l'objet de nombreuses études (Ernst, 1976; Cumming et Taylor, 1990), elles sont globalement de deux types : (i) la tolérance, où l'absorption se produit, mais la résistance est due à des complexations ou des précipitations du métal sous des formes non phytotoxiques; (ii) l'exclusion, mécanisme par lequel la plante limite l'absorption du métal. La figure 6 présente les mécanismes potentiels impliqués dans la résistance aux métaux lourds (L'Huillier, 1996).

L'hyperaccumulation est le mécanisme d'adaptation aux sols métallifères le mieux connu. L'hyperaccumulation du Ni a été montrée pour la première fois par Minguzzi et Vergnano (1948) pour des plantes contenant des teneurs de ce métal supérieures à 1000 µg/g

en poids de matière sèche (Jaffré et Schmid, 1974; Jaffré et al., 1976; Brooks et al., 1977). Depuis cette date, de nombreuses plantes hyperaccumulatrices de Ni ont été répertoriées sur les terrains serpentineux de la planète (Kersten et al., 1979; Kersten et al., 1980; Vergnano Gambi et al., 1982; Gabbrielli et al., 1991; Homer et al., 1991) ce qui permit à Reeves (1992) de suggérer que ce concept était une spécificité de la flore sur serpentine. De plus cette caractéristique est singulière et ne concerne que 312 espèces représentant moins de 0.2 % des angiospermes mondiaux (Baker et al., 2000).

Clemens et al. (2002) ont fait une revue exhaustive des mécanismes physiologiques utilisés par les plantes hyperaccumulatrices pour absorber et séquestrer le nickel. La figure 7 présente une synthèse de ces mécanismes au niveau moléculaire. Bien que la plupart de ces mécanismes soient connus il reste encore des zones d'ombre, dont la forme de transport et de stockage de ces métaux. La Nouvelle-Calédonie, dont la flore endémique compte plus de 40 espèces de plantes hyperaccumulatrices de Ni (Jaffré, 1992), est donc le laboratoire naturel idéal pour combler ces manques.

Les mécanismes d'exclusion des métaux par les plantes sont beaucoup moins connus. Plusieurs travaux se sont intéressés aux rôles des symbioses mycorhiziennes dans la protection aux métaux lourds que ce soient les associations ecto- (Leyval et al., 1997; Panaccione et al., 2001; VanTichelen et al., 2001) ou endomycorhiziennes (Turnau et al., 2001; Turnau et Mesjasz-Przybylowicz, 2003). Les symbioses mycorhiziennes sont des associations symbiotiques très évoluées entre un champignon et les racines d'une plante chlorophyllienne. Les partenaires dans cette association sont certains membres du royaume fongique (Zygomycetes, Ascomycetes et Basidiomycetes) et la plupart des plantes vasculaires (Kendrick, 1985; Smith et al., 1997). Elle sont de trois types (i) endomycorhize (VAM) où le champignon produit des arbuscules, des hyphes et des vésicules dans les cellules de la racine, (ii) ectomycorhize (EM) où le champignon produit un manteau fongique autour des racines et un réseau de Hartig entre les cellules racinaires, (iii) mycorhize d'orichidées où le champignon produit des hyphes dans les racines des orchidée, (iv) mycorhizes ericoid où le champignon produit des hyphes dans les cellules des poils absorbants racinaires (Brundrett, 1991; Smith et al., 1997). Cette association permet aux champignons incapables de faire la photosynthèse d'obtenir des composés organiques en provenance de la plante et en échange de favoriser une meilleure nutrition minérale des plantes principalement en azote (Marschner, 2002). Pour les endomycorhizes les résultats sur un role possible dans l'exclusion des métaux sont contradictoires (Khan et al., 2000). Certaines études montrent des teneurs de métaux plus élevées dans les plantes

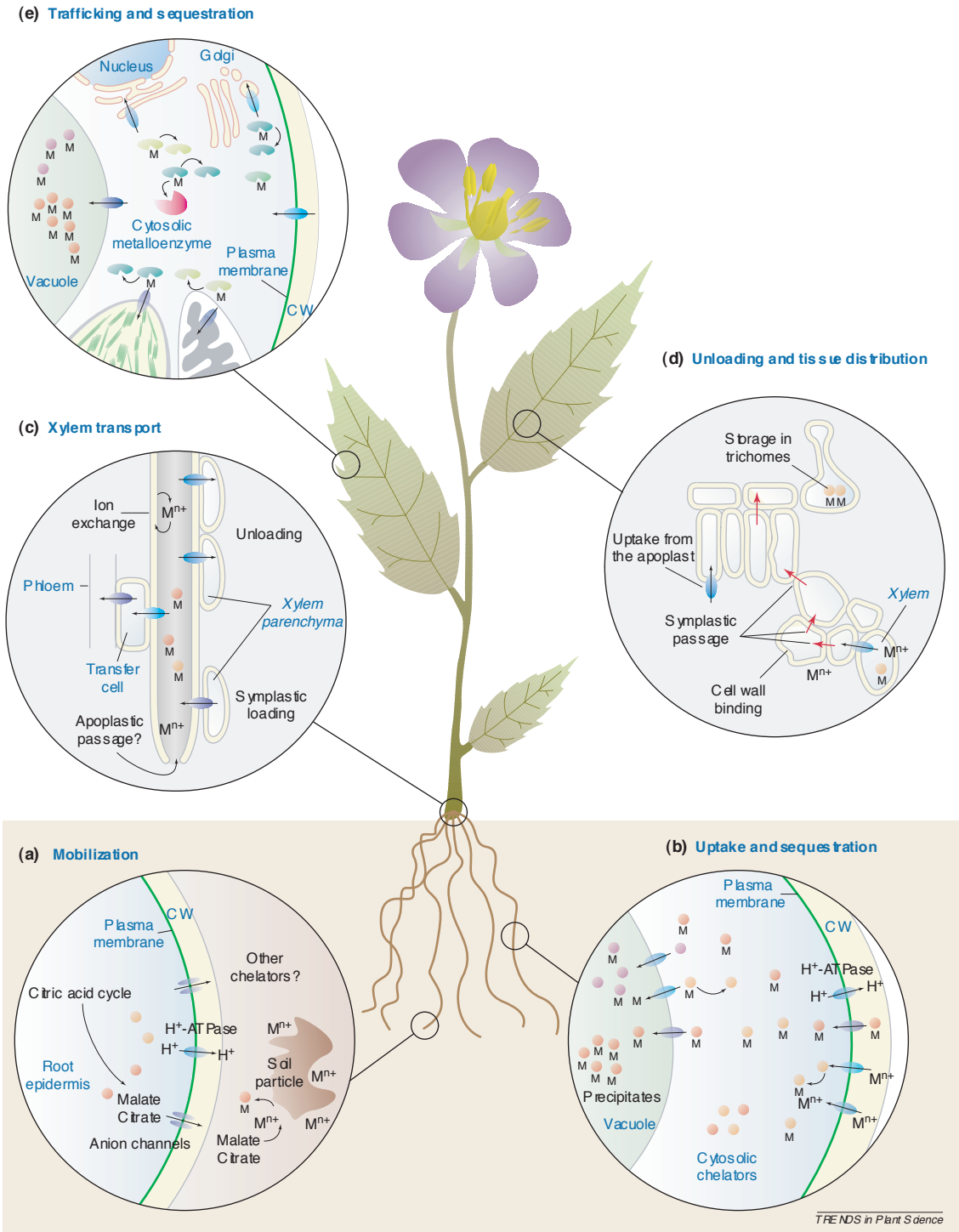


Figure 7. Molecular mechanisms proposed to be involved in transition metal accumulation by plants.(a) Metal ions are mobilized by secretion of chelators and by acidification of the rhizosphere.(b) Uptake of hydrated metal ions or metal-chelate complexes is mediated by various uptake systems residing in the plasma membrane. Inside the cell, metals are chelated and excess metal is sequestered by transport into the vacuole.(c) From the roots, transition metals are transported to the shoot via the xylem. Presumably, the larger portion reaches the xylem via the root symplast. Apoplastic passage might occur at the root tip. Inside the xylem, metals are present as hydrated ions or as metal-chelate complexes.(d) After reaching the apoplast of the leaf, metals are differentially captured by different leaf cell types and move cell-to-cell through plasmodesmata. Storage appears to occur preferentiallyin trichomes.(e) Uptake into the leaf cells again is catalyzed by various transporters [not depicted in (e)].Intracellular distribution of essential transition metals (= trafficking) is mediated by specific metallochaperones and transporters localized in endomembranes (please note that these processes function in every cell). Abbreviations and symbols: CW, cell wall; M, metal; filled circles, chelators; filled ovals, transporters; bean-shaped structures, metallochaperones. (Clemens et al., 2002)

endomycorhiziennes (Weissenhorn et al., 1995; Joner et al., 2000) alors que d'autres montrent une diminution des teneurs (El-Kherbawy et al., 1989; Heggo et al., 1990). Pour les plantes ectomycorhiziennes, il semble qu'une protection physique soit assurée par le champignon, par une accumulation des métaux dans les parois cellulaires du mycélium ou une précipitation extracellulaire par exudation de molécules spécifiques (Turnau, 1993; Smith et al., 1997). Ces études montrent qu'il existe un rôle potentiel de ces symbiontes dans les mécanismes d'adaptation des plantes aux teneurs élevées en métaux lourds des terrains métallifères, mais elles sont disparates et pour l'instant peu concluantes.

En Nouvelle-Calédonie, ces deux types de symbioses mycorhiziennes ont été mis en évidence sur les plantes des terrains métallifères (Huguenin, 1969; Amir et al., 1997; Ducousso et al., 2004). La présence de ces symbiontes est une découverte fondamentale dans l'adaptation des plantes aux sols métallifères, il est ainsi capital de poursuivre la caractérisation de ces symbiontes tout en initiant des travaux sur les mécanismes adaptatifs des souches fongiques aux sols métallifères.

5. Problématique

Il reste de nombreuses zones d'ombres dans les relations sol/plantes/microorganismes sur les profils d'altération latéritique métallifère de la zone tropicale. Quelles sont les relations manteaux d'altération/sol/végétation et leurs influences sur la biodiversité des écosystèmes terrestres? La Nouvelle-Calédonie semble le meilleur site pour étudier ces mécanismes du fait de son insularité, de l'étendue des zones métallifères et de la variété des écosystèmes spécifiques et endémiques qui s'y sont développés. **Ainsi les objectifs de ce travail sont d'établir la partition et la spéciation du nickel et des métaux associés dans le manteau d'altération latéritique du massif du Koniambo et leur transfert vers les plantes via les sols et les microorganismes associés et de qualifier la biodiversité végétale et les symbioses fongiques.** Les résultats de cette étude permettront d'augmenter les connaissances sur les itinéraires de restauration écologique des mines de nickel.

Chapitre 1 : Site d'étude

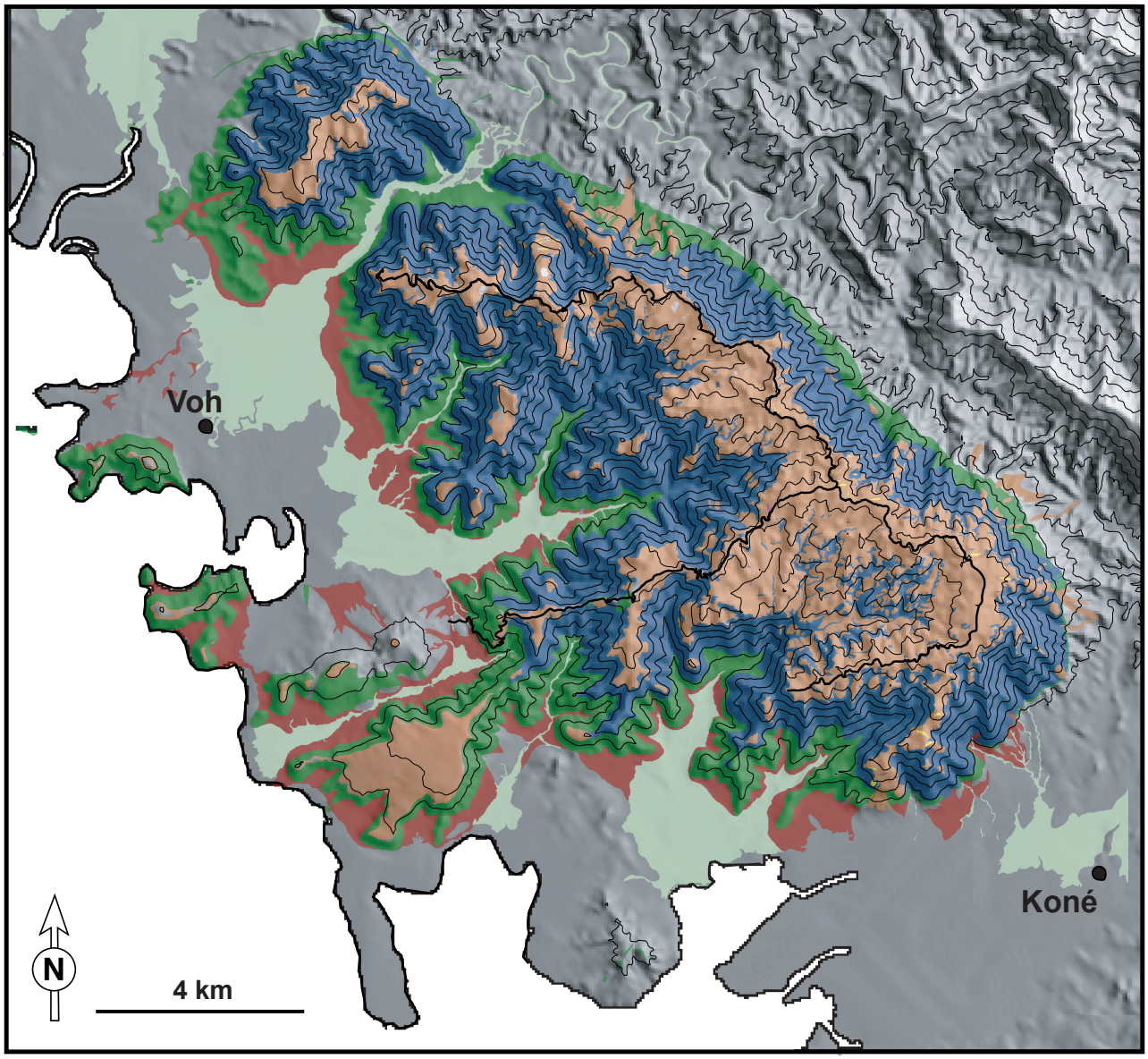
Le massif du Koniambo est localisé en Province Nord de la Nouvelle-Calédonie, entre les villages de Koné et Voh (figure 8). Sa superficie totale est de 381 km^2. La découverte au début du XXe siècle d'enrichissement de nickel et cobalt dans les horizons superficiels de ce massif ultrabasique a donné lieu à une première période d'exploitation (1920-1930). Puis ce massif est resté inexploité, et a été classé comme gisement réserve par la Société Le Nickel à la suite d' une première campagne d'exploration en 1975, puis d'une seconde campagne plus détaillée en 1990 (Roche, 2001). Depuis 1998, le consortium minier Falconbridge NC associé à la Société Minière du Sud Pacifique (SMSP) effectue une campagne d'exploration ainsi qu'une étude de préfaisabilité technico-économique en vue d'une mise en production des gisements de nickel du massif de Koniambo.

1. Géologie et morphologie

Le massif du Koniambo est une des klippes de roches ultrabasiques de la nappe ophiolitique chevauchée sur le bâti de la Nouvelle-Calédonie. La géologie du massif du Koniambo est présentée en figure 8. La base du complexe ultrabasique est formée de serpentinite, toujours mylonitique, formant la « semelle » du massif. Ces serpentinites sont issues de l'accident cassant qui a entraîné la mise en place de la nappe ophiolitique. Sur cette semelle serpentinique repose la « masse péridotitique principale » (Guillon, 1975). Cette unité relativement homogène est constituée principalement de hartzburgite avec des niveaux de dunites. Les minéraux principaux de ces harzburgites sont l'olivine et les orthopyroxènes. L'autre minéral constitutif de l'harzburgite est la chromite, fortement minoritaire (maximum 3%). Cet ensemble péridotitique présente des textures de tectonique et des intrusions de gabbros comme des assemblages de plagioclases et d'amphibole (Paris, 1981).

La morphologie du Massif du Koniambo a fait l'objet d'une étude récente replaçant cette entité dans le contexte néo-calédonien général et plus particulièrement les klippes ultrabasiques de la côte Ouest (Chevillotte, 2005). Le massif du Koniambo est constitué d'un plateau sommital à 900 m et de deux autres niveaux de relique d'aplanissement étagés à des altitudes plus faibles, l'un à 600 m, l'autre à 300 m. Ce système est disséqué par l'érosion de manière différentielle, avec une partie sud-ouest exposée à l'érosion régressive côtière fortement incisée, et une partie nord-est moins incisée.

Cette incision importante a modelé la physionomie du manteau d'altération développé par la latéritisation des péridotites.



Légende

- Ville
- Route d'accés
- Zone non cartographiée
- Alluvions actuelles et récentes
- Formations de piedmont et colluvions
- Formation d'altération latéritique
- Filons de gabbros et roches feldspathiques
- Péridotites et dunites (indifférenciées)
- Serpentinite de la semelle basale

Figure 8. Carte Géologique simplifiée du Massif du Koniambo (d'après Roche, 2001)

2. Formations superficielles et géochimie

Le manteau d'altération du massif du Koniambo a une structure dictée par la morphologie générale. Sur les reliques de plateaux sommitaux faiblement incisés par le réseau hydrique, le manteau d'altération est puissant et atteint une épaisseur de 40 à 70 m. Tous les faciès d'altération reconnus dans le profil type d'altération latéritique développée sur roches ultrabasiques (figure 5) sont présents. De la base au sommet, on note la roche mère péridotitique, la saprolite grossière, la saprolite fine, un horizon nodulaire et une cuirasse fragmentée. Un profil de résistivité électrique réalisé le long du plateau sommital (figure 9) montre, par extrapolation entre les valeurs de résistivité et les horizons décrits par sondage, les variations spatiales des horizons d'altération. L'irrégularité latérale des différents horizons est bien marquée, notamment sur la partie où le manteau d'altération est le plus épais (Parisot et al., 2004). En aval, l'incision importante créée par l'érosion a entraîné la dissection de ces profils d'altération et le recouvrement par un sol ferrallitique d'origine colluvionnaire d'une épaisseur maximale de 30 cm. Ces sols sont composés principalement d'oxy-hydroxydes de fer (environ 70 % en poids de Fe_2O_3) et d'éléments métalliques (Cr, Al, Ni, Co) hérités du manteau d'altération. Ils présentent un pH acide et une très faible capacité d'échange (Latham, 1972). Sur le contour sud-ouest du massif, des dépôts colluvionnaires et de piedmont composés des matériaux issus des formations de surface sus-jacentes (principalement des sols ferallitiques) sont notés. Enfin, dans les axes de drainage du massif, des dépôts alluvionnaires récents ont été relevés (figure 8).

Nous avons choisi d'étudier une séquence topographique localisée depuis la partie sommitale du massif, plateau à 900 m d'altitude, vers un talweg à 700 m d'altitude selon une ligne perpendiculaire à celle du profil géophysique.

3. Situation climatique

Le climat de la Nouvelle-Calédonie, de caractère insulaire, est entièrement lié à la localisation de ce Territoire, à la limite sud de la zone intertropicale (entre 20°et 23° de latitude Sud), dans un secteur soumis à des dépressions cycloniques assez fréquentes.

Quatre saisons peuvent être reconnues:

- une saison chaude, de la mi-novembre à la mi-avril, époque de cyclones et de pluies ;

- une saison de transition, de la mi-avril à la mi-mai, période au cours de laquelle la pluviosité décroît ;

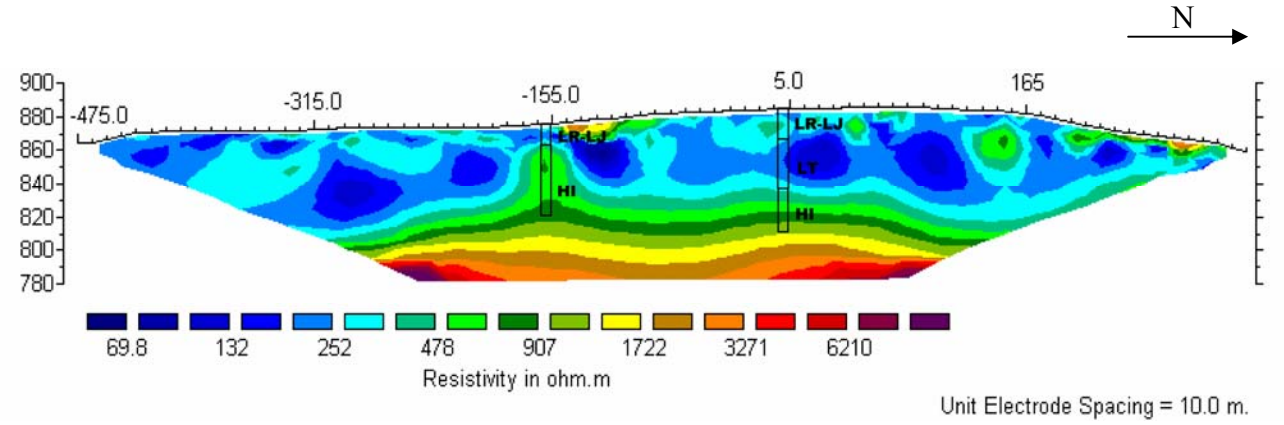


Figure 9. Distribution des valeurs de résistivité électrique avec la profondeur (en m) sur le plateau sommital du massif du Koniambo et corrélation avec les sondages de prospection minière: LR=horizon nodulaire, LJ=saprolite fine, HI=saprolite grossière, HiF=Roche mère (Parisot et al , 2004)

- une saison fraîche ou "hiver austral", de la mi-mai à la mi-septembre, période qui peut être pluvieuse et à température minimale ;

- une saison de transition, souvent très sèche, de la mi-septembre à la mi-novembre au cours de laquelle la température augmente.

Ces saisons liées aux variations annuelles de la ceinture anti-cyclonique au sud de la zone intertropicale de convergence au nord, sont susceptibles de grandes irrégularités d'une année à l'autre. D'autre part, à une échelle de temps plus importante, il faudra aussi noter l'influence des phases El Niño et La Niña sur le climat de la région (Meteo-France, 2004).

Ce climat est illustré par la figure 10a qui compare les précipitations mensuelles sur les sites de l'aérodrome de Koné (40 m) et sur la partie sommitale du Koniambo (930 m). Il existe une forte variation entre l'été austral (janvier, février et mars) chaud et humide et l'hiver (juillet, août, septembre) sec et frais. Les précipitations mensuelles sur la partie sommitale du massif varient de 270 mm pour le mois de février (le plus humide) à 45 mm pour le mois de septembre (le plus sec). À la base du massif, les mêmes variations sont observées, mais les valeurs sont plus faibles avec un maximum à 200 mm et un minimum à 25 mm. Les températures (figure 10b) sur la partie sommitale varient de 22°C en moyenne pour le mois le plus chaud (Eyrolle et al., 1996) à 14°C en moyenne pour le mois le plus froid (août). Le relief global est ainsi à l'origine d'un fort gradient de température et de précipitation illustré par la figure 11. Ainsi, la partie sommitale du massif reçoit en moyenne deux fois plus de pluie que la partie basale, soit respectivement 2000 mm et 900 mm en moyenne annuelle. Toutefois, ces volumes de précipitation restent relativement faibles en comparaison avec la côte est de l'île qui reçoit des moyennes annuelles de l'ordre de 4000 mm.

4. Végétation du massif du Koniambo

La figure 12 présente une carte générale de la végétation du Koniambo (Roche, 2001). 600 espèces ont été recensées sur le massif, ce qui représente plus de 15 % des espèces de la flore néo-calédonienne et indique une biodiversité exceptionnelle. Sa distribution spatiale étant fortement hétérogène, nous n'avons retenu sur cette carte que les formations végétales développées sur les terrains ultrabasiques. Ces dernières se distinguent nettement des formations localisées sur les terrains sédimentaires et basaltiques de la zone côtière Koné-Voh, s'agissant à la fois de composition floristique et de structure (Jaffré, 1974). Les groupements végétaux ont été établis par Jaffré (1974), et des modifications récentes ont été

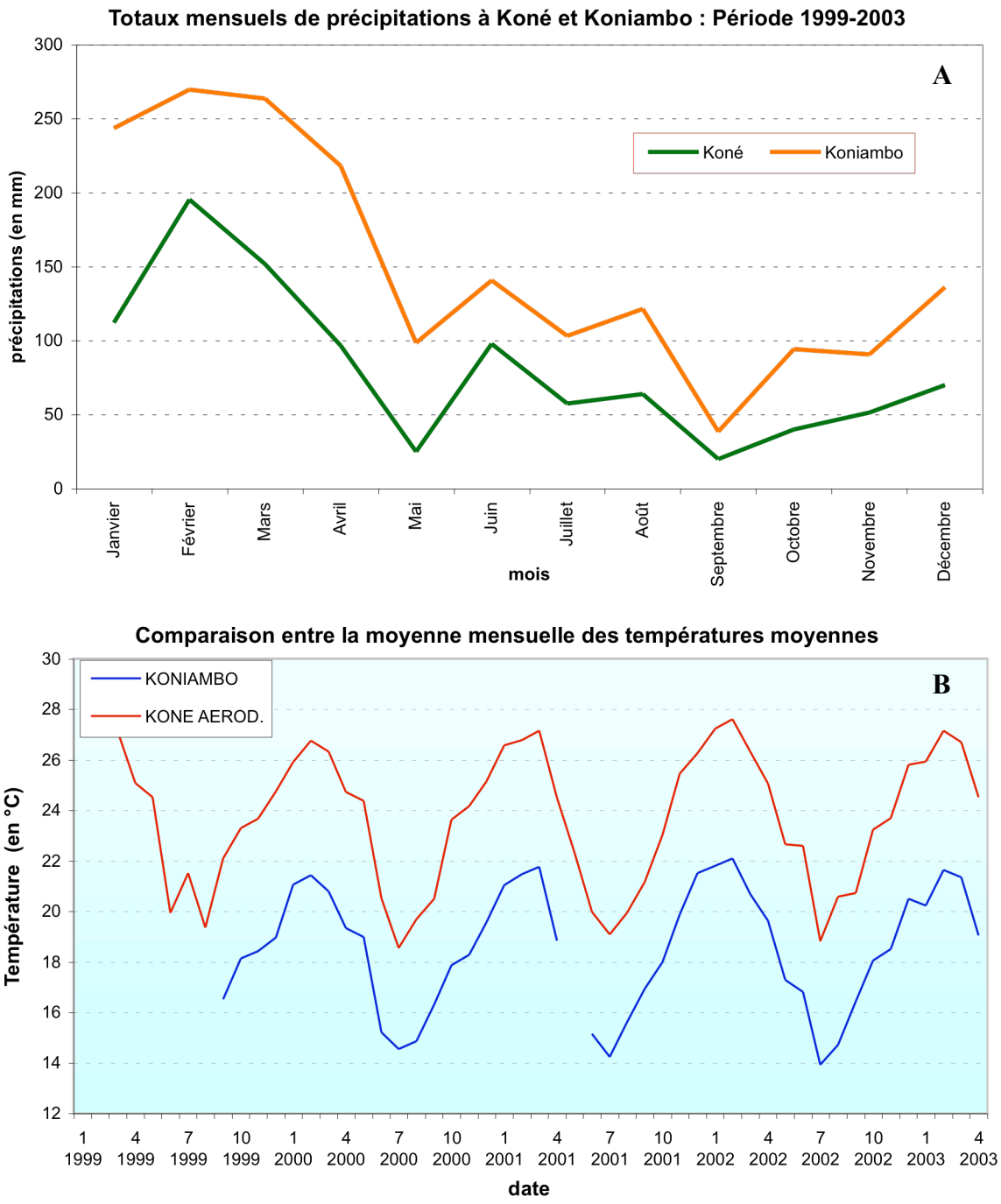


Figure 10. (A) Précipitations moyennes mensuelles totales mesurées à l'aérodrome de Koné (en plaine) et sur le sommet du Massif du Koniambo (930 m d'altitude) intégrées sur quatre années (B) Températures moyennes mensuelles mesurées à l'aérodrome de Koné (en plaine) et sur le sommet du Massif du Koniambo (930 m d'altitude) pendant quatre années (Météo France, 2004)

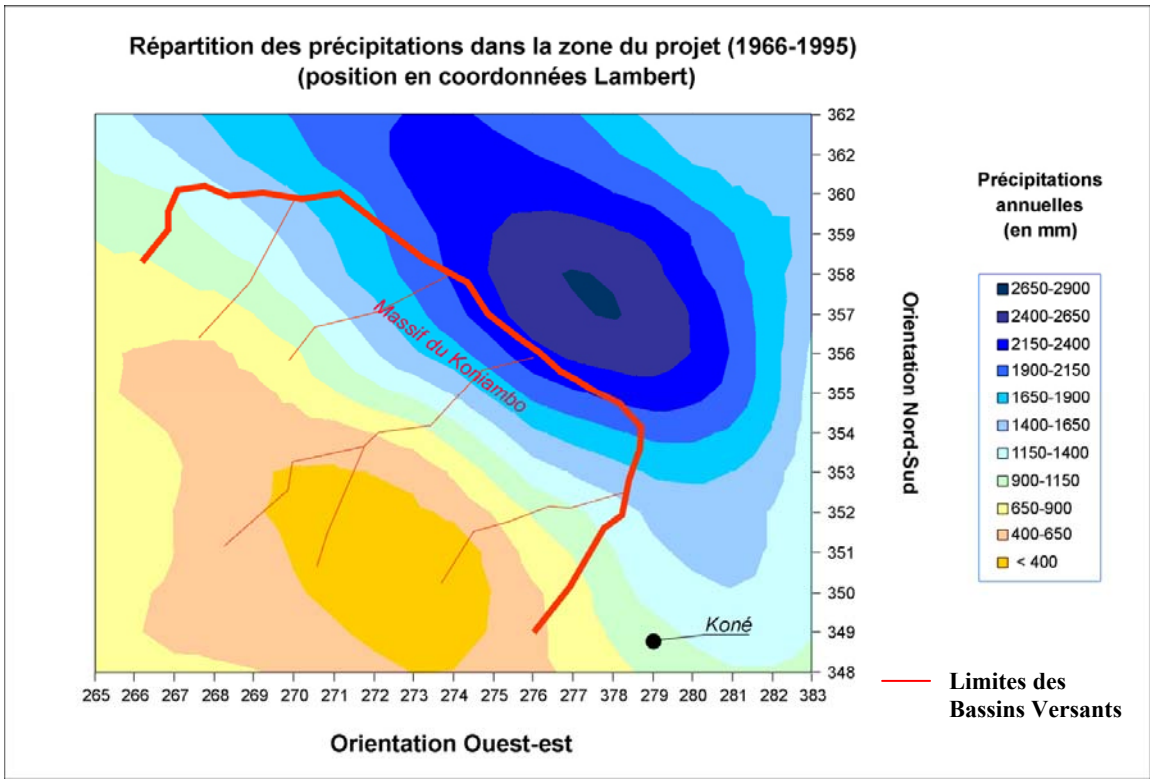
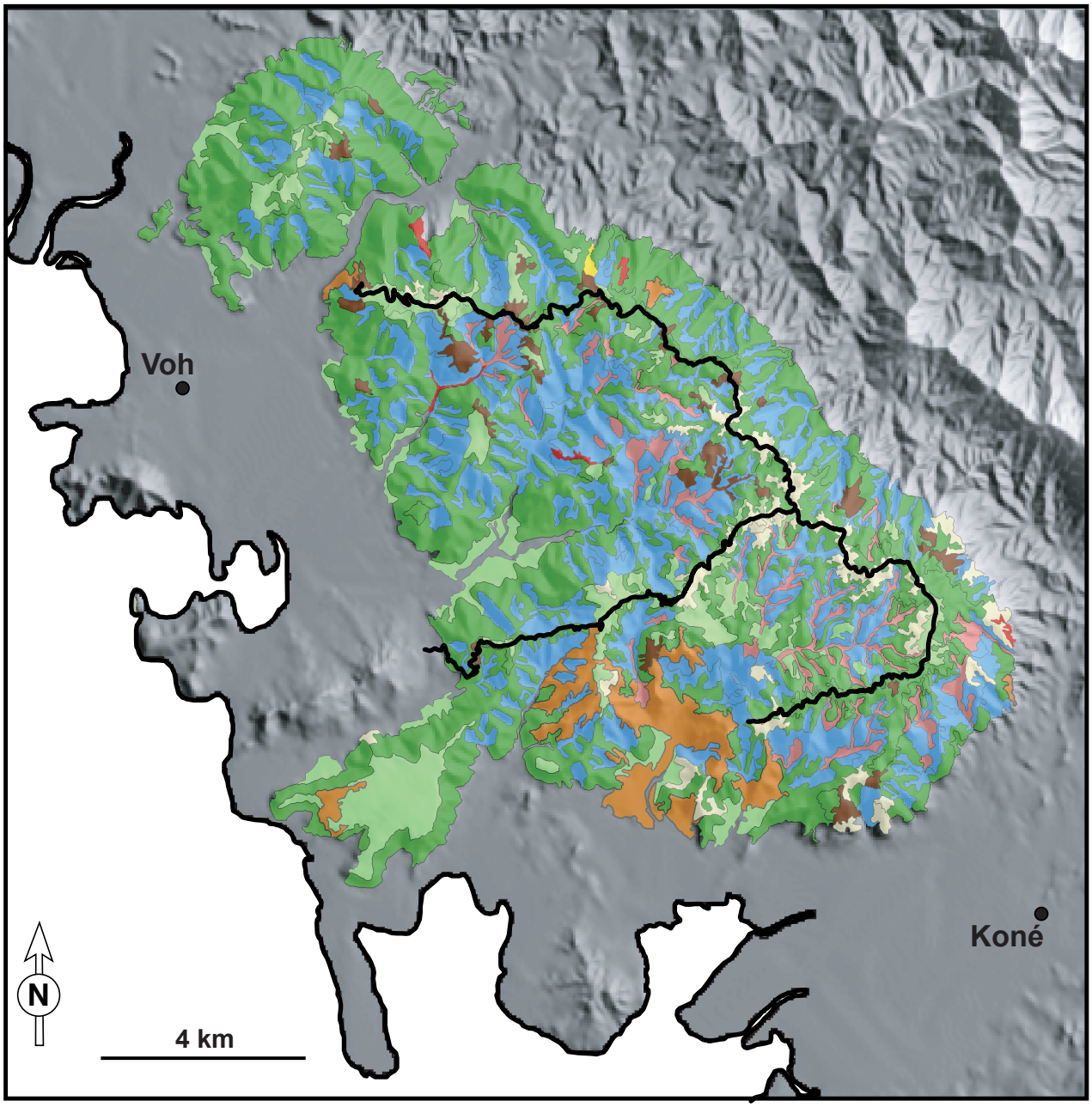


Figure 11. Pluviométrie moyenne annuelle (mm) sur la région Koné-Voh intégrée sur une période de 29 ans (Météo France, 2004)



Légende

- Ville
- Route d'accés
- Ancienne exploitation minière
- Forêts humides de basse et moyenne altitude indifférenciées
- Maquis arbustifs
- Maquis ligno-herbacés
- Groupements paraforestiers
- Maquis dégradés
- Zone non cartographiée
- Brulis récent
- Zone dénudée
- Zone érodée

Figure 12. Cartographie des formations végétales du Massif du Koniambo (d'après Roche, 2001)

apportées par Roche (2001). La végétation du massif du Koniambo peut être scindée en deux grands groupes de la flore générale de la Nouvelle-Calédonie (Jaffré, 1980) :

-les maquis sur roche ultrabasique de basses et moyennes altitudes (0 à 1200 m),

-les forêts humides sempervirentes de basses et moyennes altitudes (300 à 1000 m).

Les maquis sur roches ultrabasiques sont représentés par différents groupements classés selon leur situation topographique et leur assemblage floristique. Par souci de lisibilité, nous avons regroupé les formations végétales sur la carte selon leur structure floristique. Quatre formations principales se détachent. Les groupements ligno-herbacés sont caractérisés par une strate ligneuse et buissonnante ouverte (maximum 3,50 m de haut) et une strate herbacée basse généralement clairsemée mais pouvant être dense. Ils comprennent les groupements à *Grevillea meisneri* et *Phyllanthus montrouzieri* localisés sur les sols bruns développés sur serpentine en base de massif (entre 50 et 500 m) et les groupements à *Hibbertia altigena*, *Knightia deplanchei, Costularia nervosa* et *C. arundinacea* localisés sur les parties hautes du massif (> 500 m). Les groupements arbustifs sont caractérisés par une strate arbustive pouvant être très dense, de hauteur variable (2 à 6 m), et une strate herbacée discontinue. Ils comprennent les groupements à *Acacia spirorbis* et *Alphitonia neo-caledonica* localisés à la base du massif en bordure des cours d'eau sur sols colluvionnaires et alluvionnaires, les groupements à *Acacia spirorbis* et *Codia montana* dominants localisés majoritairement à basse altitude sur la surface du Kaphéaté, et des groupements à *Tristaniopsis guillainii* généralement situés sur les parties moyennes et hautes du massif (de 500 à 900 m) et pouvant être en bordure de forêt. Les groupements paraforestiers sont caractérisés par une végétation arbustive de 6 à 10 m de haut et une strate herbacée discontinue. Ils sont dominés par *Gymnostoma chamaecyparis* dans la partie basale du massif jusqu'à une altitude de 500 m, puis par *Gymnostoma poissonianum* dans les parties plus hautes. Enfin, dans les talwegs et au voisinage des têtes de source, on trouve des forêts à *Nothofagus balansae* et *N. codonandra* ainsi que des forêts à *Cocconerion minor* et *Dacrydium balansae.* Il faut aussi noter la présence d'*Araucaria montana* sur les crêtes et les plateaux sommitaux du massif dominant un maquis ligno-herbacé très hétérogène et fortement dégradé, probablement par l'action répétée des feux (Jaffré, 1974).

Notre zone d'étude spécifique est localisée dans un bassin versant regroupant certaines des formations végétales décrites précédemment. La première étape du travail a consisté en une description détaillée de la zone d'étude par une étude phytosociologique de la séquence topographique.

5. Phytosociologie de la toposéquence

La phytosociologie est l'étude des associations végétales, une même association végétale constituant un groupement végétal stable et en équilibre avec le milieu ambiant caractérisé par une composition floristique déterminée dans laquelle certains éléments révèlent une écologie particulière (Braun-Blanquet, 1932). Basée sur des concepts anciens, l'approche phytosociologique permet néanmoins, en recourant à des analyses multivariées, de dégager des gradients floristiques répondant à des gradients de contraintes écologiques. L'approche consiste à répertorier les espèces végétales présentes dans une placette et à en quantifier le niveau de présence selon des coefficients d'abondance/dominance (Braun-Blanquet, (1928). De manière complémentaire, des paramètres descriptifs du milieu relatif à chacune des placettes peuvent êtres renseignés (ex : pourcentages de recouvrement du sol). Cette approche a déjà été employée par Jaffré (1980) dans les écosystèmes de Nouvelle-Calédonie.

Échelle de Braun-Blanquet (1928) des coefficients d'abondance/dominance :

- 0 : espèce absente de la parcelle
- + : espèce peu abondante, recouvrement inférieur à 5 %
- 1 : espèce assez abondante, recouvrement inférieur à 5 %
- 2 : espèce très abondante, recouvrement supérieur à 5 %
- 3 : recouvrement de 25 à 50 %, abondance quelconque
- 4 : recouvrement de 50 à 75 %, abondance quelconque
- 5 : recouvrement supérieur à 75 %, abondance quelconque

Une première approche visuelle a permis d'identifier quatre formations végétales disposées le long de la séquence topographique. Un ensemble de 20 parcelles de 100 m^2 ont été placées dans chacune de ces formations végétales (figure 13). Le relevé phytosociologique de chaque parcelle a été entrepris après identification de toutes les espèces végétales présentes (tableau 1). Le traitement des relevés floristiques a été réalisé par une analyse factorielle des correspondances (AFC) permettant d'obtenir une représentation graphique optimale des nuages de points représentant les espèces ou les relevés. L'analyse factorielle des correspondances consiste en un mode de représentation de tableaux de contingence ou d'occurrence qui s'attache aux correspondances entre les caractères, c'est-à-dire aux valeurs relatives (De Lagarde, 1995). Elle est volontiers utilisée en écologie car elle permet

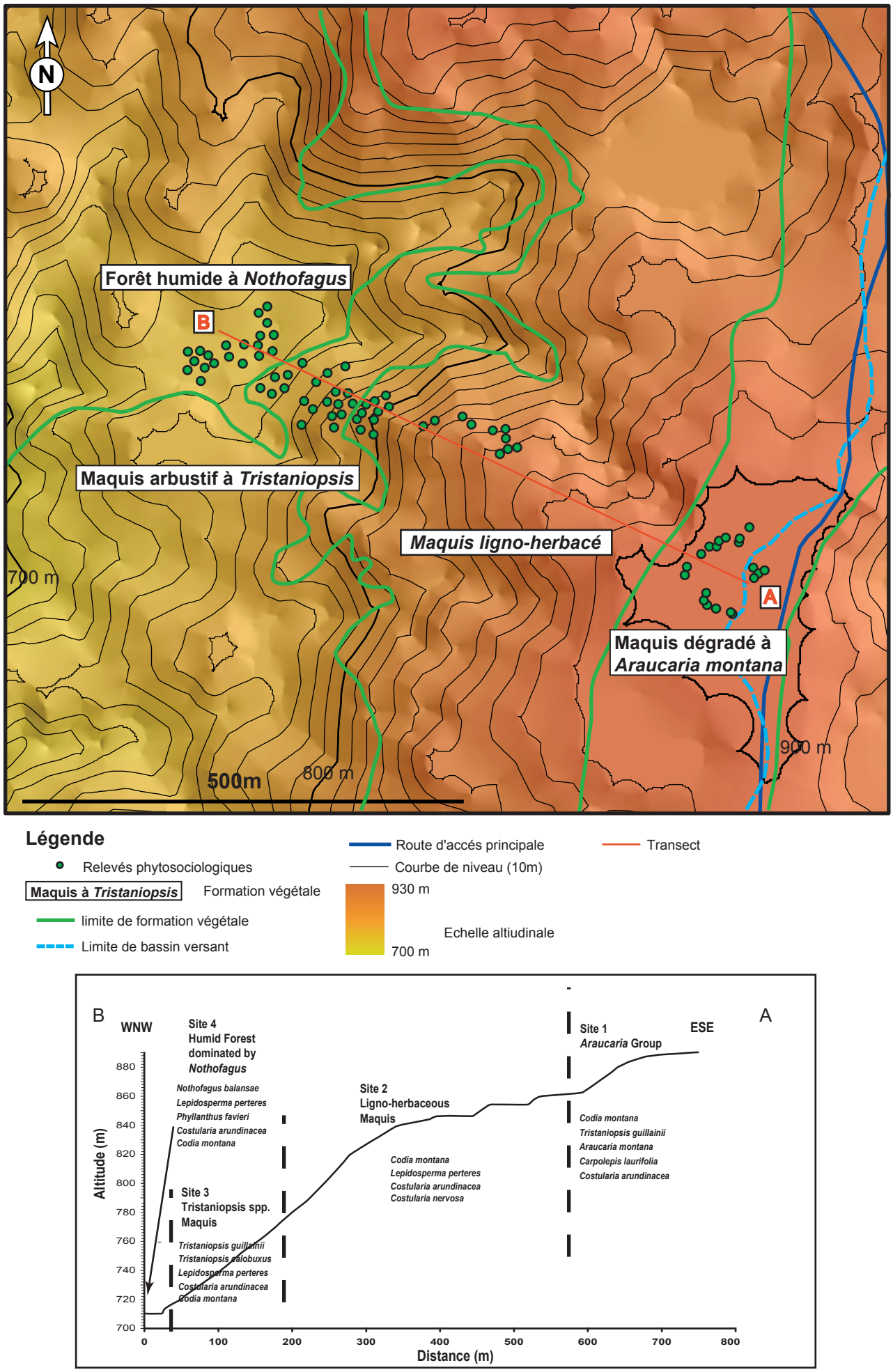


Figure 13. Modéle numérique de terrain du bassin versant étudié avec la localisation des relevés phytosociologiques et les formations végétales

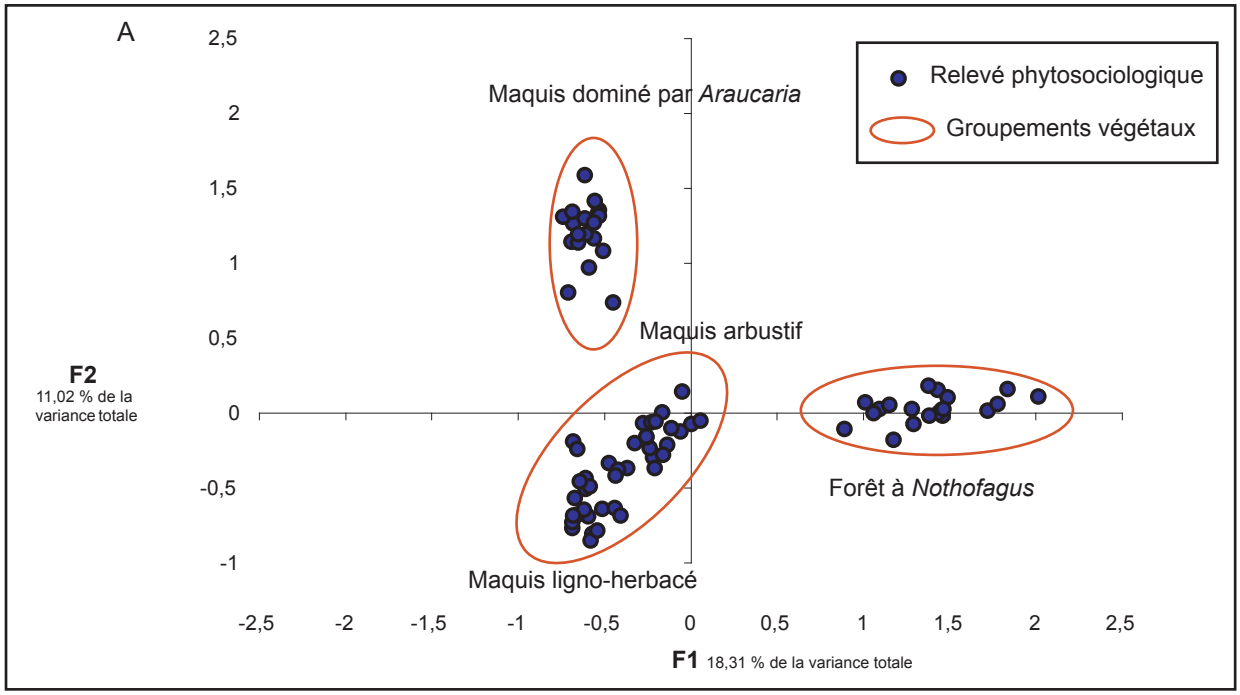
Alyxia baillonii 4	*Knightia deplanchei* 2
Alyxia calitioides 1	*Lepidosperma perteres* 2, 3, 4
Alyxia cylindrocarpa 3, 4	*Lethedon sp.* 3, 4
Alyxia rubricolis 1	*Lindsaea nervosa* 4
Appendicula reflexa 1	*Litsea ovalis* 1
Araucaria montana 1	*Lomandra insularis* 1, 2, 3, 4
Arthrophyllum balansae 3, 4	*Lycopodium cernum* 1, 2, 3
Austromyrtus alaternoides 2, 3	*Macaranga alchornoides* 4
Babingtonia virgata 1, 2	*Maytenus fournieri* 1, 3, 4
Balanops pancheri 3, 4	**Menepetalum schlechteri* 4
**Basselinia sp.* 3, 4	*Meryta sp.* 4
Baumea deplanchei 2, 3, 4	**Montrouziera cauliflora* 4
**Beauprea montana* 3	**Montrouziera sphaeroidea* 1, 2, 3, 4
Beccariella cf bauerii 3, 4	**Myodocarpus cf crassifolius* 1, 2, 3, 4
Blechnum corbassonii 4	*Nepenthes vieillardii* 1, 2, 3, 4
Blechnum sp. 2	**Normandia neocaledonica* 2, 3
Blechnum sp. 4	*Nothofagus balansae* 4
**Boronella koniamboensis* 2	*Osmanthus austrocaledonicus* 1, 2, 3, 4
Breynia disticha 4	*Oxera macrocalyx* 3, 4
Callophylum caledonicum 4	**Pancheria confusa* 1, 3
**Carpolepis laurifolia* 1, 2, 3	**Pancheria ferruginea* 2, 4
Casearia sp. 4	**Pancheria sebertii* 3
Casearia sylvana 4	**Pancheria sp.* 2,
Chionanthus pedunculatus 4	*Parsonsia flexuosa* 1, 2, 3
Citronella macrocarpa 4	*Parsonsia sp.* 4
**Cloezia artensis* 2	**Peripterygia marginata* 2, 3
**Codia montana* 1, 2, 3, 4	**Pheline comosa* 4
**Comptonella drupacea* 3, 4	**Pheline lucidula* 3
**Comptonella sessilifolia* 1	*Phyllanthus chrysanthus var. micrantheoides* 2
Coronanthera pedunculosa 4	*Phyllanthus Cf. curnutulus* 3
Costularia arundinacea 1, 2, 3, 4	*Phyllanthus favieri* 4
Costularia nervosa 1, 2, 3	*Piliocalyx eugenioïdes* 1
Cryptocarya cf oubatchensis 4	*Pittosporum kaalense* 1, 2, 3, 4
Cunonia balansae 4	*Psychotria rupicolla* 1, 4
Cupaniopsis fructicosa 4	*Psychotria sp.* 4
Cyathea sp. 4	*Pteridium esculentum* 1, 2, 3
Dendrobium sp. 4	**Pycnandra decandra* 1
Dendrobium polycladium 3	*Rapanea assymetrica* 2, 3, 4
Dicranopteris linearis 1, 2	*Rapanea diminuta* 3
Dracophyllum ramosum 2, 3, 4	*Rapanea macrophylla* 3
Dracophyllum verticillatum 1, 2, 3	*Rapanea pronyensis* 3, 4
Earina deplanchei 1, 2, 3	*Scaevola erosa* 1, 2, 3, 4
Elaeocarpos alaternoides 1	*Scaevola montana* 4
Elaeocarpus yattensis 4	*Schizaea intermedia* 1, 2, 3
**Elaphantera baumanii* 3, 4	*Schizaea sp.* 4
**Eriaxis rigida* 2, 3, 4	*Schoenus neocaledonicus* 2, 3
Exocarpos phyllantoides 2, 3	*Smilax sp.* 1, 2, 3, 4
Ficus auriculigera 2, 4	*Stenocarpus phyllodineus* 1, 3
Freyscinetia sp. 4	*Stenocarpus trinervis* 3, 4
Garcinia viellardii 4	*Styphelia cymbulae* 1, 2, 3, 4
**Garnieria spatulaefolia* 1, 3, 4	*Styphelia macrocarpa* 1, 2, 3, 4
**Gastrolepis austrocaledonicum* 4	*Styphelia pancheri* 2, 3, 4
Geniostoma densiflorum 2, 3	*Styphelia veillonii* 2
Geniostoma densiflorum var oleiflolium 4	*Syzygium sp.* 4
Ghania sp. 1	*Syzygium sp.2* 4
**Gonatostylis sp.* 3	*Tarenna verticillata* 3, 4
Grevillea exul 1, 2, 3	*Tieghemopanax dioicus* 1, 2, 3, 4
Guioa vilosa 1, 2, 3, 4	*Tmesipteris viellardii* 1
Gymnostoma poissonianum 1, 2	*Tristaniopsis calobuxus* 2, 3
Hibbertia altigena 2, 3	*Tristaniopsis guillainii* 1, 2, 3
Hibbertia deplanchei 2	*Uromyrtus artensis* 3
Hibbertia lucens 3	*Uromyrtus baumanii* 2
Hibbertia pancheri 1, 2, 3, 4	*Uromyrtus myrtoides* 1, 2, 3, 4
Hibbertia trachyphylla 2, 3	*Uromyrtus ngoyensis* 1, 4
Homalium deplanchei 1, 2, 3, 4	*Wikstroemia indica* 2, 3
Hugonia sp. 1	*Zygogynum crassifolium* 3, 4
Ilex sebertii 1	*Zygogynum pomiferum ssp pomiferum* 4
Ixora francii 1, 2, 3, 4	

Tableau 1. Liste des plantes répertoriées lors de l'étude phytosociologique (*genres endémiques à la Nouvelle-Calédonie), et appartenance aux formations végétales (1-4). (1: Maquis dégradé à Araucaria montana; 2: Maquis ligno-herbacé; 3: Maquis arbustif à Tristaniopsis; 4: Forêt humide à Nothofagus.)

d'optimiser conjointement l'ordination des espèces et des relevés ou échantillons. Cette analyse revient en effet à faire l'analyse générale d'un nuage de points pondérés dans un espace muni de la métrique du χ^2. Celle-ci, qui ne diffère de la métrique euclidienne usuelle que par l'introduction d'une pondération, offre la meilleure représentation simultanée de deux ensembles constituant les lignes et les colonnes d'un tableau de données (Lebart et al., 1995).

Les données sont bien structurées par les deux premiers facteurs de l'AFC qui représentent 30 % de la variance (ou information) totale. La représentation des relevés dans l'espace factoriel F_1/F_2 montre de fortes discontinuités entre les ensembles de végétation, les maquis ligno-herbacés et arbustifs présentant seuls une continuité (figure 14a). Le premier facteur sépare nettement la forêt à *Nothofagus* des autres formations. Le second facteur oppose le maquis à *Araucaria* au maquis ligno-herbacé. La forte corrélation positive entre F_1 et le recouvrement en espèces ligneuses ($r = 0.608$) et négative avec le recouvrement en espèces herbacées ($r = -0.642$) indique que le premier facteur met en évidence un gradient écologique principal lié au degré de fermeture forestière du milieu (figure 14b). La forte corrélation positive entre F_2 et le pourcentage de sol nu ($r = 0.648$) conduit à interpréter ce deuxième facteur comme étant un gradient de dégradation. Ainsi, nous pouvons classer nos relevés dans quatre types de formations végétales différentes présentant des affinités plus ou moins fortes. Sur le plateau, il existe un maquis dégradé à *Araucaria*, sur la pente un continuum entre un maquis à tendance ligno-herbacée et un maquis à tendance arbustive, et dans le talweg une forêt. Le positionnement de ces formations sur le plan factoriel principal de l'AFC met donc en évidence une rupture floristique entre forêt à *Nothogagus* et autres formations d'une part, entre maquis à *Araucaria* et maquis ligno-herbacé d'autre part, ce qui présage de fortes discontinuités au sein des conditions de milieu associées.

La représentation des espèces végétales dans l'espace factoriel F_1/F_2 (figure 14c) permet en outre de caractériser les formations végétales en fonction des espèces dominantes. Les espèces situées à droite de l'axe F_1 sont inféodées à la forêt, celles situées dans la partie supérieure de l'axe F_2 sont inféodées au maquis dégradé sur plateau, celles situées dans la partie inférieure de l'axe F_2 étant inféodées au maquis ligno-herbacé. Les espèces localisées au centre du plan factoriel sont des espèces ubiquistes représentées dans plusieurs formations. *Nothofagus balansae*, de score fortement positif sur l'axe F_2 caractérise la forêt humide ; *Araucaria montana*, de score fortement positif sur l'axe F_2 caractérise le maquis dégradé localisé sur le plateau sommital ; *Costularia nervosa*, de score négatif sur les axes F_1 et F_2 caractérise le maquis ligno-herbacé et *Tristaniopsis guillainii* et *Tristaniopsis calobuxus* de



B

	F1	F2	Herbacées	Ligneux	Sol
F1	1,000				
F2	-0,124	1,000			
F3	0,012	-0,066			
Recouvrement herbacées	**-0,542**	**-0,482**	1,000		
Recouvrement ligneux	**0,508**	**-0,483**	-0,175	1,000	
Recouvrement sol	**-0,284**	**0,543**	**-0,289**	**-0,565**	1,000

En gras, valeurs significatives (hors diagonale) au seuil alpha=0,050 (test bilatéral)

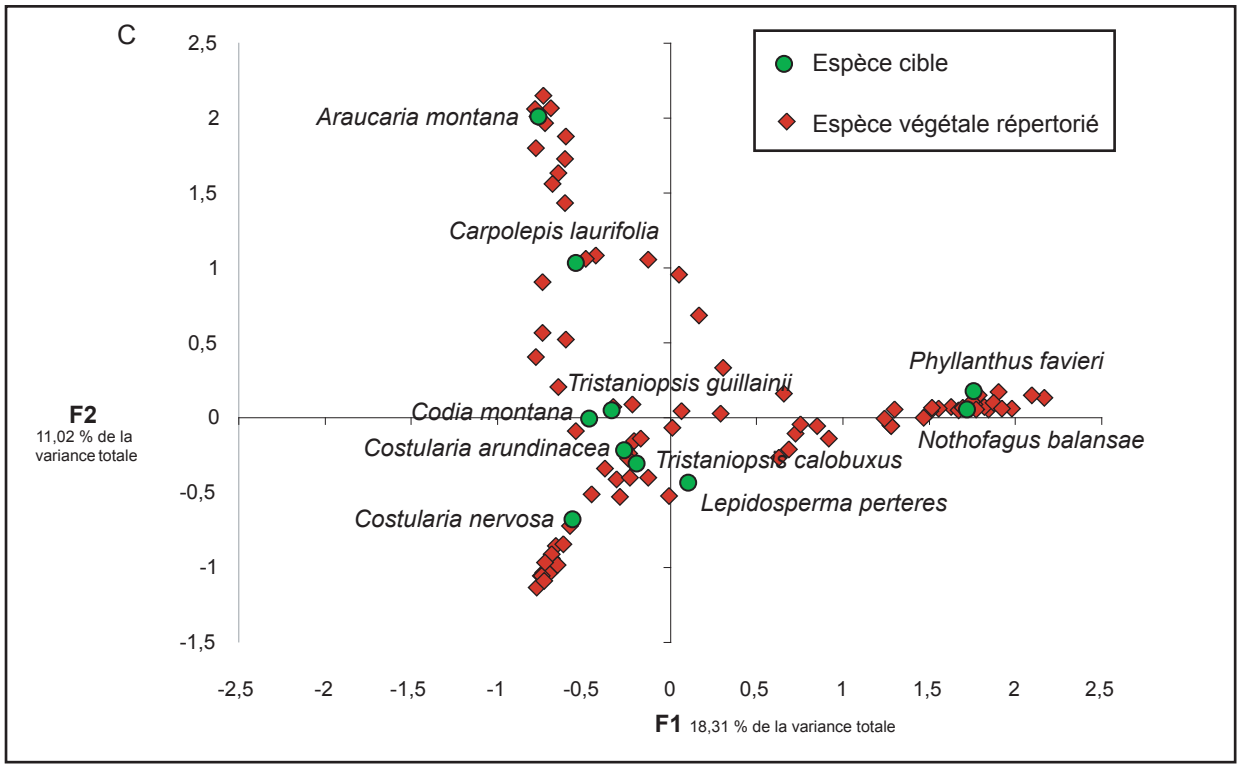


Figure 14. AFC sur les relevés phytosociologiques (A) relevés dans l'axe factoriel F1 F2 (B) matrice de corrélation entre le recouvrement en herbacés ligneux et sols nus et les axes ftoriels (C) espéces répertoriés dans le plan factoriel F1 F2

score quasiment nul sur les deux axes caractérisent le maquis arbustif. *Costularia arundinacea*, *Codia montana*, *Lepidosperma perteres* et *Carpolepis laurifolia* sont des espèces ubiquistes présentes dans plusieurs formations. Enfin, *Phyllanthus favieri*, plante hyperaccumulatrice de nickel (Jaffré, 1974), est inféodée à la forêt. Ce sont ces espèces représentatives des formations végétales de la toposéquence qui ont été choisies dans l'étude des transferts de métaux aux interfaces sol – microorganismes - plantes.

Chapitre 2 : Geochemical Fingerprinting and Element Mobility in a Lateritic Weathering Mantle : the New Caledonian Koniambo Ultramafic Massif

(submitted to Chemical Geology)

Geochemical Fingerprinting and Element Mobility in a Lateritic Weathering Mantle : the New Caledonian Koniambo Ultramafic Massif

N. PERRIER [1, 2, 3*], J.-P. AMBROSI [1], F. COLIN [1], R. J. GILKES [4]

[1] IRD UMR 161 and CEREGE UMR 6635, BP A5, 98848 Noumea, New Caledonia

[2] UNC, BP 4477, 98847 Noumea, New Caledonia

[3] Falconbridge, 9 Rue d'Austerlitz, BP MGA 8, 98802 Noumea, New Caledonia

[4] Soil Science and Plant Nutrition, School of Earth and Geographical Sciences, UWA, 35 Sterling Highway, Crawley, WA 6009, Australia

*Correspondance to:

Nicolas Perrier

IRD UR 161, BP A5, 98848 Noumea, New Caledonia.

Tel/Fax : (687) 26 07 69

E-mail: nicolas.perrier@noumea.ird.nc

Abstract

The aim of this work is to define the factors governing the mobility of metals in soils of a lateritic nickel ore deposit in New Caledonia (Koniambo ultramafic massif). This paper discusses the transfer of nickel and associated metals from the nickel rich layers of the weathering mantle to topsoils according to their spatial position. Along a topographic sequence ranging from a plateau to a thalweg, mining exploration borehole data and soil pit data were analysed to define the general geochemical characteristics of the weathering mantle. The homogeneous topsoil, which consists mainly of iron oxy-hydroxides, supports four different endemic plant formations, and various amounts of plant available metals. The plant available metals were measured by a sequential chemical extraction with KCl and DTPA of the topsoils along the slope. Two interrelated factors control this difference in availability. These are (1) the presence of nickel rich soil horizons underlying the topsoils and consisting in silicate minerals formed by lateritic weathering, and (2) the biological cycling of metals from these horizons to the surface. These results have major implications for the management of topsoils during the mining activity where it is important to minimise metal inputs to water systems and restore endemic vegetation to mining sites.

Keywords : New Caledonia, Ultramafic rocks, Lateritic weathering, Regolith, Chemical availability

1. Introduction

New Caledonia is an archipelago located in the South Pacific Ocean of which the main island is called Grande Terre (Figure 15). The Grande Terre is part of a continental ridge issued from the break-up of Eastern Gondwanaland that started 80 Ma ago. The Alpine orogeny in the Pacific South West that culminated at the end of the Eocene (34 Ma), led to the obduction of an oceanic slab onto the ridge. This ophiolitic nappe is now preserved on the Grande Terre in several klippes of ultramafic rocks called “Massifs” (Paris, 1981; Veevers, 1986; Cluzel et al., 2001). Chemical weathering under tropical climatic conditions of the peridotites over the last 30 Ma has led to the formation of a thick lateritic regolith and oxisols (made up predominantly of iron oxy-hydroxides) (Trescases, 1975; Latham, 1985; Ouangrawa et al., 1996). The common occurrence of large nickel ore deposits within the lateritic regolith, makes New Caledonia the fourth largest producer of nickel ore worldwide. Two types of nickel ore are found, a garnieritic silicate type (Garnier, 1867) located in the coarse saprolite layer of the weathering mantle and an oxidic ore mainly formed of Ni rich iron oxides located in the earthy saprolite layer. The peculiar nature of the geological substrate and associates weathering pattern led to the development of specific biological ecosystems. The local flora includes approximately 3002 species of phanerogams of which 74,5 % are endemic to the island (Jaffré et al., 2001). This endemism increases to 90 % on the ultramafic terrains, which support 1844 species (Jaffré, 1992) making this island a biodiversity hot spot defined by Myers et al. (2000), where conservation is a priority.

Numerous studies have been carried out throughout the world, on the genesis and on the geology of the lateritic nickel ore bodies (New Caledonia, Brazil, Australia, India, Cuba, Africa), and on the geochemistry of the related weathering processes (Zeissink, 1969; Trescases, 1975; Golightly, 1981; Nahon et al., 1982; Nicolas, 1989; Colin et al., 1991; Beauvais et Colin, 1993; Das et al., 1999; Oliveira et al., 2001). Numerous studies have also dealt with the specific vegetation linked to these soils (Brooks, 1987; Jaffré, 1992; Quantin et al., 1995; Reeves et al., 1996; Batianoff et Singh, 2001; Brooks et al., 2001). In New Caledonia, the ultramafic soils and in particular their nickel content have been shown to be toxic to plants not adapted to these soils (Becquer et al., 1995a; Becquer et al., 1995b; L'Huillier et al., 1996). However few studies have investigated interactions between soil physical and chemical properties and endemic plants or microbial populations (Quantin et al., 2001; Amir et Pineau, 2003a; Perrier et al., 2004). Little is known of how the mobility of metals in these soils is related to the structure or the dynamics of the weathering mantle.

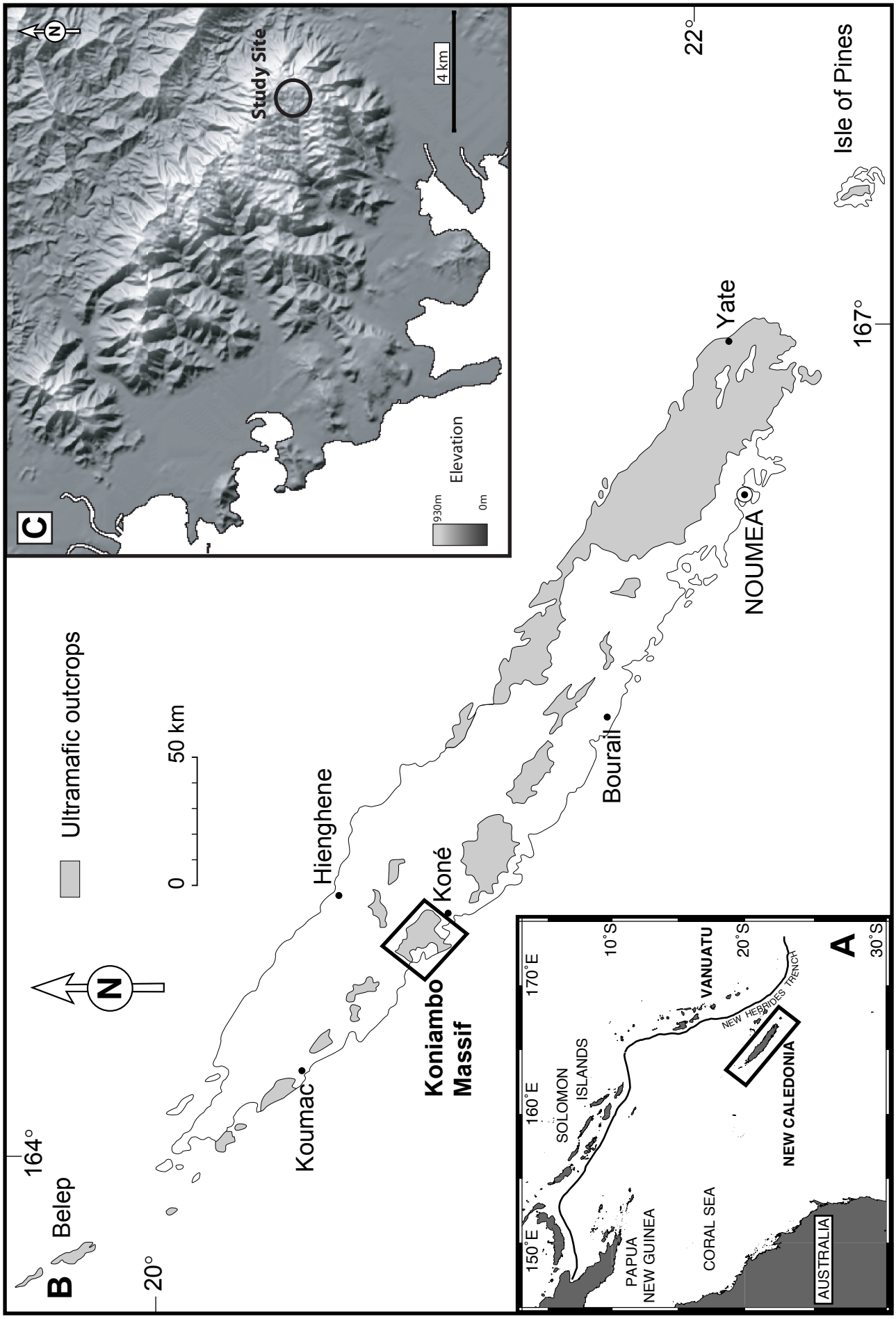


Figure 15. (A) Location of New Caledonia in the South West Pacific Map. (B) Map of the ultramafic bodies of New Caledonia (in grey). (C) Shaded relief map of the Koniambo Massif with study site location.

With the increase in world demand for Ni, nickel mining has increased in New Caledonia and with it the related environmental issues. In New Caledonia, the high floristic endemism is an important aspect relating to the conservation of biodiversity; hence it is essential to understand the dynamics of these native ecosystems prior to mining in order to reestablish them after mining. In particular the chemical reactivity of these soils should be determined to enable appropriate management of mining wastes, and to limit their impact on water resource quality and the rich marine ecosystems downslope.

The present study determines the mobility of metals in surface soil horizons of New Caledonian native ecosystems for a lateritic nickel deposit with respect to the underlying regolith and the cycling of metals through the biological system. It adds a new insight to the mobility of metals in these ecosystems which may apply to other tropical lateritic nickel deposits throughout the world (Brazil, Australia, India, Cuba, Indonesia).

2. Study Site

The Koniambo massif located in the Northern Province of New Caledonia (20°59' S, 164°49' E), is one of the isolated ultramafic massifs of the west coast (Figure 15). It is being explored by the mining consortium Falconbridge/SMSP (Koniambo project) to establish an open pit nickel mine and smelter for the high grade nickel ore located in the regolith. It has a maximum altitude of 930m and a total area of 381 km^2. The climate on the Koniambo Massif can be defined by two different seasons, a humid season ranging from January to April (an average of 250 mm monthly precipitation) and a drier season from May to December (an average of 100 mm monthly precipitation with a of 50 mm low peak in September) ((Meteo-France, 2004). The wind regime is governed generally by the trade winds blowing from an ESE direction. The average daily temperature on Koniambo ranges from 22°C in the summer months (January-March) to 14°C in the winter months (July to September).

This ultramafic massif is mainly composed of a harzburgite substrate with some dunite and gabbro intrusions. Lateritic weathering of this body has led to the formation of a nickel rich regolith varying in thickness depending on its geomorphic location (Roche, 2001). On the plateau areas the weathering profile can be as thick as 70m which is comparable to the profiles studied by (Trescases, 1975) in the Kouaoua region. On the crests, the weathering mantle is thinner (5-10m) and is comparable to the profiles studied by (Latham, 1985) on the Kopeto Massif. Along the slopes the weathering mantle varies in thickness. The soils of the Koniambo massif can be classified as highly weathered oxisols composed mostly of iron

oxides. These soils are characterised by a deficiency of major plant nutrients (P, K, Na, Ca) and high concentrations of metals, mainly Fe, Ni, Cr and Co (Roche, 2001).

The study site is located on one of the watersheds of the Koniambo Massif (Figure 16). It is a topographic sequence that extends from a plateau (900m altitude) to a thalweg at (700m). The lithologic data from the prospection boreholes (Koniambo project) gives an overview of the weathering mantle along this sequence. On the plateau, the regolith is thick up to 70m deep and is formed of several distinct units, which from base to top are: peridotite bedrock, coarse saprolite horizon (25 m), earthy saprolite horizon (30 m), summital nodular layer (10 m) (using the terminology of (Trescases, 1975)) (Figure 17). In the thalweg the weathering mantle is truncated and is formed of a nodular layer resting on the bedrock.

The vegetation on this sequence is an assemblage of "maquis" of different ecological types on the plateau, dominated by *Araucaria montana* (Araucariaceae), by *Codia montana* (Cunoniaceae) and *Costularia arundinacea* (Cyperaceae) at the top of the slope and *Tristaniopsis guillainii* and *T. calobuxus* (Myrtaceae) on the lower part of the slope and of a forest dominated by *Nothofagus balansae* (Fagaceae) in the thalweg (Jaffré, 1974).

3. Materials and Methods

3.1 Borehole data

To obtain samples of the weathering mantle, 12 boreholes located along the sequence were sampled (Boreholes I5090, I5290, I5380, I5400, I5580, I5690, I5780, I5800, H5000, H5980, Y5410, Y5611) (Figure 16). Each borehole was sampled from the surface to the bedrock according to the different regolith facies that were recognized; for each borehole respectively 26, 18, 20, 36, 75, 66, 36, 62, 20, 9, 50, 76 samples were analysed. Boreholes I5580, I5690, I5780, I5800 Y5410, Y5611 are located on the plateau, I5090, I5290, I5380, I5400, H5000 are located on the slope and H5980 is located on the bottom of the slope, no boreholes are in the talweg as the site was not accessible for the drill (Figure 16). Total chemical analysis were performed for SiO_2, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, MnO, NiO, CoO, Cr_2O_3, V_2O_5 by alkali fusion and X-Ray fluorescence at the Falconbridge laboratory in Sudbury (Canada). Grain density was also measured for each sample.

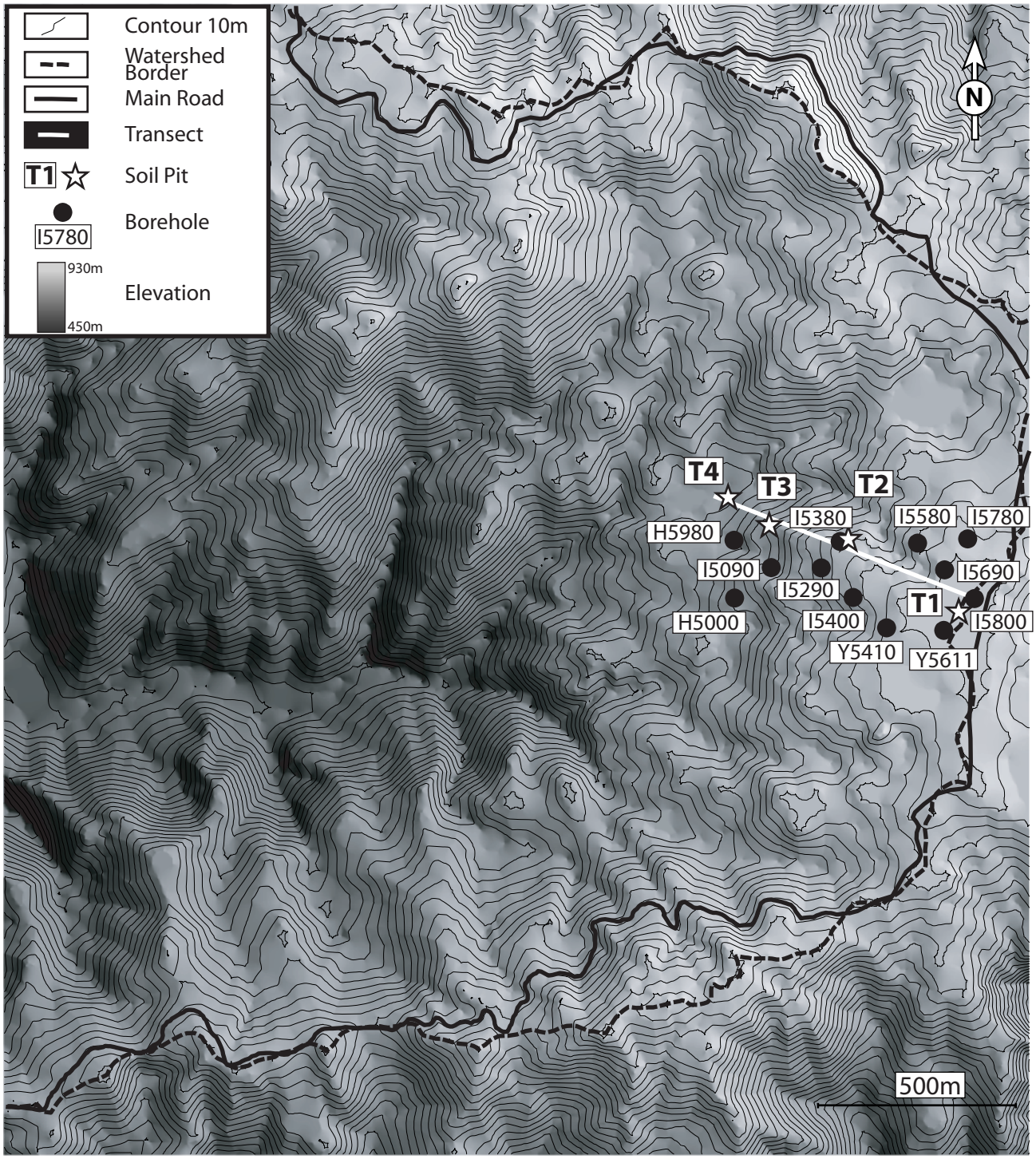


Figure 16. Shaded relief map of the Trazy Guerioum zone of the Koniambo Massif with location of boreholes and pits.

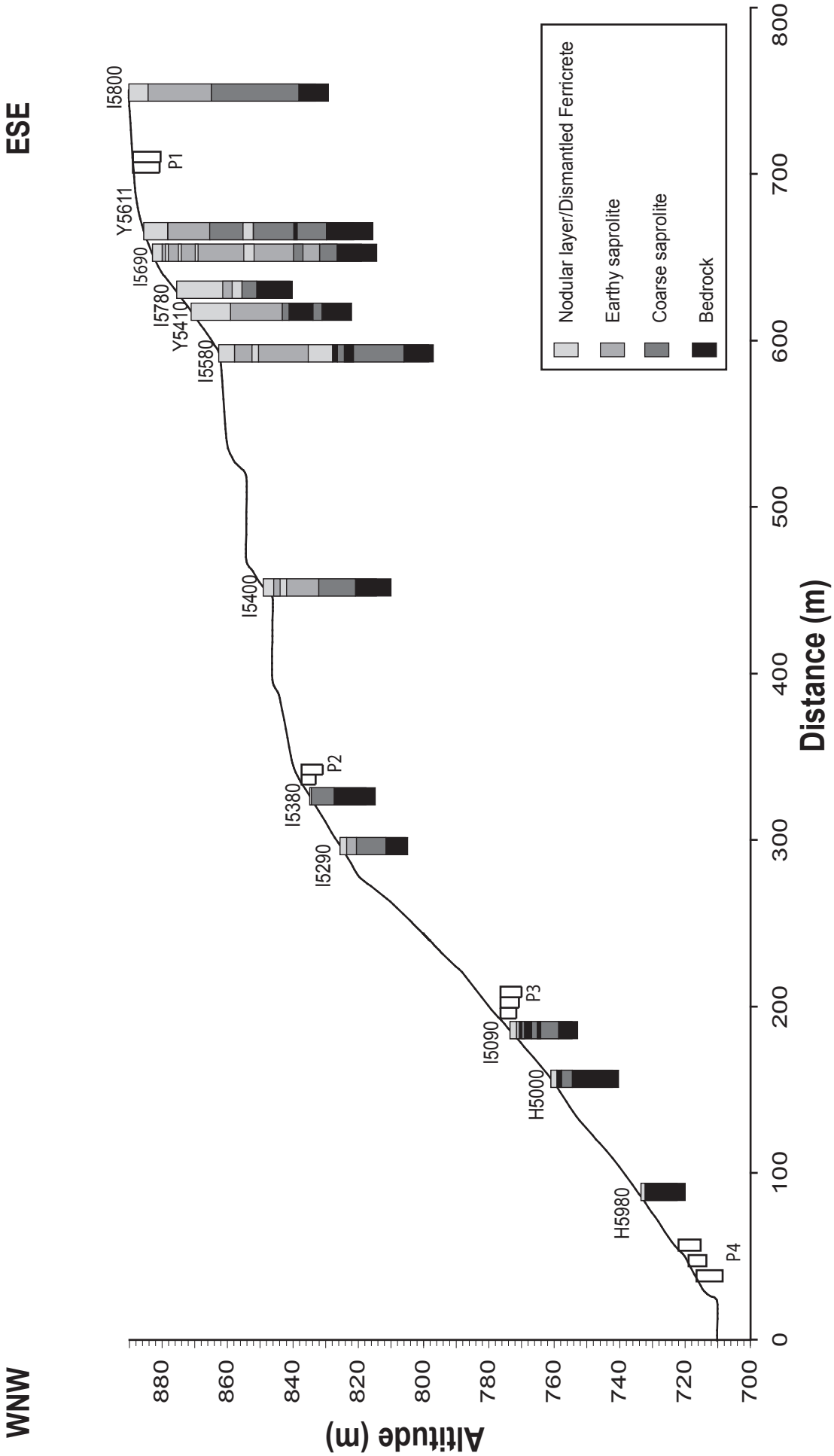


Figure 17. Cross-section through the studied topographic sequence with the lithostratigraphy of the boreholes and location of the pits.

3.2 Pit data and soil analysis

In order to study the surface horizons 4 soil pits (P 1-4) were dug along the topographic sequence (Figure 16). Each soil horizon was described in the different pits and sampled from the surface to the bottom. 2 kg of soil was taken for each sample and mixed to maintain homogeneity for the analysis. All samples were air dried and sieved at 2mm except for the massive samples of unweathered peridotite (samples P2 1.4, P2 1.7, P3 1.8, P4 2.7 and P4 3.7) and ferricrete (samples P1 2.1, P1 2.2 and P1 1.8), which were only dried. A part of each sample was finely ground (50µm) for chemical, mineralogical and bulk density analysis. Dry sieving technique was used to separate the coarse sand fraction (2mm>X>200µm), the fine sand fraction (200µm>X>50µm) and the coarse silt fraction (50µm >X>20µm). A wet sedimentation technique (Stokes Law) was used to separate the fine silt fraction (20µm>X>2µm) and the clay fraction (2µm>X). Bulk density of finely ground material was measured using a pycnometer. Grain density was measured after coating each sample in paraffin prior grinding.

Major elements (SiO_2, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, K_2O, CaO, Na_2O, MnO, P_2O_5) and minor elements (Ni, Co, Zn, Cu, Cr, V) were measured by Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES, Perkin Elmer: Optima 3300 DV) after alkali fusion (lithium tetraborate) on the powders at the Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géoscience de l'Environnement (CEREGE, Aix en Provence). The mineralogy of each sample was established by X-ray diffraction on powders at the CEREGE (diffractometer Philips MPD 3710) Soil pH was measured both in water and KCl (1/2.5 soil solution m/v ratio). Total C and N were measured using an automatic CHNOS analyser (Thermoquest Finnigan). Cation Exchange Capacity (CEC) was measured using displacement with a 1M NH_4Cl solution, the bases were analysed by atomic absorption spectrometry (Varian: Spectra AA300).

To assess the availability of metals to plants a sequential chemical extraction was performed (Perrier et al., 2004), with 1M KCl solution at a 1/10 soil solution ratio and DTPA 0.005M + $CaCl_2$ 0.01M solution at a 1/5 soil solution ratio, with measurement of element concentration in extracts by ICP-OES (Ni, Fe, Al, Cr, Mn, Ti, Co, Mg, Cu). If not otherwise specified all analysis were performed at the chemistry laboratory of IRD Noumea (Research team US 122).

3.3 Statistical Analysis

Principal component analysis (PCA) was performed used StatView 5.0 software on the standardized geochemical data from the borehole samples and from the soil pits (total element concentrations and grain density) in order to define the different weathering trends and facies within the regolith. This statistical procedure is based on the determination of eigenvectors with their associated eigenvalues from the correlation matrix, followed by the application of the varimax rotation procedure (Lebart et al., 1979). The main differentiation trends in the data set are expressed by the first factors which are new independent synthetic variables characterized by their association with some of the elements. This procedure has been successfully applied to studies of soils and weathering system by several authors (Colin et al., 1992; Beauvais et Roquin, 1996; Join et al., 1997).

4. Results

4.1 Lithological classification of the samples and spatial distribution

4.1.1 Boreholes

Borehole samples were assigned to the standard weathering units. On the basis of lithologies, we defined 4 main units bedrock, coarse saprolite, earthy saprolite (yellow to brown in colour at the base to brown–red and red-purple at the top), nodular layer (composed of the red earthy saprolite with ferricrete gravels and decimetre size blocks). The bedrock unit of the Massif is dominated by harzburgite (5 to 15 % enstatite) containing 15 to 45% serpentine, whilst the plateau boreholes encountered dunite (>95 % olivine). On the slope only harzburgite is present. The coarse saprolite unit groups the horizons that are less coherent but have retained the macrostructure of the peridotite. Some unweathered peridotite blocks remain but a yellow to red matrix formed of iron oxy-hydroxides has partly replaced these blocks, gradually replacing the remnant peridotite. The transition between coarse and earthy saprolite is characterized by the complete disappearance of the peridotite minerals, the bedrock fabric being more or less preserved and iron oxi- hydroxides becoming dominant. The colour of this unit is yellow to red with some black seams present at the base formed of cobalt rich manganese oxides. The fine granulometry gives a clay texture to this unit. The surface nodular layer is red in colour without any trace of bedrock fabric. The terminology nodular layer used here relates to the coarse granulometry of this material.

On the plateau (boreholes I5580, I5690, I5780, I5800, Y5410, Y5611) the bedrock is at a mean depth of 48 m (Figure 17). The different weathering units vary greatly in thickness and position above the bedrock. The coarse saprolite has a mean thickness of 15 m but is heterogeneous, some boreholes have thicknesses of 26 m others of 4 m. Within this layer we note the presence of bedrock, fine saprolite and intrusions of the nodular layer unit. The earthy saprolite has a mean thickness of 18 m, similar to the coarse saprolite and the thickness of this unit varies from 3 to 38 m between the different boreholes. We note the intrusions of the nodular layer unit in this unit for boreholes I5580, I5780 and I5690. The nodular layer has a mean thickness of 11 m.

Borehole I5400 located on the higher part of the slope is comparable to the plateau boreholes; the bedrock is at a depth of 28 m the coarse saprolite has a thickness of 11 m, the earthy saprolite a thickness of 12 m and the nodular layer a thickness of 5 m. The other slope boreholes have different settings, either the thickness of the different units decreases (I5290, I5090) or some units are absent, boreholes I5380 and H5000 lack the earthy saprolite unit, and H5980 lacks the coarse and earthy saprolite units (Figure 17).

4.1.2 Soil Pits

Four soil pits were dug in the different settings, pit P1 on the plateau, P2 at the break in slope, P3 along the slope and P4 in the lower part of the slope, the last one is split up into three smaller pits close to the thalweg (Figure 17). All pits have a topsoil horizon ranging between 30 and 40 cm in thickness mainly made up of millimetre pisolites with very little fine material. Pit P1 also comprises a dm thick ferricrete slab, its underlying soil horizons an orange fine material dominated by goethite and hematite. Traces of maghemite and spinel are also present. This layer corresponds to the top of the earthy saprolite.

Under the thin organic topsoil, pit P2 comprises a 30 cm layer of fine material dominated by goethite and hematite, which corresponds to earthy saprolite. Below this layer, centimetric boulders of unweathered peridotite with a weathering cortex are found lying in a finer material matrix, this assemblage corresponds to coarse saprolite. The mineralogy of the boulders is dominated by forsterite and enstatite with traces of lizardite. The surrounding matrix is dominated by goethite and hematite with traces of lizardite, willemseite and quartz.

Pit P3 has a similar structure to P2 with traces of willemseite and quartz throughout the profile.

Pit P4 is made up of coarser grained material (pisolites) as a colluvial layer lying on unweathered peridotite. The mineralogy of the coarser grained material is dominated by goethite and hematite, traces of quartz and spinel, the peridotite is composed of forsterite, enstatite and lizardite.

Three different settings are present in this topographic sequence, on the plateau the pit profile overlies earthy saprolite material with no primary minerals or neoformed secondary silicate phases. Along the slope a fine layer of earthy saprolite lies on cm boulders of peridotite embedded in a finer grained matrix corresponding to coarse saprolite. At the bottom of the slope close to the thalweg coarse pisolitic colluvium overlies peridotite bedrock.

4.2 Geochemical classification of the borehole samples

In order to develop another classification based on the geochemistry of the samples a principal component analysis (PCA) was performed on the standardised data set, which comprises eleven variables (SiO_2, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, MnO, NiO, CoO, Cr_2O_3, V_2O_5 and LOI) for 446 samples. The PCA yields three independent factors explaining 90.2% of the total variance (Table 1a). The first factor contributing to 65.7% of the total variance is positively associated with Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_5, CoO, MnO, TiO_2 and LOI, and negatively associated with SiO_2 and MgO. This factor reflects the main geochemical trend of the regolith with the contrast between the bedrock formed by Mg, Si-rich silicate minerals and the weathering mantle composed mostly of iron oxy-hydroxide minerals. Factor 2 contributes to 16.4% of the explained variance and separates a group composed of CoO and MnO (positive) and TiO2 (negative). This factor underlines a cobalt and manganese oxy-hydroxide minerals (asbolane) pole contrasting with titanium rich residual minerals. Factor 3 represents 8.1% of the explained variance opposes a positive loadings for NiO with a negative loadings for TiO2, highlighting the presence of nickel rich secondary minerals in contrast with residual heavy minerals containing Ti (ilmenite).

The projections of the samples on the factor score diagrams show the main geochemical differentiation trends between and within the units of the regolith (Figure 18a, 4b) underlining the lithological classification. Diagram F1 vs F2 (Figure 18a) highlights the opposition between bedrock and coarse saprolite samples and earthy saprolite and nodular layer samples. It also shows the different trends within the coarse and earthy saprolite units and the nodular layer unit. The coarse saprolite unit has two trends, one between the silicate end-member and

A : Boreholes

Factors	% explained variance	Positive Loadings	Negative Loadings
F1	65,7	Fe_2O_3 (0,98), Al_2O_3 (0,96), Cr_2O_3 (0,94), V_2O_5 (0,93), LOI (0,92), MnO (0,51), TiO_2 (0,46), CoO (0,44)	MgO (-0,96), SiO_2 (-0,95)
F2	16,4	CoO(0,84), MnO(0,82)	TiO_2 (-0,49)
F3	8,1	NiO (0,96)	TiO_2 (-0,48)

B : Boreholes / Pits

Factors	% explained variance	Positive Loadings	Negative Loadings
F1	61,3	Fe_2O_3 (0,97), Al_2O_3 (0,95), V_2O_5 (0,90), LOI (0,90), Cr_2O_3 (0,80), TiO_2 (0,50)	MgO (-0,96), SiO_2 (-0,94)
F2	19,4	MnO (0,88), CoO (0,87)	TiO_2 (-0,46)
F3	7,4	NiO (0,96)	TiO_2 (-0,48)

Table 1. Results of principal component analysis (at 99,9% significance) A: for borehole samples (n=446) and B: for boreholes and pits samples (n=504); (LOI : Loss On Ignition).

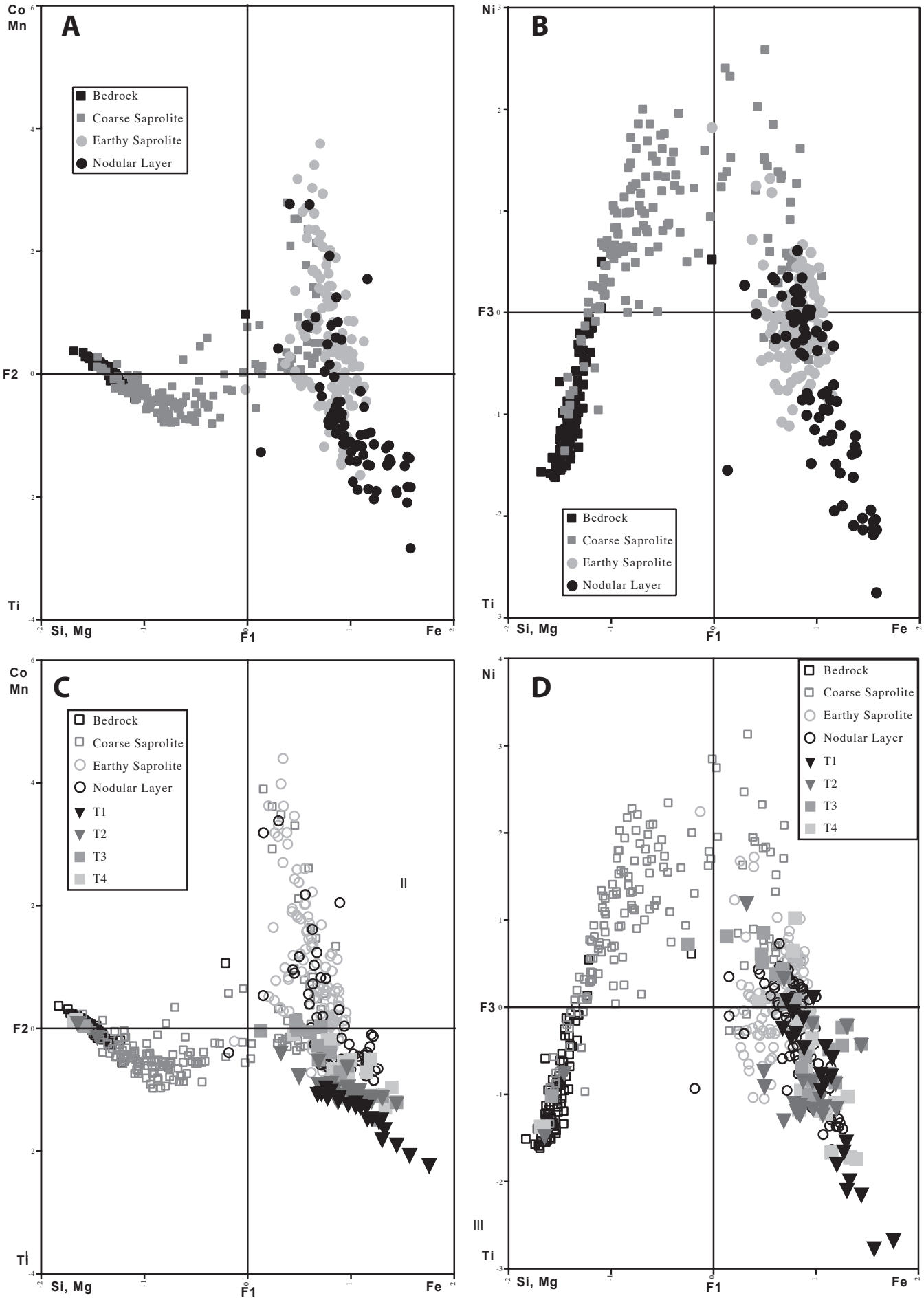


Figure 18. Factor analysis of the geochemistry of boreholes. (A) factors F1vs F2. (B) factors F1 vs F3. Boreholes and pits (C) factors F1 vs F2. (D) factors F1 vs F3.

the iron oxide end-member and the other between the iron oxide member and the Co and Mn end-member. The earthy saprolite exhibits a trend discriminating the Co and Mn end-members and the iron oxide end-member. The nodular layer unit displays a trend between the iron oxide end-member and the Ti rich end-member. Diagram F1 vs F3 (Figure 18b) enhances the discrimination between the four main lithologic units. Axis F3 adds a Ni rich end member dispersing the coarse saprolite samples. In this unit we find the samples richest in Ni. However the bulk of the samples stay in quarter II closer to the primary minerals (peridotite). The nodular layer samples are scattered in quarter IV indicating a low affinity with Ni. Similarly with the nodular layer, the earthy saprolite samples are mostly closer to the Ti end member with some exceptions.

4.3 Correlation between borehole and pit samples

In order to get a correlation between the pit and the borehole samples a second PCA was performed on both data sets, borehole and pit samples, with the same variables (SiO_2, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, MnO, NiO, CoO, Cr_2O_3, V_2O_5 and LOI). The PCA yields 3 independent factors representing 88.1% of the variance (Table 2b). The axes are discriminated by the same variables and with the same loadings as for the first PCA. The variance represented by each axis is similar for F1, F2, F3 respectively 61.3, 19.4 and 7.4%. Thus the system is characterized by the same geochemical poles. The projection of the samples on the factor score diagrams F1 vs F2 and F1 vs F3 shows the same distribution for the borehole samples (Figure 18c, 18d). In the F1 vs F2 diagram (Figure 18c) the pit samples are discriminated strongly along the F1 axis. One group of samples is located with the bedrock borehole samples around the silicate end member, and another group is around the iron oxide pole overlapping samples from the earthy saprolite and nodular layer units. A few samples overlap the coarse saprolite samples. Along axis F2 no pit samples are located towards the Co Mn pole. The samples form a trend towards the Ti end member. In the F1 vs F3 diagram (Figure 4d) the pit samples are discriminated along axis F3 but overlap mainly with the earthy saprolite and nodular layer samples towards the Ti end member.

4.4 Petrological patterns of geochemical facies

The mean and standard deviation values of total elements and a gross mineralogy for the four main facies isolated from the PCA are presented in Table 3. Group I exhibits typical peridotite characteristics. SiO_2 and MgO concentrations are the most important then comes Fe_2O_3. The Al_2O_3, NiO, Cr_2O_3, CaO concentrations are of the same order of magnitude but much lower than the major elements. The other elements can be considered as traces. Forsterite and enstatite are the main minerals, lizardite is also present.

In group II, iron has become the major element. SiO_2 concentrations have decreased to 14 weight% but with a large standard deviation. Al_2O_3, NiO, Cr_2O_3, MgO values are of the same order of magnitude, and CoO and MnO are significantly higher than in group I as is LOI which has increased by a factor of 3. The other elements can be considered as traces. The mineralogy is dominated by goethite but we note the presence of quartz, hematite and willemseite as a secondary talc phase.

In groups III and IV, Fe_2O_3 is the most abundant constituent, the amounts of Al_2O_3, Cr_2O_3 have also increased compared to group II. In contrast, the concentration of SiO_2, MgO, NiO, MnO and CoO have decreased. The LOI is similar for groups II to IV. The mineralogy is dominated by goethite and hematite, minor quantities of quartz and willemseite are present, while no quartz is present in group IV. We also note an increase in the TiO_2 amount, which increase from 0.016 weight % in group I to 0.171 weight % in group IV.

4.5 Chemical extractions in the surface pit samples

Table 4a shows the correlation matrix between the amounts of metals extracted with KCl and pH (H_2O, KCl), total C and N, and CEC. Table 4b shows the correlation matrix between the amounts of metals extracted with DTPA and pH (H_2O, KCl), total C and N, and CEC. The hard rock samples (bedrock and ferricrete) have been omitted from this analysis as they are not analysed by this procedure which is specific for soil samples. The correlation coefficients are significant ($p<0.01$) for values greater than 0.4. These significant values have been highlighted in tables 4a and 4b.

For the KCl extracts, different groups can be identified. One formed by Ni, Mn, Co, Mg, N, C and CEC, with strong positive correlations between Ni and Co (0.91), Co and Mn (0.97), N and C (0.98) CEC and N (0.91) and CEC and C (0.89). In opposition, negative correlations exist between pH KCl and Ni (-0.54), Mn (-0.59), Co (-0.58), N (-0.67), C (-0.68)

Group	I		II		III		IV	
n	5		11		57		11	
	M	SD	M	SD	M	SD	M	SD
Fe_2O_3 %	8,38	1,50	60,56	8,60	68,85	3,75	71,68	2,37
Al_2O_3 %	0,81	0,16	4,33	0,95	6,04	0,85	6,89	1,23
Cr_2O_3 %	0,42	0,13	1,70	0,27	1,81	0,31	2,65	0,73
SiO_2 %	40,68	1,46	13,59	9,30	4,64	3,02	1,13	0,64
NiO %	0,69	0,31	2,15	0,25	0,95	0,34	0,28	0,13
MgO %	43,78	1,40	1,99	1,88	1,06	1,11	0,54	0,21
MnO %	0,13	0,01	0,66	0,10	0,37	0,24	0,28	0,35
CoO %	0,02	0,01	0,25	0,06	0,08	0,06	0,03	0,04
CaO %	0,40	0,07	0,10	0,10	0,06	0,07	0,06	0,02
Na_2O %	0,02	0,02	0,01	0,01	0,06	0,24	0,03	0,04
K_2O %	0,27	0,58	0,01	0,01	0,12	0,55	0,03	0,05
TiO_2 %	0,02	0,01	0,03	0,01	0,08	0,02	0,17	0,05
P_2O_5 %	0,04	0,06	0,04	0,05	0,04	0,05	0,09	0,06
CuO %	0,001	0,0004	0,007	0,002	0,007	0,002	0,005	0,003
ZnO %	0,005	0,0004	0,03	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01
V_2O_5 %	0,013	0,004	0,06	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01
LOI %	5,18	0,47	14,19	1,54	15,35	3,04	14,91	1,96
Mineralogy	Forst > Enst > Liz		Go >> Q > He > Will		Go > He >> Q > Will		Go > He >> Will	

Table 3. Mean chemical composition (M), standard deviation (SD) and mineralogy for each group defined by pit investigation; (LOI : Loss On Ignition; Forst : forsterite; Enst : enstatite; Liz : lizardite; Go : goethite; Q: quartz; He : hematite; Will : willemseite).

A	KCl Ni	KCl Fe	KCl Al	KCl Cr	KCl Mn	KCl Ti	KCl Co	KCl Mg	KCl Cu	pH H_2O	pH KCl	N total	C total	CCE
KCl Ni	1													
KCl Fe	-0,08	1												
KCl Al	0,04	0,97	1											
KCl Cr	-0,14	0,03	-0,05	1										
KCl Mn	0,84	-0,09	0,03	-0,14	1									
KCl Ti	0,11	0,50	0,50	0,07	0,00	1								
KCl Co	0,91	-0,11	0,01	-0,13	0,97	0,03	1							
KCl Mg	0,76	-0,15	-0,05	-0,10	0,77	0,10	0,76	1						
KCl Cu	0,45	-0,12	0,02	-0,35	0,44	0,03	0,45	0,32	1					
pH H_2O	0,08	-0,19	-0,18	0,18	0,03	0,05	0,04	0,41	-0,03	1				
pH KCl	**-0,54**	-0,17	-0,30	0,43	**-0,59**	0,00	**-0,58**	-0,36	-0,37	0,47	1			
N total	0,68	-0,01	0,14	-0,21	0,81	0,00	0,74	0,67	0,36	0,11	**-0,67**	1		
C total	0,63	0,03	0,19	-0,18	0,79	0,04	0,71	0,64	0,34	0,05	**-0,68**	0,98	1	
CCE	0,73	-0,09	0,05	0,04	0,83	0,03	0,78	0,83	0,31	0,36	**-0,49**	0,91	0,89	1

B	DTPA Ni	DTPA Fe	DTPA Al	DTPA Cr	DTPA Mn	DTPA Ti	DTPA Co	DTPA Mg	DTPA Cu	pH H_2O	pH KCl	N total	C total	CCE
DTPA Ni	1													
DTPA Fe	0,50	1												
DTPA Al	0,61	0,60	1											
DTPA Cr	-0,10	0,15	-0,30	1										
DTPA Mn	0,58	0,78	0,64	-0,10	1									
DTPA Ti	0,08	0,35	0,39	-0,24	0,17	1								
DTPA Co	0,58	0,71	0,55	0,07	0,92	0,00	1							
DTPA Mg	0,82	0,29	0,20	0,11	0,19	-0,02	0,24	1						
DTPA Cu	0,56	0,20	0,51	-0,39	0,41	0,12	0,29	0,27	1					
pH H_2O	0,56	0,27	0,14	0,12	0,08	-0,09	0,18	0,74	0,04	1				
pH KCl	-0,20	**-0,40**	**-0,53**	0,31	**-0,56**	-0,35	-0,38	0,16	**-0,57**	0,47	1			
N total	0,54	0,73	0,67	-0,13	0,74	0,23	0,60	0,28	0,61	0,11	**-0,67**	1		
C total	0,47	0,67	0,59	-0,13	0,63	0,24	0,48	0,26	0,60	0,05	**-0,68**	0,98	1	
CCE	0,73	0,75	0,64	0,09	0,68	0,17	0,60	0,58	0,57	0,36	**-0,49**	0,91	0,89	1

Table 4. Correlation matrix of (A) elements extracted by KCl and (B) elements extracted by DTPA; including pH, N, C and Cation Exchange Capacity; (Underlined for positive correlation at 99,9% significance, bold for negative correlation at 99,9% significance).

and CEC (-0.49). Fe, Al and Ti form a second group with a strong correlation coefficient between Fe and Al (0.97). Finally pH H_20 is correlated to pH KCl (0.47) and Mg (0.41). We note that Cr is correlated only to pH KCl and Cu to Ni, Mn and Co.

For the DTPA extracts, one main group is defined by Ni, Fe, Al, Mn, Co, Mg, Cu, N, C and CEC. Cr and Ti are not correlated to any element, pH H_20 is correlated to pH KCl, Ni and Mg, pH KCl is negatively correlated to Fe, Al, Mn, Cu, N, C and CEC.

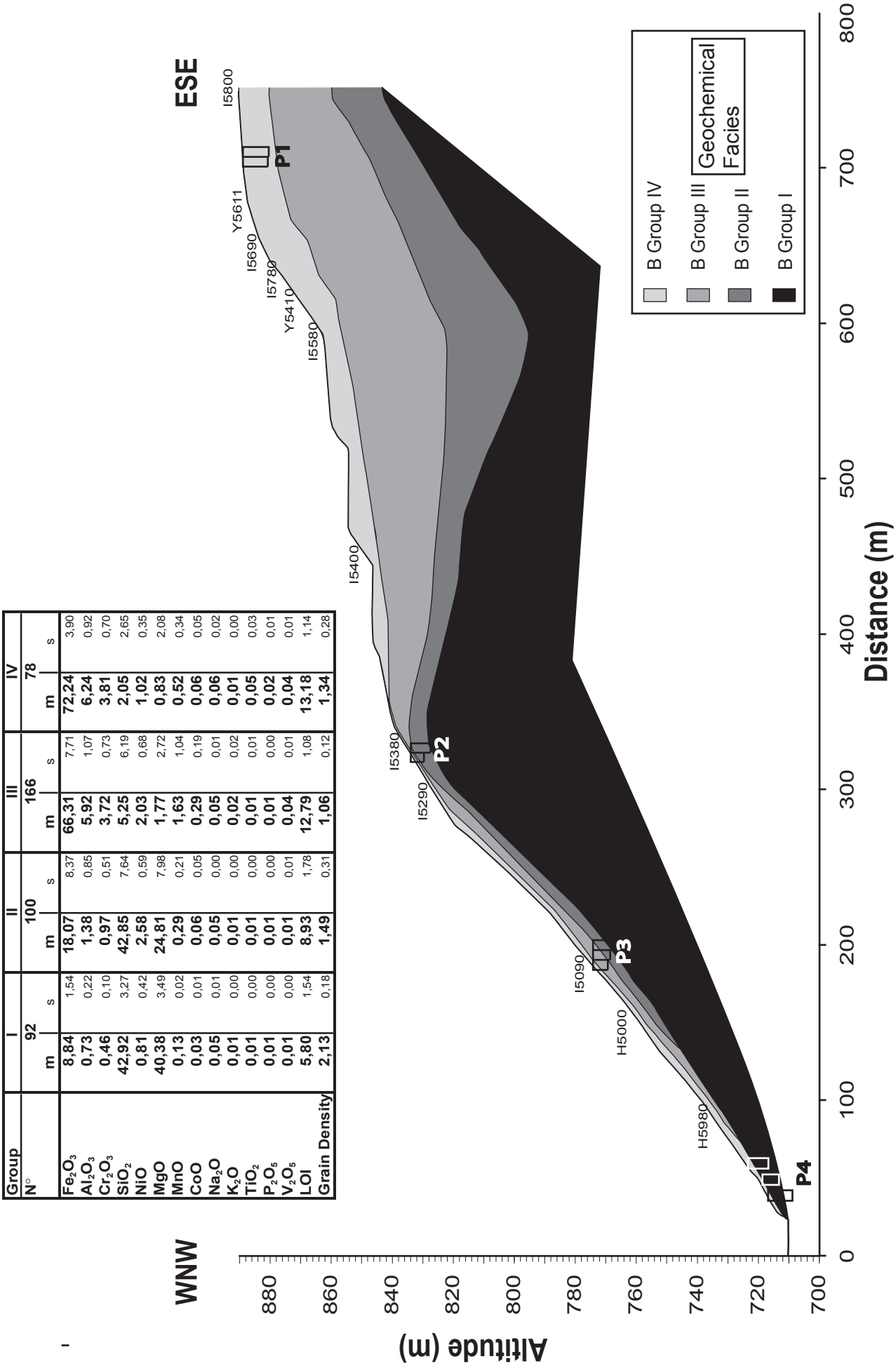
5. Discussion

5.1 Geochemical differentiation patterns

Figure 19 shows an interpretation of the geochemical organisation of the weathering mantle along the studied topographic sequence defined using the PCA results (figure 18). The total element content of each borehole group (BG) is shown in the associated table. Two different patterns are observed along the sequence from the plateau to the break in slope. BG II, III and IV facies are all thick. The break in slope at P2 pit marks a change in this setting, all geochemical facies are close to the surface. In the lower part of the slope at pit P4 only pit groups (PG) I and IV are present, the main part of the regolith has disappeared. Thus along the slope of the sequence the geochemical layers richest in Ni and Co are closest to the surface. However there is a discrepancy between the borehole data and the pit data (Figure 18, table 3, figure 19). The geochemical BG II layer is not present in the soil pits, the PG II layer can be assimilated by the BG III layer. Furthermore PG III and IV can be assimilated by the BG IV layer (tables 3 & figure 19). This can be explained by the difference in the description scale between the two data sets, the pit being at a much smaller scale. Although these results underline the heterogeneity of the weathering mantle, the main geochemical trends persist i.e. leaching of Si and Mg, relative concentration of Fe, Al and Cr throughout the regolith and two different mineralization events, a Ni enrichment close to the bedrock and Co, Mn enrichment in the intermediate saprolite layer, which is consistent with the previous findings of (Trescases, 1975).

5.2 Metal Mobility in the surface horizons

The chemical extractions of samples of the surface horizons give an insight on metal mobility. The highest correlation coefficients are observed for Ni and Mg (tables 4a and 4b)



Group	I		II		III		IV	
N°	92		100		166		78	
	m	s	m	s	m	s	m	s
Fe_2O_3	8,84	1,54	18,07	8,37	66,31	7,71	72,24	3,90
Al_2O_3	0,73	0,22	1,38	0,85	5,92	1,07	6,24	0,92
Cr_2O_3	0,46	0,10	0,97	0,51	3,72	0,73	3,81	0,70
SiO_2	42,92	3,27	42,85	7,64	5,25	6,19	2,05	2,65
NiO	0,81	0,42	2,58	0,59	2,03	0,68	1,02	0,35
MgO	40,38	3,49	24,81	7,98	1,77	2,72	0,83	2,08
MnO	0,13	0,02	0,29	0,21	1,63	1,04	0,52	0,34
CoO	0,03	0,01	0,06	0,05	0,29	0,19	0,06	0,05
Na_2O	0,05	0,01	0,05	0,00	0,05	0,01	0,06	0,02
K_2O	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00
TiO_2	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,05	0,03
P_2O_5	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01
V_2O_5	0,01	0,00	0,01	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01
LOI	5,80	1,54	8,93	1,78	12,79	1,08	13,18	1,14
Grain Density	2,13	0,18	1,49	0,31	1,06	0,12	1,34	0,28

Figure 19. Cross section through the studied topographic sequence with an interpretation of the geochemistry of the horizons within the weathering mantle.

0.76 for KCl and 0.82 for DTPA. However, in order to get a greater understanding of the general mobility of the metals within the different horizons the observations are split up between the geochemical facies. Hence Ni KCl and Ni DTPA have been plotted against Mg KCl and Mg DTPA with respect to facies (Figure 20a). This diagram shows three different trends, a high Mg solubility opposed to a low Ni solubility for KCl extracts from facies II, a high Mg and Ni solubility for the KCl extracts from facies III and a high Ni availability opposed to a low Mg solubility for DTPA extracts from facies II and III; for facies IV the concentrations of soluble Ni and Mg are close to nil. Within facies II the relatively high concentrations of exchangeable Mg (KCl Mg) can be explained by the particular mineral assemblage of this facies. Indeed this horizon is made up of inherited primary minerals (peridotite minerals) and secondary minerals (iron oxides and secondary silicate phases). However the low metal solubility values of some samples (richest in iron oxides) seem to indicate that these mineral phases do not enable the liberation of metals either by KCl or DTPA. This assertion is reinforced by the second trend defined by the linear relationship between KCl Ni and KCl Mg in facies III. Although the mineralogy of this facies is homogeneous (dominated by goethite) there are great variations in the availability values. The control on the solubility of the metals is therefore different for this trend and reinforces the idea that Ni in iron oxi-hydroxides is not readily soluble, being located in the crystalline structure of these minerals (Schwertmann et Latham, 1986; Trolard et al., 1995; Manceau et al., 2000). This is also shown by the third trend defined by the DTPA Ni and DTPA Mg concentrations. It seems that Ni is more readily extracted by DTPA and Mg by KCl whatever the control. Figure 20b strengthens this idea of mineral control on the availability of Ni. Indeed, with increasing concentrations of Si in facies II, there are two different trends, low associated Ni KCl values and an increase in Ni DTPA concentrations. The secondary mineral phases characterised by this increase in Si can release Ni when extracted with DTPA whereas with KCl very little Ni is made soluble.

Figure 20c highlights the second parameter controlling the mobility of metals and especially Ni. within these oxidic soils total carbon (Ct) is a measure of organic material as no mineral C is present. Three different trends are shown in this diagram, high total C against low soluble Ni (both KCl and DTPA extracts) high soluble Ni and high C, high soluble Ni against low C. For facies III the highest values of soluble Ni are a result of the high concentrations of C therefore organic matter. From this diagram it is also apparent that some samples contain high organic matter concentrations but low soluble Ni values (facies II). The last trend exhibited in facies II also strengthens the idea of a mineral control of solubility.

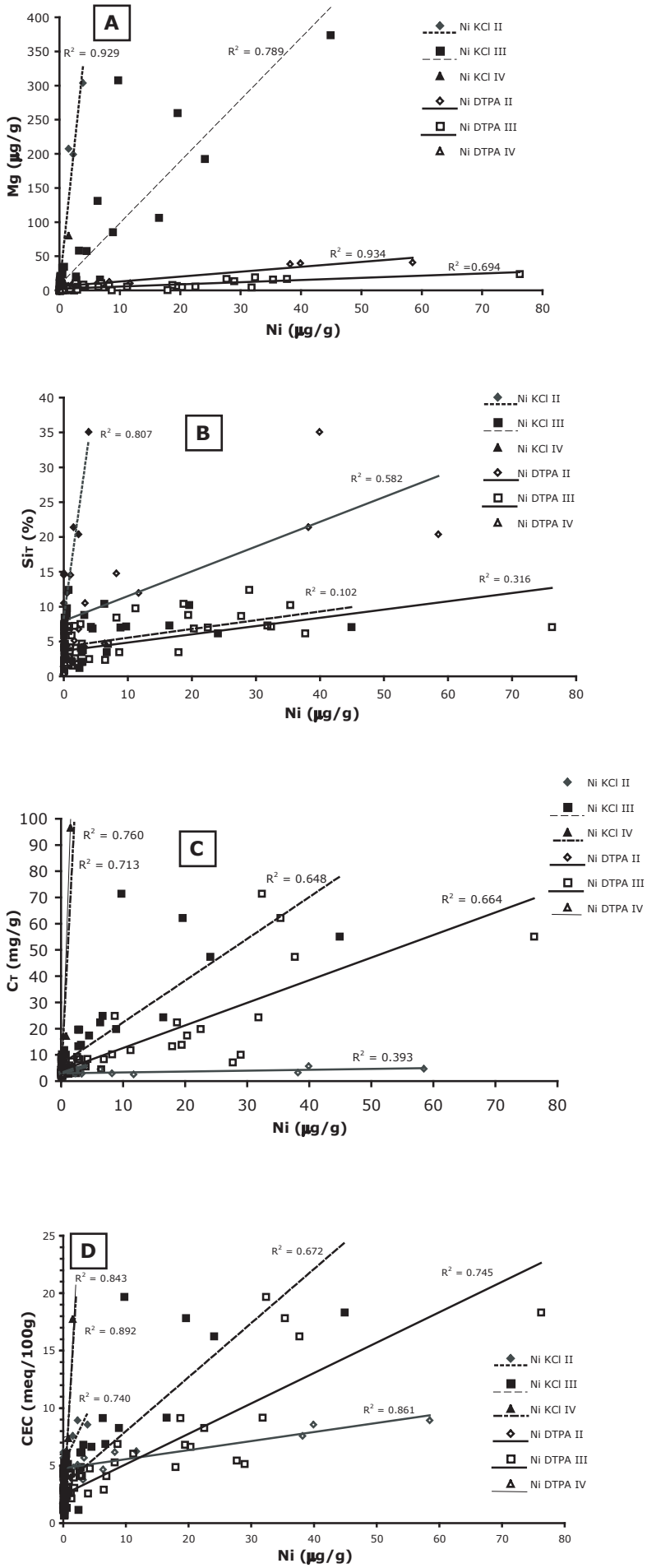


Figure 20. Plots of extracted Ni (Ni KCl and Ni DTPA) against various parameters (A)Ni vs Mg (Mg KCl and Mg DTPA). (B) Ni vs total Si (C) Ni vs total C. (D) Ni vs CEC.

Finally figure 20d gives a synthesis of these findings, with the two different controls exhibited on this diagram. Indeed, the CEC highlights both the high surface reactivity of the organic matter (facies III) and its potential to liberate associated metals and the secondary silicate mineral phases (facies II), with relatively high surface reactivity.

The mobility of metals and especially Ni is governed by two different processes highlighted in this study. It is independent of the total Ni concentration, but is related to the formation of highly reactive secondary silicate mineral phases in the coarse saprolite layer on the one hand and to the organic matter content of the topsoils one the other hand. This enables us to confirm the hypothesis of (Becquer et al., 1995b) on the mobility of metals in the New Caledonian oxisols and to explain the original source of the secondary silicate minerals. The absence of a coarse saprolite layer in the subsurface within pits T1 and T4 (Figures 17 and 19) has led to the absence of mobile elements within the organic soils of these pits. This suggests that there is biological cycling of the elements from the secondary silicate rich subsurface layers rich in the secondary silicate minerals to the topsoil horizons. The nickel located within the iron oxides does not take part in this cycle.

6. Conclusion and Perspectives

This multi-scale study on the geochemistry of a large nickel ore deposit of New Caledonia provides valuable information on the vertical and lateral mobility of metals in lateritic weathering mantle developed on ultramafic rocks. It shows that the mobility of metals and especially Ni is controlled by two interconnected factors. The first is a mineral factor coming from the nature of the neoformed silicate minerals within the coarse saprolite and brought to the surface along the steep slopes. The second is an organic matter factor brought into the topsoil through the biological cycling of these metals. These results provide useful information for the management of topsoils during the mining activity and for post mining rehabilitation. However to get a broader understanding of the cycling of metals in these specific tropical ecosystems and an insight on the mechanisms governing these processes future work should take into account various other parameters, e.g. the role of microbiology (both bacteria and fungi) in the cycling of these metals (Quantin et al., 2002b; Amir et Pineau, 2003b), more specifically the role of the vegetation cover, in particular the biodynamics of metal hyperaccumulating plants (Ni, Mn), which are abundant in New Caledonian ultramafic lateritic soils (Jaffré et al., 1976; Jaffré, 1980).

Acknowledgements

This research was supported by a grant from Falconbridge in the framework of the Koniambo Project, and by the 'Fonds Pacifique' research funds. The authors would like to thank Anicet Beauvais and Dominique Chardon for constructive reviews of early drafts, Alain Plenecassagne and the IRD US 122 staff, Daniel Borschnek, Jean-Claude Germanique (CEREGE) and Elvire Heidinger for lab and field assistance.

Transition

À l'échelle de la séquence topographique étudiée, nous avons montré qu'il existe une très bonne corrélation entre les horizons lithologiques et les ensembles géochimiques définis par les analyses chimiques totales. Trois ensembles lithologiquo - géochimiques se détachent le long de cette séquence et se relaient depuis le sommet vers le talweg. Sur le plateau, le sol organique repose sur un manteau d'altération puissant qui correspond à un pôle géochimique fer sur une profondeur de plusieurs dizaines de mètres. Sur les pentes, le manteau d'altération est tronqué et le sol organique repose directement sur les horizons de saprolite grossière enrichis en nickel, manganèse et cobalt principalement. Dans les fonds de vallée, le sol organique repose directement sur la roche-mère qui correspond à un pôle géochimique silicium et magnésium. La mobilité des métaux est contrôlée par deux facteurs différents marqués par la capacité d'échange cationique (i) un facteur minéral relié à la présence de phases silicatées secondaires issues de l'altération latéritique dans la saprolite grossière (ii) un facteur organique relié à la présence de complexes organométalliques dans les sols de surface. Ainsi sur ces trois groupes géochimiques différents trois profils de mobilité des métaux sont identifiés. Sur le plateau, l'absence de saprolite grossière en sub-surface résulte en une faible mobilité du nickel et des métaux associés. Sur les pentes, la présence de la saprolite grossière proche de la surface entraîne un recyclage biologique et une mobilité des métaux accrue dans les sols de surface. Dans les fonds de vallée, l'absence de saprolite grossière résulte en une faible mobilité des métaux dans les horizons de surface.

Bien que cette étude montre que les horizons non organiques, dominés par les oxy-hydroxydes de fer, ont des valeurs de mobilité des métaux très faibles, ce sont ces phases qui portent la majorité des métaux des manteaux d'altération latéritique : le nickel, l'aluminium et le chrome associés à la goethite majoritaire.

Ces résultats posent des interrogations sur la réactivité des oxy-hydroxydes de fer, les relations entre les différentes phases minéralogiques exprimées et les mécanismes d'incorporation et de mobilité des métaux des phases ferrifères porteuses dans différentes conditions expérimentales. Ce sont ces aspects que nous allons développer dans le prochain chapitre.

Chapitre 3 : Heating iron oxide rich soils increases the dissolution rate of metals

(In Press Clays and Clay Minerals)

Heating iron oxide rich soils increases the dissolution rate of metals

N. PERRIER [1, 2, 3], R. J. GILKES [4], F. COLIN [1]

[1] IRD UMR 161 and CEREGE UMR 6635, BP A5, 98848 Noumea, New Caledonia
[2] UNC, BP 4477, 98847 Noumea, New Caledonia
[3] Falconbridge, 9 Rue d'Austerlitz, BP MGA 8, 98802 Noumea, New Caledonia
[4] Soil Science and Plant Nutrition, School of Earth and Geographical Sciences, UWA, 35 Sterling Highway, Crawley, WA 6009, Australia

*Correspondance to:
Nicolas Perrier
IRD UMR 161 and CEREGE UMR 6635, BP A5, 98848 Noumea, New Caledonia.
Tel/Fax : (687) 26 07 69
E-mail: nicolas.perrier@noumea.ird.nc

1. Introduction

Iron oxides (the generic term used for oxides and oxyhydroxides of Fe) are major constituents of soils of the intertropical belt (Pedro, 1966; Herbillon et Nahon, 1988; Schwertmann et Taylor, 1989). The main iron oxide minerals are goethite (α–FeOOH) and hematite (α–Fe_2O_3), but minor amounts of pedogenic maghemite (γ–Fe_2O_3) also occur in some tropical and subtropical soils (Taylor et Schwertmann, 1974; Coventry et al., 1983; Schwertmann et Latham, 1986). Various pathways of hematite and maghemite formation have been proposed for both synthetic and natural conditions (Schwertmann et Cornell, 1991; Ruan et Gilkes, 1995). Maghemite may form during pedogenesis by either oxidation of magnetite inherited from parent rock, or conversion of other Fe-oxides during soil formation, there is also evidence for a microbial origin of magnetite and possibly maghemite (Rivers *et al.*, 2004). In goethite dominated soils, maghemite formation may be induced by a combination of heat to dehydroxylate goethite and organic matter to provide reducing conditions that generate Fe^{2+} ions that induce the formation of maghemite rather than hematite (Anand et Gilkes, 1987). Fitzpatrick (1985) and Schwertmann (1985) heated goethite in the presence of organic matter as a reductant to produce maghemite, which is consistent with the natural occurrence of maghemite in soils being the result of bush fires heating topsoil that is rich in organic matter. Recent observations by Anand and Gilkes (1987), Campbell *et al.* (1997) and Grogan *et al.* (2003) of the occurrence of maghemite in soils have come to the same conclusion. Dehydroxylation of goethite in oxidising conditions leads to the formation of hematite which exhibits structural disorder and retains minor amounts of structural OH in planes perpendicular to the goethite a axis (Schulze, 1984; Schulze et Schwertmann, 1984; Schulze et Schwertmann, 1987; Ruan et Gilkes, 1995).

Incorporation of metal ions within the structure of iron oxides may affect the unit cell size, particle size and structural order of these minerals, but the fate of these metals during dehydroxylation is not well understood. The literature on Al substitution in natural and synthetic goethite, hematite and maghemite is extensive (Schwertmann et al., 1979; Schwertmann, 1984; Gerth, 1990; Ruan et Gilkes, 1995), but metal substitution is less well documented for other cations such as Cr, V, Ni, Mn, Co that are commonly associated with iron oxides in soils (Lim-Nunez et Gilkes, 1985; Schwertmann et al., 1989; Schwertmann et Pfab, 1994; Trolard et al., 1995; Manceau et al., 2000; Singh et al., 2002). Due to the occurrence of mixtures of iron oxides and other minerals in most natural samples very few

studies have investigated the partitioning of metals in iron oxides in soils and especially the existence of multiple cation substitutions. Similarly the effects of heating on the location and solubility of metals in soils have received little attention. Soils in arid and seasonally climates frequently experience heating during natural or man made fires and on ancient landscapes soils may have experienced many episodes of heating (Andersen et Braithwaite, 1992).

New Caledonia is characterised by the presence of highly weathered oxisols formed by prolonged weathering of ultrabasic rocks under a seasonal tropical climate (Trescases, 1975), the soils and landscapes are ancient and have experienced frequent exposure to fire (Hope et Pask, 1998). Schwertmann and Latham (1986) showed that maghemite and hematite commonly occur together in New Caledonian soils and also considered that the quite low values of Al substitution in iron oxides may be due to the low Al content of the parent ultramafic rocks. However their study did not investigate the incorporation of other metals within the iron oxides in New Caledonian soils or discuss the impact of heating during bushfires on the mineralogy and chemistry of these soils.

This paper describes the properties of the iron oxides (goethite, hematite and maghemite) in soils of the Koniambo Massif located in the Northern Province of New Caledonia. Heating experiments with these soils coupled with results of an acid dissolution study support the proposal that maghemite and probably some hematite were formed by heating, and also provide an insight into changes in the solubility of isomorphously substituted metals due to heating.

2. Materials and Methods

Samples were obtained from the 0-20 cm horizon of ten soil profiles, within the Koniambo Massif and one from the Tiebaghi Massif. Samples A1, A2, A3 and E2 come from ancient soils on the summital surface of the Koniambo Massif (Chevillotte *et al.*, submitted), which is occupied by a dismantled ferricrete. The other soils are distributed along a transect from the summital plateau (900 m above sea level) to a thalweg (700 m). Soil samples B1, B2 and B3 come from a transect on a second surface which consists of a dismantled ferricrete (600 m), extending downslope to 300 m. Soil samples C1, C2 and C3 come from a third surface extending from an altitude of 300 m to the base of the Massif. Finally soil sample E1 is from the summital surface of the Tiebaghi Massif.

A field survey showed that the coarse fraction is more magnetic than the fine grained soil consequently the samples were sieved at 2 mm and the coarse fraction (representing 60 %

of the total soil on average) was kept for analysis. A hand magnet was used to separate the magnetic gravel fraction (M) from the non magnetic gravel fraction (NM) to concentrate the samples with maghemite (Taylor et Schwertmann, 1974). All sample were then ground until all the soil passed through an 80 µm mesh nylon sieve. In order to test the hypothesis of formation of maghemite by heating in bush fires, subsamples of the ground NM fraction were heated in a muffle furnace. Two subsamples were tested, one without any additive (fraction NMB), the other was mixed with 10 % weight pure cellulose (fraction NMC) representing the organic matter content of the soil. The furnace was heated gradually (30 min) to 600°C, left at that temperature for 1 hour, the samples were then left to cool gradually in the furnace which returned to room temperature over several hours. This heating regime resembles that occurring naturally in soil adjacent to burning deep litter or fallen wood.

Mineralogical analysis was carried out on all 4 groups of samples by X-ray diffraction (XRD) using a Philips vertical diffractometer with a diffracted beam monochromator and Cu Kα radiation. Sodium chloride was used as an internal standard for the measurement of peak position and to indicate instrumental XRD line broadening to enable calculation of crystal size from diffraction line width (Klug et Alexander, 1974). The mean crystallite dimension (MCD) of each iron oxide was determined from the Scherrer formula (Klug et Alexander, 1974) using the width at half height of XRD lines that were free of interference and values were calculated using XPAS software (Singh et Gilkes, 1992). For goethites MCD (110) and MCD (111) were calculated. For hematite MCD (110) and MCD (104) were measured and MCDc was calculated. For maghemite MCD (220) was calculated. This choice of reflection is due to many reflections being unavailable due to coincident reflections of the iron oxides. The hematite/goethite ratio was determined from the XRD peak intensity (peak height times peak width at half height) of the (110) line of hematite (multiplied by 1.43) and the (110) line of goethite. For samples containing hematite, goethite and maghemite peak overlaps necessitated use of the (012) line of hematite (multiplied by 3.33), the (110) line of goethite and the (220) line of maghemite (multiplied by 3.33). These normalising factors were determined from XRD data for standard minerals obtained using the same equipment. The Al substitution in goethite was derived from the c-dimension of the unit cell which was calculated using d(111) and d(110) values (Schulze, 1984; Novak et Colville, 1989). Aluminium substitution in hematite was derived from the relationship: Al (mole %) = 678 (0.5032- unit cell a dimension (nm)) (Singh *et al.*, 2000). The Al substitution in maghemite was obtained from the relationship of Schwertmann and Fechter (1984) ($a_0 = 8.343-2.22\cdot10^{-3}$ Al (mole %)).

Prior to heating all samples were analysed for total chemical composition, by X-ray fluorescence after alkaline fusion (in a mix of lithium tetra and meta-borate as flux) (Norrish et Hutton, 1969). The surface area of all samples was determined using a Micrometrics Gemini 2375 instrument with N_2 as the adsorbate. For the dissolution kinetics study 200 mg of each sample (M, NM, NMB and NMC) was shaken at 200 cpm in 200 mL of 1M HCl in a 500 mL plastic bottle in a controlled environment shaker at 40 ± 1°C. Successive 10 mL aliquots of the suspension were withdrawn after 1, 2, 5, 20, 45, 80, 165 and 330 hr using a plastic syringe, filtered through a 0.22 µm Millipore filter (according to the procedure of Singh, 1991) and analysed for Fe by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS; Perkin-Elmer, Analyst 300) and for other elements using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS, Perkin-Elmer, PE Elan 600). The total chemical composition of soil samples was determined using an aqua regia dissolution technique followed by analysis by AAS for Fe and by ICP-MS for other elements.

3. Results and Discussion

The results and discussion are in three parts, the first part focuses on the mineralogical and geochemical properties of the iron oxides in the unheated samples, the second part considers the heated samples and the third part examines acid dissolution congruency and kinetics.

3.1 Mineralogical and geochemical properties of iron oxides

XRD patterns show that the soil samples are essentially free of silicates, with only traces of lizardite and quartz present in some samples. The samples are predominantly assemblages of three iron oxides, with much goethite and hematite, together with minor maghemite in most magnetic samples. All non magnetic (NM) samples contain some goethite and some hematite (with one exception E2NM) while some magnetic (M) samples consist solely of hematite and maghemite (A1M, B2M).

For the M and NM samples, values of the mean crystal dimension (MCD) of goethite crystallites perpendicular to the (110) and (111) planes are about 24.0 nm and 22.0 nm respectively (Table 5). For hematite in NM samples values of the MCD (110) and MCD (104) are about 22.0 nm with only moderate variation (standard deviation of 2.5 nm). The small size of goethite and hematite crystals may be a consequence of substitution of Al for Fe in the

A		Goethite				Hematite				Maghemite			
Samples	magnetic gravel %	%	MCD (110) (nm)	MCD (111) (nm)	Al mole%	%	MCD (110) (nm)	MCD (104) (nm)	Al mole%	%	MCD (220) (nm)	Cell Size a (nm)	Al mole%
A1-E2 M	73-20	0-41	16.0-43.3	16.6-30.1	8-14	0-16	18.1-40.5	26.5-27.2	2-8	0-72	25.0-56.1	0.8310-0.8326	8-15
Mean (SD)	38 (16)	26 (22)	25.5 (9.2)	22.5 (4.5)	11 (3)	43 (20)	29.3 (15.8)	26.8 (0.5)	5 (4)	31 (16)	34.6 (11.2)	0.8 (0.0004)	11 (2)
A1-E2 NM		25-100	14.7-36.0	13.9-29.8	9-16	38-75	17.1-25.5	17.1-24.4	4-13				
Mean (SD)		51 (21)	22.3 (6.1)	21.2 (6.0)	12 (2)	49 (21)	22.5 (2.5)	21.6 (2.4)	7 (3)				

B	Hematite					Maghemite		
Samples	%New Hematite	%Total Hematite	MCD (110) (nm)	MCD (104) (nm)	Al mole %	%Maghemite	MCD (220) (nm)	Al mole %
A1-E2 NMBurn	25-100	100	16.7-21.6	10.5-21.8	5-16			
Mean (SD)	51 (21)	100 (0)	18.1 (1.7)	13.5 (3.5)	10 (4)			
A1-E2 NMC	20-67	47-100	13.1-26.1	10.3-21.1	6-14	0-53	20.9-55.2	6-16
Mean (SD)	35 (16)	70 (18)	19.7 (4.4)	14.2 (3.5)	10 (2)	30 (18)	33.1 (10.9)	13 (3)

Table 5. Mineralogic properties of the iron oxy-hydroxides of the (A) N and M samples and of the (B) NMB and NMC samples (All values are given as ranges min-max of the series) (N: non magnetic; M: magnetic; NMB: non magnetic burned; NMC: non magnetic burned with cellulose).

hematite structure (Schwertmann *et al.*, 1979). For most M samples overlapping hematite, goethite and maghemite reflections prevented the measurement of MCD for hematite. Values of MCD (220) of maghemite ranged from 25.0 to 56.1 nm with a mean size of 34.6 nm which is much larger than for maghemite in a burnt Queensland soil observed by Grogan *et al.* (2003).

There is no systematic relationship between the values of Al substitution in coexisting goethite and hematite which contrasts with systematic relationships reported by other workers (Schwertmann et Latham, 1986; Singh, 1991; Singh et Gilkes, 1991). This lack of systematic relationship for the present samples could be explained by the presence of other metals (particularly Ni and Cr) as well as Al substitution in the iron oxides in these soils (table 6). Multiple substitutions in iron oxides may result in the incorrect determination of Al substitution from the values of d-spacing which are sensitive to the substitutions of several elements (Gerth, 1990).

The chemical composition of M and NM samples is given in table 6. A statistical analysis enabled identification of affinities between elements and between samples. The principal component analysis (PCA) was performed on the standardised data set for seventeen variables (Si, Mg, Ca, Fe, Al, Ti, Mn, Ni, Co, Cr, V, Zn, P, LOI, Surface Area (S.A.)) for twenty-two samples (NM and M fractions). The PCA yields two independent factors explaining 83.4 % of the total variance. The first factor F1 contributing to 62.9 % of the total variance is positively associated with Fe, Cr, V and P, and negatively associated with Al, Mn, S.A., Zn, LOI, Co, Ni, Si, Mg and Ca (Figure 21a). Factor F2 contributes 20.5 % of the total variance, it is negatively associated with Al, Ti, Mn and P and positively associated with Ca and Mg. Thus two main metal poles exist, a pole of closely associated Ni, Co and Zn and a more diffuse Fe, Cr, and V pole. Aluminium is not closely associated with either metal pole whereas Si is close to the Ni pole. Figure 21b shows the projection of the samples on the factor score diagram. Except for the quite isolated sample B3NM, the other samples form a continuous population and there is mostly a quite close correspondence between the N and NM pairs of samples indicating that they share a common geochemistry irrespective of their mineralogical differences. This observation supports the proposal that the magnetic (M) samples were formed by heating of non-magnetic (NM) materials by bush fires.

Samples	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	MnO (%)	CaO (%)	MgO (%)	P_2O_5 (%)	Cr_2O_3 (%)	NiO (%)	LOI (%)	V (ppm)	Co (ppm)	Zn (ppm)
NM														
A1-E2	3.26-10.24	0.36-18.56	0.08-0.30	86.47-62.18	0.10-1.06	0.01-0.34	0.70-8.66	0.01-0.12	2.13-2.64	0.08-0.75	4.47-14.76	123-430	95-969	80-342
Mean	5.86	5.28	0.16	72.02	0.56	0.06	1.76	0.05	2.38	0.39	11.22	255	564	239
SD	2.00	6.35	0.07	10.54	0.30	0.10	2.33	0.04	0.19	0.23	2.84	89	300	94
M														
A1-E2	2.95-10.26	0.35-9.51	0.07-0.34	64.11-88.93	0.10-1.06	0.02-0.11	0.79-3.35	0.02-0.11	2.09-2.62	0.07-0.60	2.35-11.48	169-462	133-999	56-401
Mean	5.41	3.49	0.17	78.89	0.52	0.04	1.21	0.05	2.37	0.31	6.82	264	531	214
SD	2.73	3.59	0.08	8.82	0.37	0.03	0.74	0.03	0.20	0.21	2.91	91	318	121

Table 6: Chemical composition of the samples (All concentrations are given in ranges, min-max of the series).

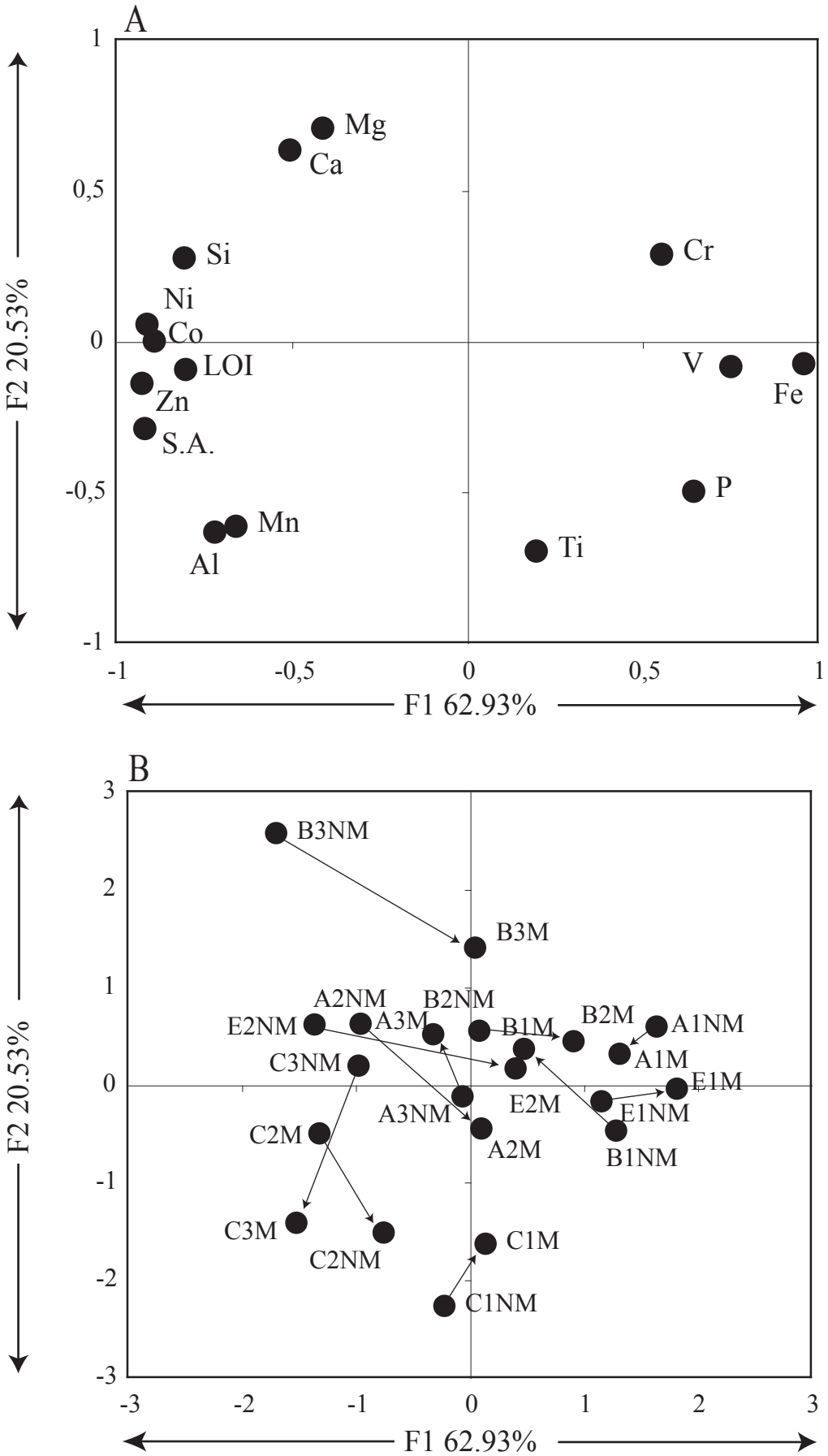


Figure 21. Results of factor analysis carried out on geochemical and mineralogical data for samples of the non magnetic (NM) and magnetic (M) fractions. LOI corresponds to Loss of Ignition, S.A. Surface Area, (A) Distribution of properties in the F1 vs F2 field. (B) Distribution of samples in the F1 vs F2 field showing linked pairs of N-NM samples.

3.2 Heating of Samples

In order to reproduce the hypothesised mineralogical and geochemical effects of bush fire on iron oxides in these soils, the NM samples containing no maghemite and which we assume have not been heated to the same extent as the M samples, were heated with and without organic matter (cellulose). The XRD patterns show distinctly different responses to the two treatments (figure 22). Without the presence of organic matter all the goethite was transformed into hematite. In the presence of organic matter, the goethite was transformed into both hematite and maghemite as previously reported by Ruan and Gilkes (1995) and Campbell *et al.* (1997) for synthetic iron oxides and Grogan *et al.* (2003) for naturally occurring iron oxides. The percentages of new hematite and maghemite formed from the initial goethite were determined by quantitative XRD (table 5B) and vary greatly between samples.

The MCD (110) value of hematite for heated samples ranges from 13.1 to 26.1 nm (mean 18.7 nm) which is smaller than for the unheated NM (mean 22.3 nm) and M (mean 25.5 nm) samples (table 5). Similarly the hematite MCD (104) value ranges from 10.1 to 21.8 nm (mean 13.9 nm) for heated samples, which is smaller than for the unheated samples NM (mean 21.2 nm) and M (22.5 nm). There is a strong linear negative relationship ($R^2 = 0.68$) between the logarithm of the percentage of new hematite formed and the logarithm of MCD (104) of hematite for the heated samples but no systematic relationship for MCD (110) ($R^2 = 0.09$) (figure 23). The relationship for MCD (104) indicates that hematite formed by dehydroxylation of goethite is of smaller size along the c axis than was the hematite in the original soils. The MCD for neoformed hematite alone could not be calculated for all samples due to the superposition of diffracted intensities from both neoformed and original hematite but the size of the neoformed hematite is likely to be about 10.0 nm as indicated by the value for E2NMB (10.1 nm) that contains only new hematite. The extrapolated value from the regression line (i.e. to 100 % new hematite) is about 9.3 nm which is consistent with this value. During the thermal transformation of goethite to hematite, water molecules are removed in strips running parallel to the c axis of goethite and some of the Fe and Al atoms are rearranged in the octahedral interstices (Francombe et Rooksby, 1959). This rearrangement creates voids parallel to the (100) plane of goethite which corresponds to the (001) plane of hematite (Rendon *et al.*, 1983; Watari *et al.*, 1983). The result of this process is the greater sensitivity of the a axis of goethite and hence the neoformed c axis of hematite, to the presence of excess structural OH (Watari et al., 1983; Schulze, 1984; Schulze et

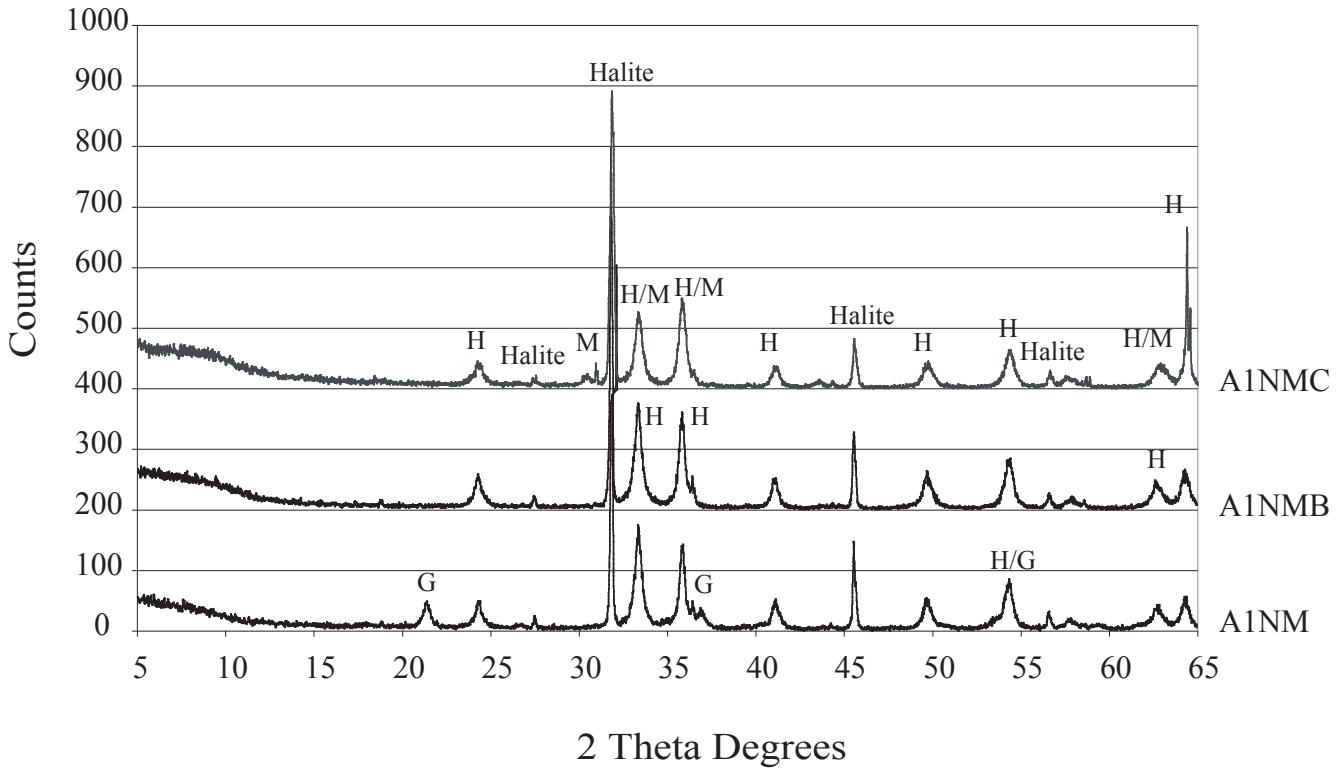


Figure 22. Comparison of XRD patterns of sample A1NM before and after heating with and without organic matter. G Goethite, H Hematite, M Maghemite.

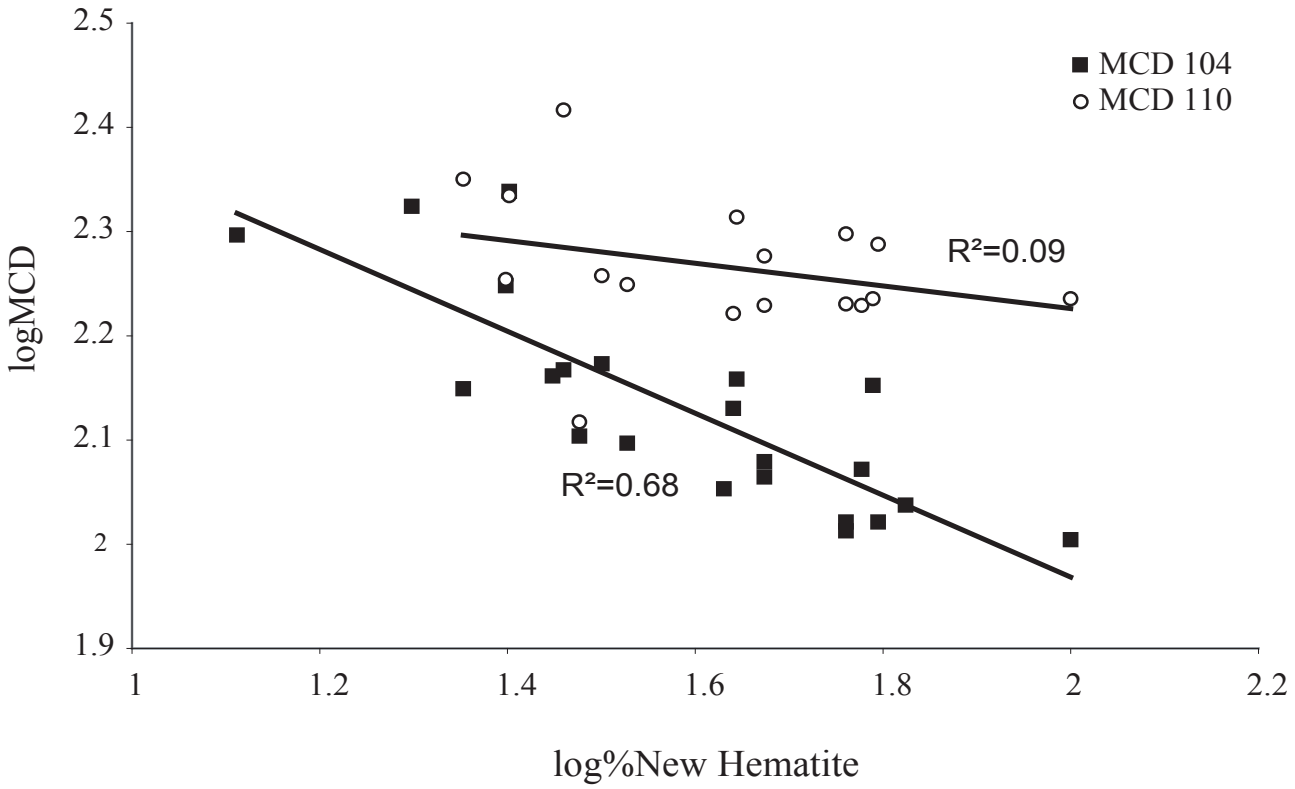


Figure 23. Relationship between the percentage of new hematite in the burnt sample and mean crystals dimension perpendicular to 110 and 104 planes of hematite.

Schwertmann, 1984). Hence MCD (104) values are likely to contract to a greater extent than the MCD (110) values of hematite.

Aluminium substitution for the neoformed hematite ranges from 5 to 16 mole % (mean 10 mole %) and is greater than for the unheated NM samples (mean 7 mole %). There is no relationship between Al substitution and MCD (either MCD (110) or MCD (104)), which may indicate that the measurement of Al substitution from XRD spacing is not appropriate when hematite contains residual structural OH and various metals (particularly Cr, Ni, Co) as is described below.

For the heated samples MCD (220) of maghemite ranges from 20.9 to 55.2 nm (mean 33.1 nm), which is similar to the values for the M fraction. However these values are mostly greater than for the precursor goethites (mean MCD (110) 22.3 nm), which could indicate that the goethite particles consisted of two or more coherently diffracting zones (Schulze et Schwertmann, 1984), which coalesce during dehydroxylation to form single maghemite crystals (Grogan *et al.*, 2003).

3.3 Dissolution Studies

3.3.1 Kinetics of iron dissolution

A dissolution kinetic study of the original and heated samples was undertaken with the dual objectives of determining (i) the congruency of dissolution of metals that may be mostly in the iron oxide crystals and (ii) how mineralogy and crystal morphology affect dissolution kinetics. Previous studies have shown that metal substitution and crystallinity affect the dissolution kinetics of iron oxides in strong acids (Schwertmann, 1984; Schwertmann et Latham, 1986; Ruan et Gilkes, 1995).

Dissolution curves commonly follow either the cube root law (Hixon et Crowell, 1931):

$$\sqrt[3]{W} = \sqrt[3]{Wo} - kt \quad (1)$$

where Wo and W are the initial weight and the weight of the sample after time t and k is the dissolution rate constant; or the modified Nernst equation (Kabai, 1973; Schwertmann et Latham, 1986):

$$\ln \ln \frac{C_o}{C_o - C} = \alpha \ln k + \alpha \ln t \quad (2)$$

where C and C_o are the amount of Fe dissolved at time t and the initial amount respectively, α is a constant that is a characteristic of the structure of the solid phase and k is the dissolution rate constant.

Dissolution of Fe from iron oxides follows more closely the modified Nernst equation (Kabai, 1973) (figure 24b, table 7) than the cube root law (figure 24a). Hence, the cube root law will not be discussed further in this publication.

The dissolution rate constant k for M samples is about twice that for NM samples and the two values are closely positively related (R^2 = 0.62) (figure 25a). The larger k values (approximately 2.6 fold) for the M samples relative to NM samples maybe due to the presence of maghemite which dissolves more rapidly than goethite and hematite (Xie et Dunlop, 1998). The $k.10^3$ values for the NMB and NMC samples are much greater (approximately 7.5 and 10.8 fold respectively as indicated in figure 25b, 25c) than for the NM fraction but there are no close systematic relationships between k values (R^2 = 0.34 and 0.07). According to Cornell and Giovanoli (1993) hematite dissolves 10 times faster than goethite (which is a major constituent of NM samples and is absent from the heated samples). According to Naono and Fujiwara (1980) and Ruan and Gilkes (1995) hematite formed by dehydroxylation of goethite exhibits high dissolution rates as these crystals contain voids and structural disorder. The specific surface area of the heated samples is higher than for the NM samples (mean values for NM 37, NMB 70 and NMC 41 m^2/g). The greater dissolution rates for the NMC relative to NMB samples are thus not a consequence of greater surface area and may result from the presence of maghemite which dissolves more rapidly than hematite as discussed above. Due to the complex assemblages of iron oxides in the different samples the combined influence of mineralogy, crystal size, morphology and surface area on dissolution kinetics is complex. Correlation coefficients for the relationships between the logarithm of the rate coefficient of the Nernst equation (Kabai, 1973) and logarithms of several properties of the NMB hematites are given in table 8. There are strong negative (inverse) relationships between k and both MCD (110) and MCD (104) indicating that small crystals dissolves at a faster rate (Schwertmann, 1984; Schwertmann, 1991; Ruan et Gilkes, 1995). However the four groups of samples do not conform to a common relationship. In particular some NMC samples exhibit much more rapid dissolution (high k) than would be predicted from their surface area but this different behaviour is not systematically related to the maghemite/hematite ratio, Al content or crystal size for these samples (table 5B). There is also a close positive relationship between k and the percentage of neoformed hematite, as discussed earlier the neoformed hematite

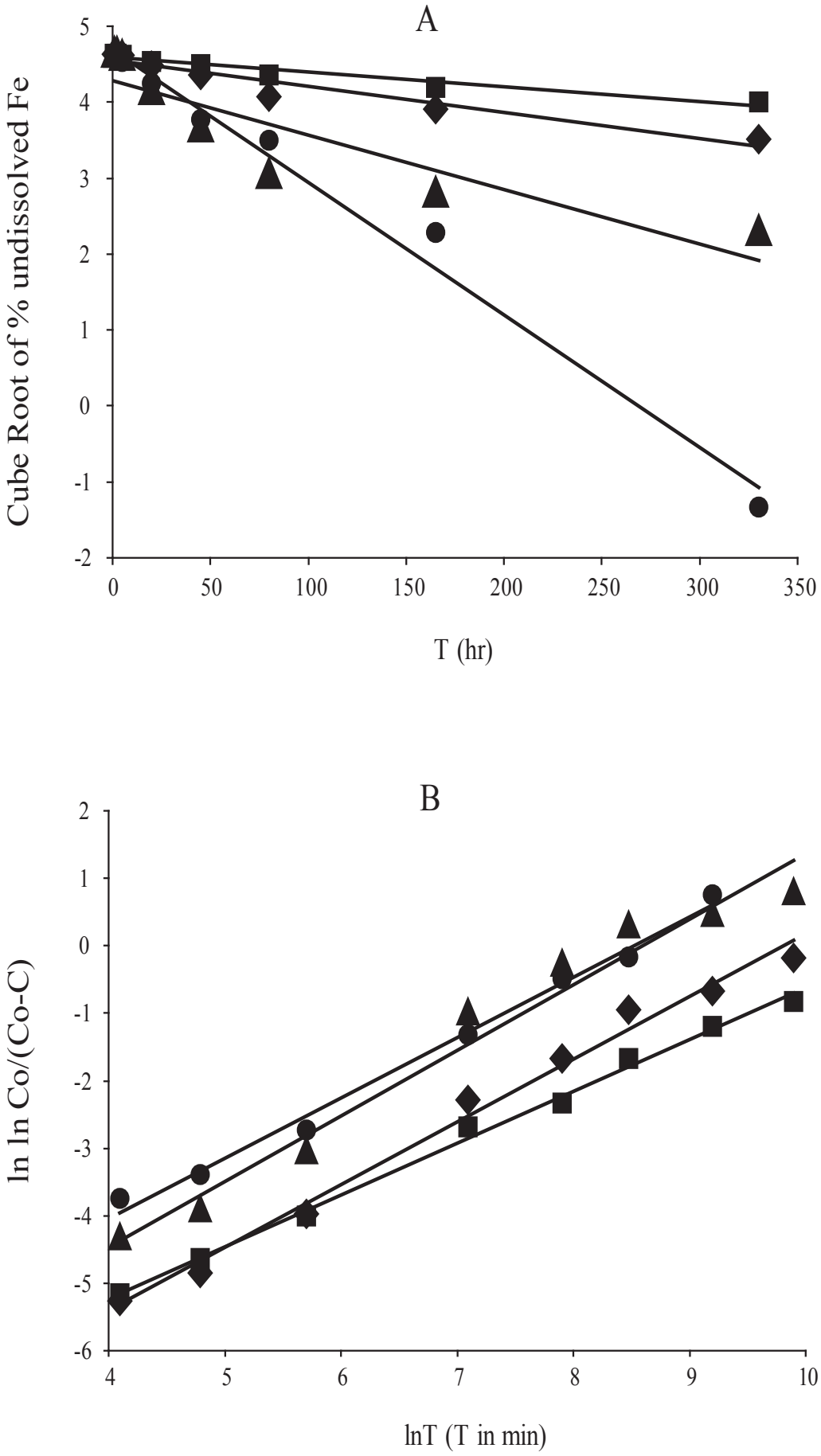


Figure 24. Dissolution curves for samples derived from sample E2 by magnetic separation (M full diamond, NM full square) and heating in the absence (NMB full triangle) and presence (NMC full circle) of organic matter. Plots are for the cube root law (A) and the Nernst equation (B).

Samples	Modified Nernst equation (Kabai, 1973)			Surface Area
	α	$k.10^3$ (min^{-1})	r^2	m^2/g
M				
A1-E2	0.898-1.068	0.0151-0.0681	0.967-0.992	8-57
Mean	0.958	0.036	0.984	30
SD	0.065	0.018	0.008	16
NM				
A1-E2	0.647-0.937	0.0018-0.0318	0.989-1.000	15-48
Mean	0.801	0.012	0.993	37
SD	0.090	0.009	0.004	10
NMB				
A1-E2	0.819-0.980	0.0153-0.1849	0.971-0.993	22-98
Mean	0.913	0.085	0.983	70
SD	0.048	0.046	0.007	22
NMC				
A1-E2	0.742-0.972	0.0402-0.2209	0.980-0.996	14-63
Mean	0.869	0.114	0.989	41
SD	0.070	0.069	0.005	16

Table 7: Dissolution rate constant (k) and R^2 for modified Nernst equation plots of dissolution kinetic data for four materials (M, NM, NMB, NMC) (All values are given in ranges, min-max of the series).

Properties of samples in fraction NMB	log(k)
log(%newHem)	**0,721**
log(S.A.)	**0,882**
log(MCD110)	**-0,648**
log(MCD104)	**-0,932**
log(Ni Intercept)	0,502
log(Al Intercept)	**0,833**
log(Cr Intercept)	0,391

Table 8. Correlation coefficients (R) for linear relationships between logk (Nernst equation) and log of various properties of NMB samples.

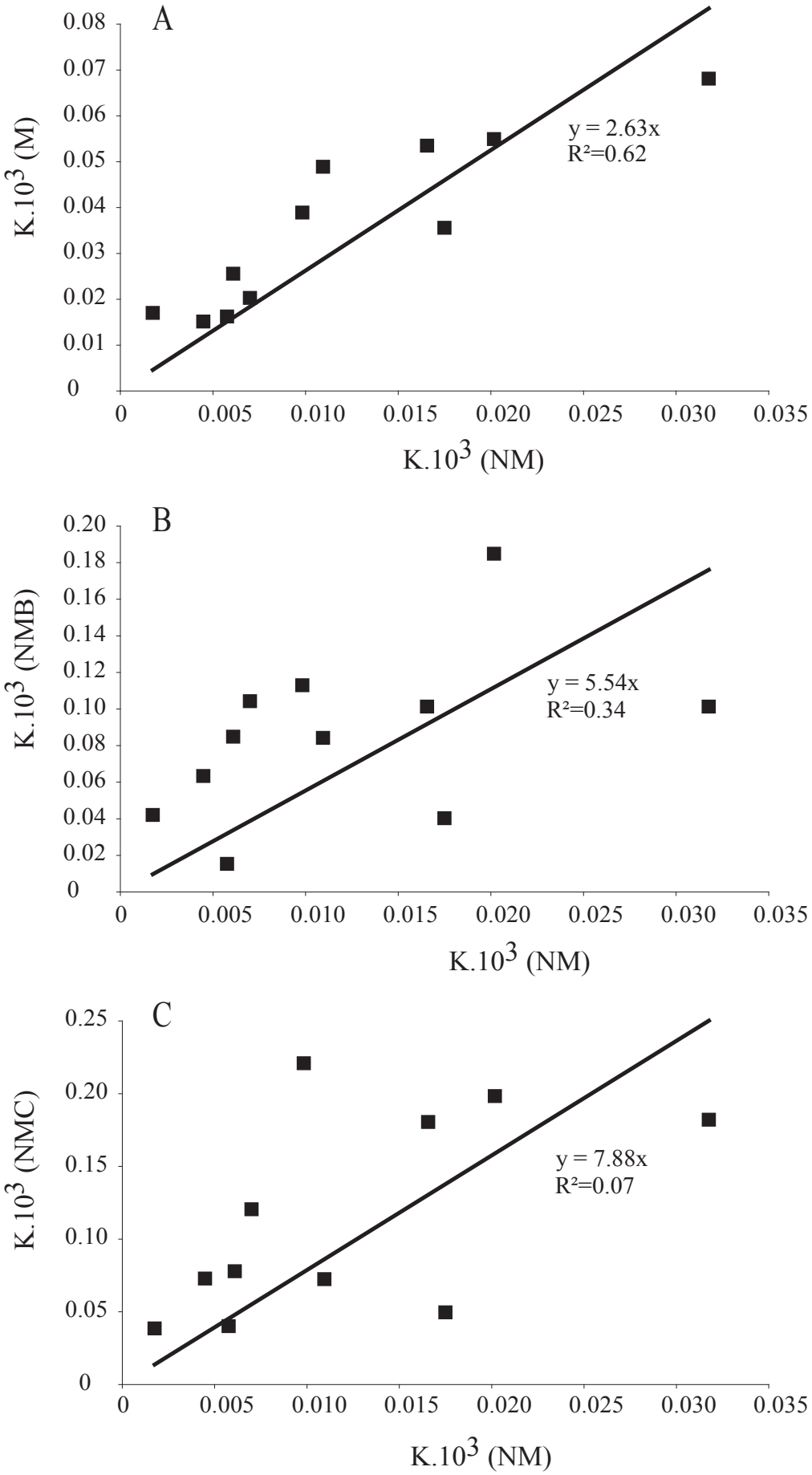


Figure 25. Relationship between values of dissolution rate constant (k) derived from the Nernst equation (A) for NM and M samples (B) for NM and NMB samples (C) for NM and NMC samples. Fitted lines are constrained to the function y = m.x as intercepts are not significantly different from zero.

which is a product of dehydroxylation of goethite contains many defects and is thus dissolves more rapidly.

3.3.2 Incorporation of metals within the iron oxides

Goethite and hematite may exhibit isomorphic substitution for Fe by several metals including Al, Cd, Mn, Co, Cr, Ni (Lim-Nunez et Gilkes, 1985; Schwertmann et al., 1989; Gerth, 1990). The analysis of the solution for Fe and other metals at intervals during the progressive dissolution of iron oxides has been used to provide information on the uniformity of incorporation of metals within crystals of magnetite, maghemite, goethite and hematite (Sidhu et al., 1981; Lim-Nunez et Gilkes, 1985; Xie et Dunlop, 1998). Plots of the percentage of dissolved metals versus percentage of dissolved Fe are linear of slope = 1 with a zero intercept on the ordinate if the metal is uniformly distributed through the iron oxide crystals (figure 26 (line i)). If the metal is present both in a discrete and readily soluble form as well as being a constituent of iron oxide crystals then a significant proportion of the total metal dissolves rapidly before much dissolution of Fe occurs (intercept greater than zero), followed by congruent dissolution (figure 26 (line ii)). The converse situation where little dissolution of a metal occurs until after a relatively high amount of Fe has dissolved followed by congruent dissolution indicates that a percentage of the metal is in a less soluble form than the iron oxide (negative intercept) (figure 26 (line iii)). Slopes and intercepts of plots of Ni, Al, Cr and Co dissolved versus Fe dissolved for all samples (M, NM, NMB, NMC) are summarised in table 5. Near congruent dissolution occurred for many samples for Ni, Al and Cr (0.75 <slope < 1.25). For Co slopes greater than 2 and large intercepts (up to 34.7%) indicate that Co may be at least partly present in a discrete mineral (figure 26 (line ii)). There is near congruency of dissolution between Mn and Co (i.e. slopes about one and intercepts are smaller (-22 % to 25 % Co)) indicating the presence of discrete manganese oxide in the samples, which were not detected by XRD. Manganese oxides commonly contain much of the Co present in these soils and their weak crystallinity and low abundance makes them difficult to detect by XRD (Llorca et Monchoux, 1991). For the non-heated samples the intercepts for Ni, Al and Cr are mainly close to 0 indicating a homogeneous distribution of these metals through the iron oxides (figure 6 (line i)). Samples B3, C2 and C3 which have intercepts for Ni and Al ranging from 4.37 to 8.77 % contain minor amounts of silicate minerals which may liberate these metals during the early stage of dissolution. For the heated samples the intercepts for Al and Ni increased indicating that a larger proportion of the metals was at or near the surface of the iron oxides (figure 6 (line ii)). The NMC samples which consist of mixtures of hematite and

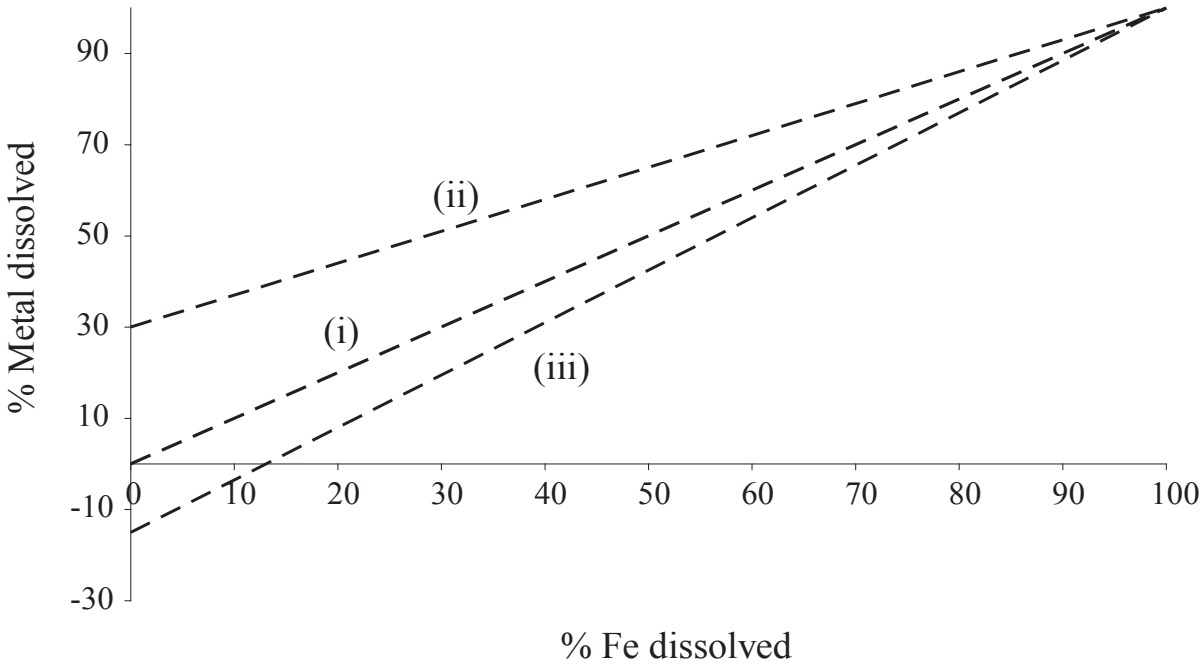


Figure 26. Dissolution of metal elements plotted against Fe for various time intervals (i) metal is uniformly distributed through the iron oxide crystals, (ii) metal is present both in a discrete and readily soluble form as well as being a constituent of iron oxide crystals, (iii) a percentage of the metal is in a less soluble form than the iron oxide crystals.

maghemite have larger intercepts for Ni and Al than do NMB samples which may indicate a Ni, Al-rich iron oxide surface or even the presence of a discrete phase (e.g. Ni, Al maghemite) that formed during dehydroxylation. For NMC samples, Cr has a negative intercept indicating that it may be concentrated towards the core of maghemite crystals (figure 26 (line iii)), which may have a greater affinity for Cr than does hematite (Sidhu et al., 1980). The relationships between the Ni, Al and Cr intercepts and k for NMB hematites are positive (table 9), possibly because the hematite structure is disrupted by diffusion of these metals towards the surface of crystals to create a more soluble surface layer.

Most of the variation in values of dissolution rate constant k for NMB hematites can be accurately predicted by including all seven measured properties in a multivariate equation:

$$\log k = 2.04 + 0.97X_1 - 2.46X_2 - 0.55X_3 + 0.59X_4 + 0.14X_5 + 0.22X_6 + 0.22X_7 \quad (R^2 = 0.97)$$

where X_1 = log (MCD104), X_2 = log (MCD110), X_3 = log (S.A.), X_4 = log (% new hematite), X_5 = log (Ni Intercept), X_6 = log (Al Intercept), X_7 = log (Cr Intercept).

A plot of the measured k versus the calculated k showed that there are no systematic deviations from this relationship.

4. Conclusions

Gravels in the topsoils of New Caledonian laterite profiles on ultramafic parent rocks are mostly assemblages of three iron oxides, goethite, hematite and maghemite. Formation of hematite and maghemite in these soils may be due to dehydroxylation of goethite by fire. Hematite may have formed from goethite through heating under oxidising conditions (without any organic matter) and maghemite by heating under reducing conditions (with organic matter). Acid dissolution results showed that at least three metals (Ni, Al and Cr) were substituted for Fe in the iron oxides and were distributed quite uniformly throughout the minerals whereas Mn and Co are probably present in a discrete phase. During the thermal conversion from goethite to hematite under oxidising conditions some of the Ni, Al and Cr in goethite appears to migrate towards the surface of the neoformed hematite. For samples heated under reducing conditions Cr does not migrate to the crystal surface and may remain uniformly incorporated in the maghemite iron oxide lattice.

Samples	Ni vs Fe		Al vs Fe		Cr vs Fe		Co vs Fe		Co vs Mn	
	Slope	Intercept	Slope	Intercept	Slope	Intercept	Slope	Intercept	Slope	Intercept
M										
A1-E2	0.92-1.75	-1.38-8.73	0.77-1.35	-1.07-8.76	1.03-1.17	-2.25--0.79	1.02-2.44	-0.62-34.76	0.96-1.32	-12.23-1.81
Mean	1.30	0.89	1.07	1.48	1.10	-1.44	1.58	8.31	1.15	-4.46
SD	0.28	3.29	0.18	2.94	0.05	0.55	0.46	10.48	0.14	4.63
NM										
A1-E2	0.74-1.66	-1.72-8.77	0.79-2.22	-0.93-7.13	0.83-1.26	-1.96--0.35	0.83-3.52	-1.04-28.71	0.64-1.19	-7.82-1.19
Mean	1.08	0.94	1.36	1.31	1.09	-0.78	1.64	8.37	0.93	-1.90
SD	0.32	3.50	0.42	2.43	0.15	0.51	0.88	9.49	0.19	3.09
NMB										
A1-E2	1.09-1.96	-0.01-15.86	0.76-1.80	-0.05-13.85	0.95-1.30	-1.93-18.46	1.14-2.24	1.28-39.62	0.73-1.58	0.98-25.00
Mean	1.36	6.38	1.28	7.81	1.08	12.93	1.50	15.68	1.05	6.18
SD	0.31	5.73	0.30	4.48	0.13	6.43	0.36	14.38	0.23	7.19
NMC										
A1-E2	0.78-1.24	6.45-33.25	0.79-1.44	2.80-30.30	0.78-1.09	-4.21--0.59	0.51-1.70	10.32-83.27	0.87-1.48	-22.47-15.76
Mean	0.97	19.91	1.02	13.15	0.96	-2.38	1.10	35.70	1.12	-5.31
SD	0.17	8.14	0.17	8.51	0.09	0.98	0.36	25.20	0.17	12.29

Table 9: Slope (%Metal / %Fe) and intercept (% Initial content) of dissolution congruency plots for Ni, Al, Cr, Co vs Fe and Co vs Mn for the original and heated samples (All values are given in ranges, min-max of the series).

We propose that bush fires, may cause some Ni, Al and Cr metals in goethite to migrate to the surface of hematite and maghemite crystals, becoming exposed to soil solution and thus being more available to biota. Frequent repetition of bushfires on ancient land surfaces could therefore substantially alter the availability of these metals to plants.

The result of this research may also be significant to mineral processing, as dehydroxylation of goethitic lateritic Ni may accelerate the dissolution of Ni in hydrometallurgical Ni refineries.

Transition

Au moins trois métaux (Ni, Cr, Al) sont substitués au fer dans le réseau cristallin de la goethite de façon homogène. La déshydroxylation de la goethite, potentiellement induite par les feux de brousse, entraîne la formation d'hématite et de maghémite (seulement si un réductant est présent). Dans ces deux minéraux néoformés, les trois métaux (Ni, Cr et Al) sont également distribués de façon homogène dans les réseaux cristallins par substitution au fer. Toutefois durant les transformations minéralogiques goethite - hématite et goethite - maghémite, la goethite perd les groupements hydroxyle (OH) ce qui entraîne l'expulsion des métaux substitués parallèlement à son axe cristallographique "a" qui se retrouvent à la surface. Ainsi les maghémites et hématites néoformées présentent un enrichissement relatif de ces métaux en surface rendant ces derniers plus disponibles et donc potentiellement plus mobiles pour le réseau hydrique et la flore et mycoflore environnante.

Ces résultats ont des répercussions directes sur les cycles biogéochimiques de transfert de la matière dans les horizons de surface et leurs interfaces avec le vivant. Par ailleurs, concernant le traitement des minerais, ces résultats permettent d'envisager une étape préalable lors du traitement hydrométallurgique permettant par chauffage de rendre plus disponible une partie des métaux et ainsi diminuer la force et la quantité d'acide utilisé pour la mise en solution des métaux.

Dans ces deux chapitres, nous avons montré qu'il existait une mobilité différentielle des métaux, depuis le paysage jusqu'au minéral, contrôlée par des facteurs différents aux cinétiques également différentes. Vis-à-vis de ces sols non seulement métallifères mais possédant des disponibilités particulières en métaux, la flore terrestre néo-calédonienne a développé des stratégies et des techniques d'adaptation variées sur une période de plusieurs dizaines de millions d'années. Ainsi ce pays regroupe une quarantaine de plantes hyperaccumulatrices de métaux. Le prochain chapitre aborde la localisation et la spéciation du nickel dans trois plantes hyperaccumulatrices de Nouvelle-Calédonie.

Chapitre 4 : Spéciation des métaux dans les plantes hyperaccumulatrices de nickel

Ce chapitre propose deux parties; la première fait l'objet d'une publication dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Perrier et al., 2004) sur l'hyperaccumulatrice *Sebertia acuminata* et la seconde étend l'analyse de la spéciation chez deux autres plantes hyperaccumulatrices de Ni *Phyllanthus favieri* et *Geissois pruinosa* en utilisant les mêmes techniques d'analyses.

1. Nickel Speciation in *Sebertia acuminata*, a plant growing on a lateritic soil of New Caledonia

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
C. R. Geoscience 336 (2004) 567–577
COMPTES RENDUS GEOSCIENCE

Surface Geosciences (Pedology)

Nickel speciation in *Sebertia acuminata*, a plant growing on a lateritic soil of New Caledonia

Nicolas Perrier [a,b], Fabrice Colin [a,b,*], Tanguy Jaffré [a], Jean-Paul Ambrosi [a,b], Jérôme Rose [b], Jean-Yves Bottero [b]

[a] *IRD Nouméa, BP A5, 98848 Nouméa, New Caledonia*
[b] *CEREGE, BP 80, 13545 Aix-en-Provence cedex 02, France*

Received 29 April 2003; accepted 9 December 2003

Presented by Georges Pédro

Abstract

Nickel speciation in a nickel hyperaccumulating plant (*Sebertia acuminata*) and its associated soil of southern New Caledonia was studied using various analytical methods. The soil is formed of iron oxides (goethite, hematite), which contain almost all the nickel. The available nickel is probably linked to the organic matter in the litter. *Sebertia acuminata*, acts as a nickel pump, and concentrates the metal in its leaves. It partitions nickel and silica; nickel is concentrated in the cells (probably in the vacuoles) as organometallic complexes, whereas silica forms the framework of the cells, and the phytolithes. A thorough study of these plants seems essential in order to define the soil–plant relations, and to propose appropriate ways for ecological restoration. ***To cite this article: N. Perrier et al., C. R. Geoscience 336 (2004).***
© 2004 Académie des sciences. Published by Elsevier SAS. All rights reserved.

Résumé

La spéciation du nickel dans *Sebertia acuminata*, plante des sols latéritiques de Nouvelle-Calédonie. Nous étudions par des méthodes analytiques complémentaires la spéciation du nickel dans une plante hyper-accumulatrice, *Sebertia acuminata* et son sol ferrallitique associé. La majorité du nickel est associée aux oxydes de fer (gœthite, hématite) dans le sol. Le nickel disponible est probablement lié à la matière organique dans la litière. *Sebertia acuminata* est un fort extracteur de nickel, et concentre le métal dans ses feuilles. La plante fixe de manière différentielle le nickel et la silice : le nickel est concentré dans les cellules probablement dans les vacuoles, sous forme de complexes organométalliques, tandis que la silice constitue le squelette cellulaire et les phytolithes. Des études approfondies de ces plantes endémiques semblent primordiales pour une plus grande compréhension des problèmes liés à la restauration écologique. ***Pour citer cet article : N. Perrier et al., C. R. Geoscience 336 (2004).***
© 2004 Académie des sciences. Published by Elsevier SAS. All rights reserved.

Keywords: nickel; nickel hyperaccumulating plants; lateritic soils; bioavailibility; New Caledonia

Mots-clés : nickel ; plante hyper-accumulatrice de nickel ; sol latéritique ; biodisponibilité ; Nouvelle-Calédonie

* Corresponding author.
E-mail addresses: nicolas.perrier@noumea.ird.nc (N. Perrier), colinf@noumea.ird.nc (F. Colin).

1631-0713/$ – see front matter © 2004 Académie des sciences. Published by Elsevier SAS. All rights reserved.
doi:10.1016/j.crte.2003.12.014

Version française abrégée

1. Introduction

L'altération latéritique des formations ultrabasiques de la Nouvelle-Calédonie a engendré au cours des 30 derniers millions d'années une accumulation de nickel au sein des manteaux d'altération. La Nouvelle-Calédonie est ainsi l'un des plus gros producteurs de nickel au monde. Depuis 1950 et la mise en place de nouvelles techniques mécaniques d'extraction du minerai, l'impact sur l'environnement a potentiellement augmenté parallèlement à la production.

De nombreuses études ont été réalisées sur les roches ultrabasiques à travers le monde quant à la genèse et à la géologie des différents gisements et sur le fonctionnement géochimique de l'altération de ces systèmes [5,6,10,17,19,20,24]. En revanche, très peu d'études se sont intéressées aux perturbations anthropiques de la végétation et, par ailleurs, aux interfaces sol/plante. Bien que la toxicité des sols ultrabasiques néo-calédoniens ait été démontrée pour des plantes cultivées non endémiques [1,2,12], des études sur les relations entre les caractéristiques physico-chimiques des sols et les plantes endémiques sont rares.

La Nouvelle-Calédonie fait partie des « points chauds » de biodiversité décrits par Myers et al. [16], c'est-à-dire des lieux présentant une forte concentration d'espèces endémiques avec de fortes pertes d'habitat. La flore actuelle représente seulement 28 % de la flore primaire. Cette flore calédonienne est formée de plus de 3300 espèces, dont 75 % sont endémiques au territoire [7]. Il existe une quarantaine d'espèces hyper-accumulatrices de nickel dans la flore calédonienne, recensées en grande majorité par Jaffré [6]. Le terme *hyper-accumulatrice*, utilisé pour la première fois par Brooks et al. [4], désigne des plantes qui présentent des teneurs en nickel supérieures à 1000 $mg\,kg^{-1}$ de matière sèche (0,1 %) dans leurs feuilles. Ces plantes intègrent le nickel dans leur métabolisme en utilisant divers complexes organométalliques [11,21], mais ni la distribution, ni la spéciation, ni le rôle intrinsèque du nickel n'est réellement connu.

L'objectif de notre étude est de préciser la distribution du nickel au sein d'une plante hyper-accumulatrice d'un sol nickélifère de Nouvelle-Calédonie et de mieux définir le cycle biogéochimique du nickel, en particulier les transferts du sol vers la plante. Nous exposons ici nos premiers résultats.

2. Site d'étude et méthodes analytiques

Le site d'étude est situé dans le Parc territorial de la rivière Bleue, au nord–est de Nouméa (Fig. 1), le socle sous-jacent est de nature harzburgitique et la végétation est une forêt primaire [7,24]. Le sol, peu induré, de couleur brune, contient des débris organiques divers et présente une texture rappelant celle d'une saprolite fine. Nous avons choisi d'étudier *Sebertia acuminata*, une Sapotacée, car cette plante possède une grande capacité de fixation du nickel : les teneurs atteignent 14 530 $mg\,kg^{-1}$ ($\pm$ 667 $mg\,kg^{-1}$) de matière sèche [7]. Les feuilles de *Sebertia acuminata* ont été échantillonnées, ainsi que le sol de la rhizosphère associé (0–20 cm de profondeur).

Pour étudier la spéciation du nickel dans le sol, quatre techniques ont été employées. Une séparation granulométrique par dispersion à l'eau, puis sédimentation, a permis d'obtenir une fraction fine (< 2 µm) et une fraction grossière. La caractérisation minéralogique du sol brut et des fractions granulométriques a été réalisée par diffraction de rayons X – diffractomètre Philips MPD 3710 du Centre européen de recherche et d'enseignement de géosciences de l'environnement (Cerege) – et par microscopie électronique à balayage (MEB) (GEOL 6320 F à pointe à émission de champs), couplé à un spectromètre à énergie dispersive (EDS) (Tracor Norther, Centre de recherche sur les mécanismes de croissance cristalline, CRMC2) après métallisation au carbone. Onze éléments ont été dosés par spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP–AES), après fusion au métaborate de lithium au Cerege : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti et Ni. Les analyses chimiques ont été répétées trois fois sur le même échantillon. La disponibilité du nickel a été définie par extraction chimique séquentielle par deux extractants KCl 1 M (NiKCl) et DTPA 0,005 M + $CaCl_2$ 0,01 M (NiDTPA), selon la méthode de Lindsay et Norvell [13] modifiée par Bourdon et al. [3].

Pour étudier le nickel dans la plante *Sebertia acuminata*, quatre techniques ont également été utilisées. L'analyse chimique totale du nickel dans les feuilles de *Sebertia acuminata* a été réalisée par ICP–AES au Cerege, après dissolution à l'acide nitrique. Les

phytolithes ont été extraits par oxydation humide [9] et calcination. Leur observation ainsi que celle des caractéristiques foliaires de la plante ont été réalisées par MEB (Philips 715 équipé d'un Edax X' du Centre pluridisciplinaire de microscopie électronique (CP2M)). L'EDS a été utilisée pour les cartographies élémentaires (Si, Ni, S) dans les feuilles. L'étude de l'environnement atomique du nickel par EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*) au seuil k du nickel a été réalisée en mode fluorescence sur la ligne X23A2, NSLS (BNL, Upton, NY, par Jérôme Rose) ; les références utilisées ont été les suivantes : Ni-acétylacétonate (Ni-acac), Ni-phtalocyanine, NiO, $NiOH_2$, $NiFe_2O_4$ et NiS.

3. Résultats

3.1. Le nickel dans le sol

Les résultats de la séparation granulométrique donnent environ 1 % de fraction fine et 99 % de fraction grossière. Les spectres de diffraction de rayons X montrent une prédominance des oxy-hydroxydes de fer (gœthite et hématite), avec des quantités mineures en serpentine, willemséite (talc nickélifère) et quartz. La fraction grossière présente la même distribution minéralogique que le sol brut. La fraction fine est semblable, mais sans quartz. Les résultats de microscopie électronique (MEB) donnent les mêmes résultats, à savoir une prédominance des minéraux secondaires, avec quelques phases primaires minoritaires. Par ailleurs, les analyses ponctuelles EDS indiquent que le nickel est lié à la gœthite. Le Tableau 1 donne la composition chimique totale du sol. La concentration en Fe_2O_3 est la plus importante (41,02 %), tandis que SiO_2 et Al_2O_3 ont des valeurs du même ordre de grandeur (9,96 et 7,23 %, respectivement), supérieures à MgO et NiO (3,21 et 1,55 %, respectivement). Les autres éléments peuvent être considérés comme des traces. Les concentrations en nickel échangeable (NiKCl, 234 $mg\,kg^{-1}$) et extractible par DTPA (NiDTPA, 560 $mg\,kg^{-1}$) (Tableau 1), ce qui correspond au nickel disponible, sont beaucoup plus faibles que les teneurs en nickel total, soit 1,6 et 3,7 % respectivement.

3.2. Le nickel dans Sebertia acuminata

Le Tableau 1 donne les concentrations en nickel des feuilles de *Sebertia acuminata*. Cette concentration moyenne de 25 800 $mg\,kg^{-1}$ est supérieure à celle donnée par Jaffré [7,8], mais du même ordre de grandeur. La Fig. 2 montre des compositions élémentaires des feuilles de *Sebertia acuminata*. Ces images indiquent que la silice est située autour des cellules foliaires, alors que le nickel et le soufre se trouvent à l'intérieur des cellules. Cette cartographie montre aussi des accumulations spécifiques de silice dans les cellules (Fig. 2b). L'observation et l'analyse chimique ponctuelle (MEB couplé à EDS) indiquent clairement que ces particules sont des phytolithes (Fig. 3). Le spectre EXAFS de *Sebertia acuminata* est comparé à des spectres de composés de référence (Fig. 4). Il apparaît clairement que le spectre de *Sebertia acuminata* possède une amplitude et des oscillations très différentes de celles de $NiFe_2O_4$ et de Ni-phtalocyanine. Cela signifie que, s'il existe des structures nickélifères de ce type au sein des feuilles, elles restent très minoritaires et ne sont pas détectées par EXAFS. De même, les spectres de NiO et $Ni(OH)_2$ sont assez différents de celui de *Sebertia acuminata*, notamment dans le domaine 4,5–6,0 Å. Seuls les spectres de NiS et Ni-acac sont assez comparables à celui de *Sebertia acuminata*. La Fig. 5 présente la superposition des spectres de NiS, Ni-acac avec celui de *Sebertia acuminata*. Elle indique que l'amplitude des oscillations du spectre de NiS est plus faible que celle du spectre de *Sebertia acuminata*. Il semble ainsi que le spectre le plus proche de celui de *Sebertia acuminata* soit celui de Ni-acac.

4. Discussion

Le sol présent dans le Parc territorial de la rivière Bleue, formé principalement de minéraux supergènes (gœthite, hématite) est de type alluvial. Les concentrations chimiques des éléments sont semblables à celles trouvées dans les mêmes types de sols du Sud de la Grande Terre [10,24]. Par ailleurs, les résultats des analyses EDS indiquent que le nickel est majoritairement lié aux oxy-hydroxydes de fer. Les teneurs en nickel échangeable (NiKCl) et extractible par DTPA sont, en revanche, beaucoup plus faibles que les teneurs en nickel total, 1,6 et 3,7 %, respectivement. Le nickel lié aux oxy-hydroxydes de fer serait donc localisé dans les structures cristallines [23] et peu disponible pour les plantes. Le nickel assimilable par les plantes est donc probable-

ment localisé dans la litière (complexes organométalliques).

Sebertia acuminata est un puissant extracteur et accumulateur de nickel. Après absorption, elle fixe de manière différentielle le nickel et la silice, l'un à l'intérieur des cellules, probablement dans les vacuoles, l'autre comme constituant des parois et sous forme de phytolithes dans les cellules.

Les résultats EXAFS montrent que le spectre de référence le plus proche de celui de *Sebertia acuminata* est celui de Ni-acétylacétonate, où le nickel est entouré de six atomes d'oxygène à environ 2 Å et de six atomes de carbone à environ 3,2 Å. Il apparaît ainsi que le nickel pour *Sebertia acuminata* se trouve majoritairement dans un environnement atomique carboné assez proche de celui de Ni-acac. Il ne semble pas y avoir de précipitation d'oxyde ou d'hydroxyde de Ni. À l'échelle moléculaire, la structure de Ni-acac n'est pas très éloignée de celle du citrate de nickel, nos résultats corroborant ceux de Lee et al. [11] et Sagner et al. [22], qui mettent en évidence la présence de Ni-citrate dans le latex de cette plante. Le nickel dans les feuilles de *Sebertia acuminata* serait donc majoritairement sous forme de complexes organométalliques de type citrate.

5. Conclusion

Le nickel trouvé dans le sol du Parc territorial de la rivière Bleue est en majorité dans le réseau cristallin des gœthites. La fraction considérée comme disponible à la plante est relativement faible. Toutefois, elle est bien plus élevée que les teneurs moyennes des sols latéritiques. Cette fraction serait ainsi absorbée par les végétaux. *Sebertia acuminata* fixerait le nickel dans ses feuilles, où il serait localisé dans les vacuoles. En revanche, la silice se trouve dans les parois et sous forme de phytolithes. *Sebertia acuminata* répartirait et fixerait de manière différentielle Ni et Si. Ni serait préférentiellement sous forme organométallique, avec un environnement atomique et une structure moléculaire proche de celle du citrate de nickel. L'étude approfondie de ces plantes et des écosystèmes associés (relations sol/plantes/microorganismes) est incontournable dans les itinéraires de restauration écologique.

1. Introduction

In New Caledonia, as a result of the long-term lateritic weathering (30 Ma) of the ultramafic rocks, nickel has been concentrated in the thick regolith and in overlying soils. New Caledonia is thus one of the largest nickel producers in the world. Since 1865 and the discovery of the nickel ore by Jules Garnier, nickel has been extracted in open cast mines. At first, nickel was mined on a small scale, but since 1950 and the use of new mechanical extraction techniques, the production has increased considerably as well as the awareness of the environmental impacts of the nickel mines.

Numerous studies have been carried out on ultramafic rocks and their lateritic weathering mantles throughout the world, on the genesis and on the geology of the different ore bodies, and on the geochemistry of the weathering processes [5,6,10,17,19,20,24]. Very few studies have been devoted to the relation between the soil and the vegetation cover and more specifically to the plant–soil relationships. The toxicity of the New Caledonian ultramafic soils has been shown, however, in particular the impact of nickel on crops and on plants not adapted to these soils as well as the nickel availability in the soils [1,2,12], but there are no studies that look at the interactions between the soil's physical and chemical properties and endemic plants.

Furthermore, New Caledonia has been identified by Myers et al. [16] as a 'biodiversity hotspot', which means that very high concentrations of endemic plant species are undergoing exceptional loss of habitat, the extent of the current primary vegetation representing only 28% of the original one. The current flora is formed of more than 3300 species, of which 75% are endemic to the island [7]. Jaffré [7] has registered 40 of these endemic plants as nickel hyperaccumulators. The term 'nickel hyperaccumulators', first used by Brooks et al. [4], describes plants that can accumulate nickel at concentrations greater than 1000 $mg\,kg^{-1}$ dry weight (0.1%) in their leaves. These plants integrate this metal in their metabolism inhibiting its effect using various organic complexes, nickel (II) citrate complex with $Ni(H_2O)_6{}^{2+}$ as the major ionic component in various New Caledonian hyperaccumulators [11,22], but little is known about the distribution, the speciation or the intrinsic role of nickel. Furthermore,

recent studies have shown that the vegetation cover plays a major role in the chemical cycling of elements during global weathering processes [15].

The aim of this study is thus to document the distribution of nickel in the leaves of a nickel hyperaccumulator from New Caledonia and in the associated soil, in order to get a better understanding of the biogeochemical cycle of nickel from the soil to the plant. We report here our preliminary results.

2. Study site and field sampling

New Caledonia is a small island (500 km long and 50 km wide) located in the southwestern Pacific Ocean. Its tropical humid climate is governed by trade winds. The sampling was done in the southern part of the island in the 'Parc territorial de la rivière Bleue' (Fig. 1). This region receives 2000 to 3000 mm yr^{-1} rainfall, the mean temperature is about 22 °C with a 7 °C daily and seasonal variation [14].

The underlying bedrock is formed of hartzburgite, which is part of the southern peridotitic body [24]. The long-term lateritic weathering has led to the formation of a thick weathering mantle made up essentially of iron oxi-hydroxides. The soil sampled in this study is a dark brown coloured forest soil of alluvial origin underlying a thin litter. Only the top 20 cm were sampled. The soil is weakly indurated, of fine texture and looks like an earthy saprolite. The soil samples were oven-dried at 60 °C and sieved at 2 mm.

The vegetation is a tropical forest, in which four nickel hyperaccumulators were identified: *Hybanthus austro-caledonicus*, *Psychotria douarrei*, *Sebertia acuminata* and *Homalium kanaliense* [7]. We have chosen to study *Sebertia acuminata*, a Sapotaceae, because among these hyperaccumulators it is the species that is likely to accumulate the largest amount of nickel: dry weight concentrations of 14 500 mg kg^{-1} of nickel were measured by Jaffré [7,8] in its leaves. The leaves of the plant were sampled and washed with distilled water; half the sample was kept fresh, half was oven-dried at 60 °C.

3. Analytical method

3.1. Soil analysis

In order to determine the nickel speciation in the soil, four different techniques were used. A rough granulometric separation was done by water disper-

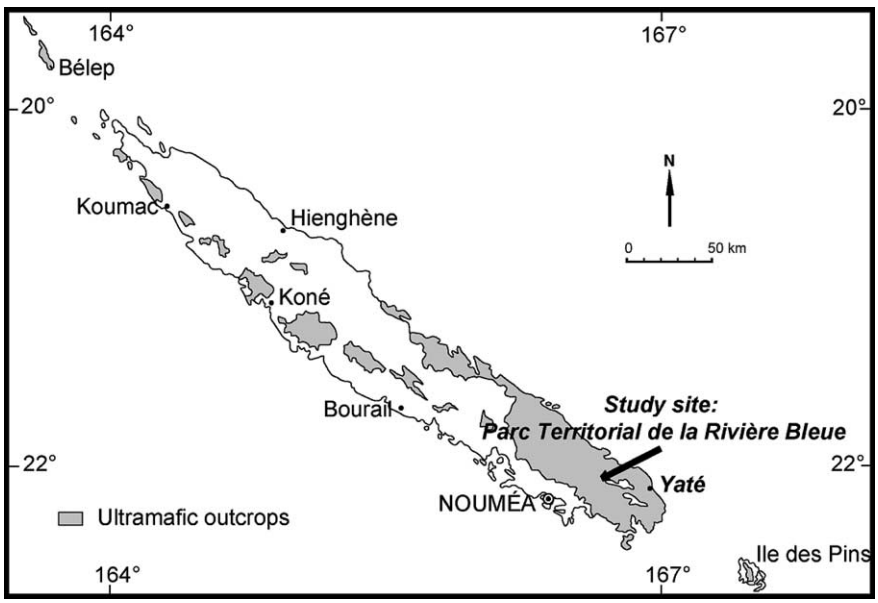


Fig. 1. Map of the ultramafic bodies in New Caledonia (in grey) and study site location.

Fig. 1. Carte de situation des massifs ultrabasiques (en gris) de Nouvelle-Calédonie et localisation du site d'étude.

sion and sedimentation in order to get a fine fraction (< 2 µm) and a coarse fraction. The mineralogy of the bulk soil and of each size fraction was established by X-ray diffraction (diffractometer Philips MPD 3710 of the CEREGE) and Scanning Electron Microscopy (SEM) (GEOL 6320F field-emission microscope equipped with an EDS) (Tracor Norther at the CRMC2 in Luminy) after carbon coating. Eleven elements were measured by ICP–AES after alkaline fusion (lithium metaborate) at the CEREGE: Al, Ca, Fe, K Mg, Mn, Na, P, Si, Ti, and Ni. The chemical analyses were replicated three times on the same sample. Finally, to study the nickel availability, two chemical extractants were used sequentially, KCl (NiKCl) and DTPA 0.005 M + $CaCl_2$ 0.01 M (NiDTPA) according to the Lindsay and Norvell method [13] modified by Bourdon et al. [3]. 2.5 g of soil are shaken for 1 h with 25 ml of a 1 M KCl solution, centrifuged 15 min at 2000 rpm and filtered; the residue is shaken for 1 h with a 0.005 M DTPA + 0.01 M $CaCl_2$ solution adjusted at pH 5.3, centrifuged 15 min at 2000 rpm and filtered. Both solutions were analysed for Ni using an ICP–AES at the CEREGE. The first extractant enables the measurement of the exchangeable cations at the soil pH [21] and the second is a chelating agent used to assess the availability of various metals to plants [13].

3.2. Plant analysis

Similarly to the soil samples, the distribution of nickel in the leaves was established using various techniques. The chemical analysis of nickel in the leaves of *Sebertia acuminata* was performed using the ICP–AES at the CEREGE after nitric-acid microwave dissolution. Phytolithes were extracted from the leaves using the incineration technique after preparation by 'wet oxidation' [8]. The observation of the foliar structure and phytolithes was done using a SEM (Philips 715 equipped with an EDS Edax X' at the CP2M) The EDS was used to set up elemental (Si, Ni, S) mapping of the leaves. Finally, the atomic environment of nickel was studied using the EXAFS technique: the plant samples were dried and crushed in order to get a homogenous powder, whereas Ni K edge EXAFS experiments were performed on the X23A2 beamline, NSLS (BNL, Upton, NY, USA). The reference materials used were, Ni acetylacetonate (Ni-acac), Ni phtalocyanine (Ni-phta), NiO, $NiOH_2$ $NiFe_2O_4$, and NiS.

4. Results

4.1. Nickel in the soil

The results of the granulometric separation show that approximately 1% is in the fine fraction (below 2 µm) and 99% in the coarse fraction. The X-ray diffraction patterns show that the soil is mainly made of goethite and hematite, with minor quantities of serpentine, willemseite (Ni-rich talc) and quartz. The same mineralogical distribution is observed in the bulk soil, the fine and the coarse fractions, with a lack of quartz in the fine fraction. The SEM gives the same results as the XRD, that is a dominance of goethite with some residual primary minerals. The EDS results show that nickel is linked to goethite.

Table 1 gives the chemical composition of the soil. The concentration of Fe_2O_3 is the largest (41.02%), SiO_2 and Al_2O_3 have comparable values (9.96 and 7.23%, respectively) larger than MgO and NiO (3.21 and 1.55%, respectively). The other elements can

Table 1
Chemical analysis of the soil, of the soil extracts and of the leaf of *Sebertia acuminata*

Tableau 1
Analyses chimiques du sol, des extraits de sol et de la feuille de *Sebertia acuminata*

Soil		
Total	Weight [%]	Error [%]
Fe_2O_3	41.02	0.31
SiO_2	9.96	0.23
Al_2O_3	7.23	0.24
MgO	3.21	0.29
NiO	**1.55**	0.94
MnO	0.87	0.31
CaO	0.35	0.29
P_2O_5	0.19	1.01
TiO_2	0.17	0.69
Na_2O	0.13	2.05
K_2O	0.06	0.21
Loss of ignition	35.25	
Total	99.99	
Extraction		Error [$mg\,kg^{-1}$]
NiKCl [$mg\,kg^{-1}$]	**234**	3
NiDTPA [$mg\,kg^{-1}$]	**560**	7
Plant		
	Ni [$mg\,kg^{-1}$]	Error [$mg\,kg^{-1}$]
Sebertia acuminata	**25 762**	808

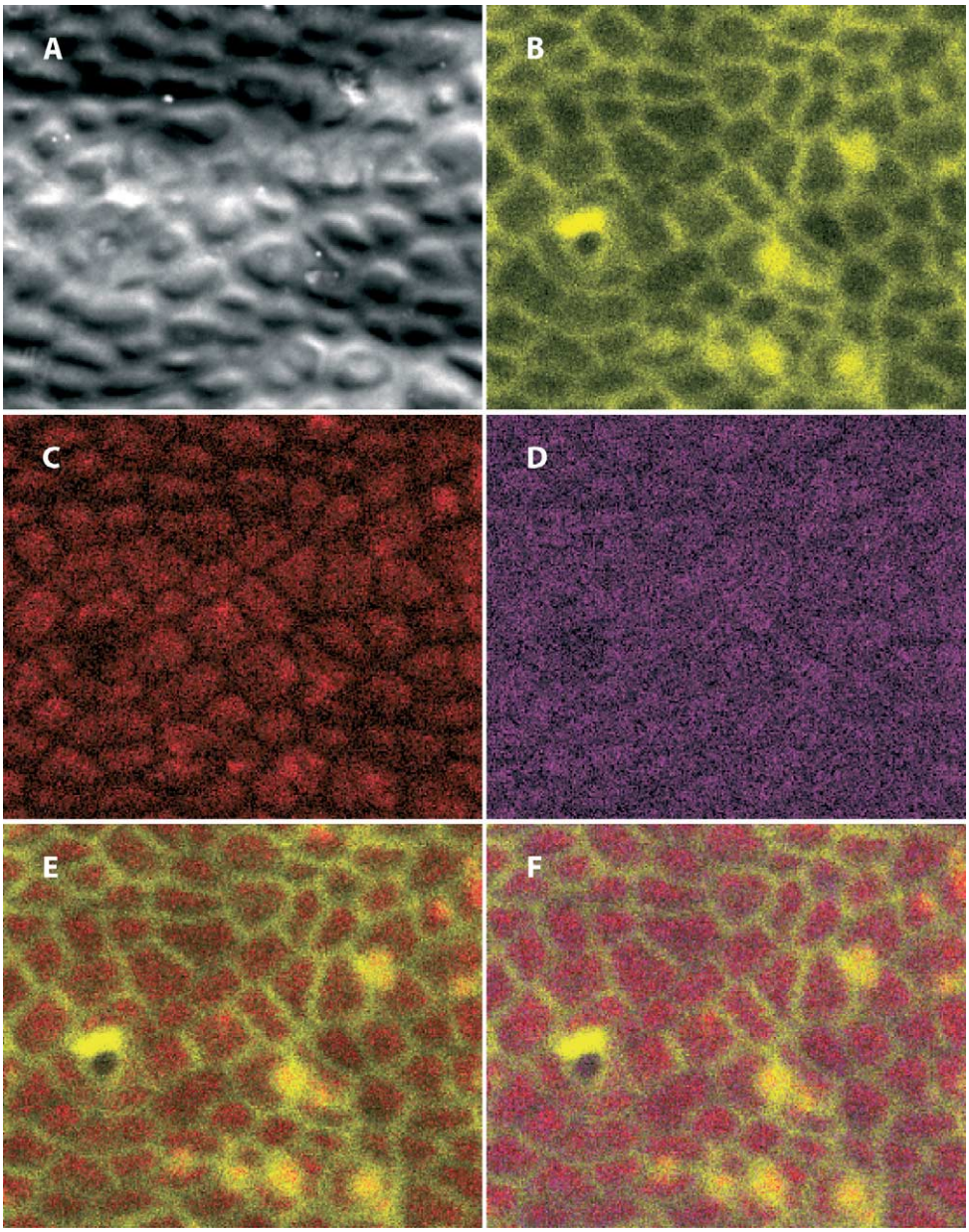


Fig. 2. 1-mm^2 SEM image of the leaf of *Sebertia acuminata* (A) and EDS element mapping of Si (B), Ni (C), S (D), Si and Ni overlap (E), Si, Ni and S overlap (F).

Fig. 2. Photographie MEB d'une surface de 1 mm^2 de la feuille de *Sebertia acuminata* (A) et cartographie élémentaire par EDS de Si (B), Ni (C), S (D), superposition Si Ni (E), superposition Si, Ni, S (F).

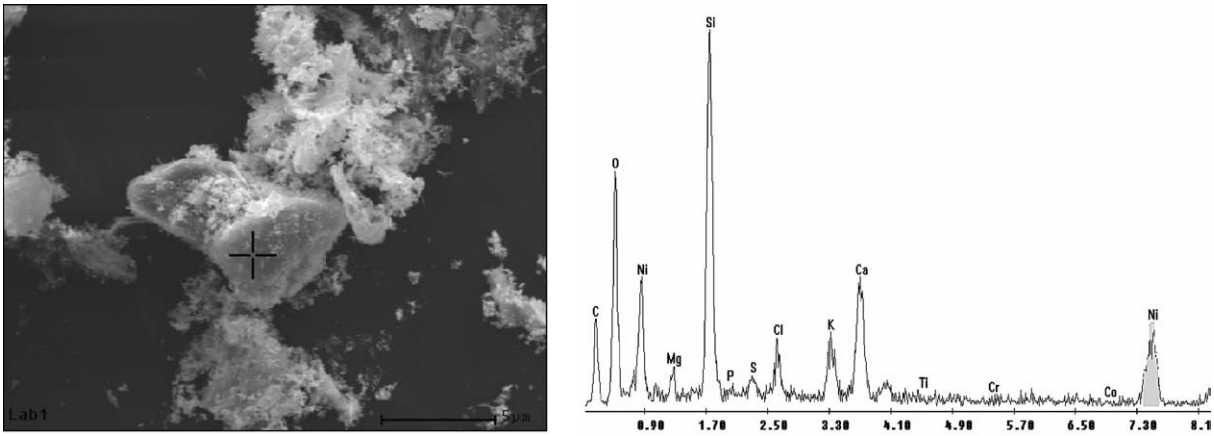


Fig. 3. SEM image of a phytolithe with the EDS pointer for the location of the chemical analysis and associated spectrum.

Fig. 3. Photographie MEB d'un phytolithe avec la localisation de l'analyse chimique par EDS et spectre associé.

be considered as trace elements. Concentrations of exchangeable nickel (NiKCl) and extractable nickel by DTPA (NiDTPA), of respectively 234 and 560 $mg\,kg^{-1}$, are very low compared to the total nickel concentration, 1.6 and 3.7%, respectively.

4.2. *Nickel in* Sebertia acuminata

The nickel concentration of the leaves of *Sebertia acuminata* are presented in Table 1. The average concentration of 25 800 $mg\,kg^{-1}$ is higher than the one observed by Jaffré [7,8], but of the same order of magnitude.

Fig. 2(a) shows a SEM image of a 1 mm^2 zone of the inferior part of a leaf of *Sebertia acuminata*. Figs. 2(b)–(d) represent respectively the Si, Ni and S maps of that area obtained by EDS. Figs. 2(e) and (f) are the overlaps of Ni/Si and Ni/Si/S element distributions. These images show that silica is distributed around the leaf cells, whereas nickel and sulphur are found in the cells. The micro-chemical mapping also shows specific accumulations of silica in the cells (Fig. 2(b)). A phytolithe extraction done on the leaves, followed by SEM observations (Fig. 3), shows the presence of phytolithe accumulation in the leaves of *Sebertia acuminata*. The EDS chemical analysis of the phytolithe (Fig. 3) indicates that it is mainly made of silica, confirming the results obtained by the mapping of the leaf.

The *Sebertia acuminata* EXAFS spectrum is compared to spectra of reference materials (Fig. 4). An

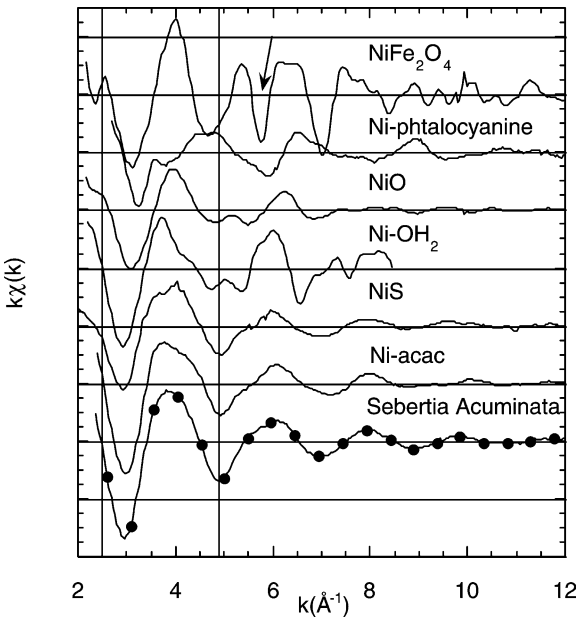


Fig. 4. EXAFS spectrum of *Sebertia acuminata* compared to spectra of reference materials.

Fig. 4. Spectre EXAFS de *Sebertia acuminata* comparé à des spectres de composés de référence.

EXAFS spectrum provides information on the atomic structure around the analysed atom. The amplitude and phase of the EXAFS oscillations are directly linked to the nature, distance and number of atoms present around the central atom. Thus the comparison of the *Sebertia acuminata* spectrum with those

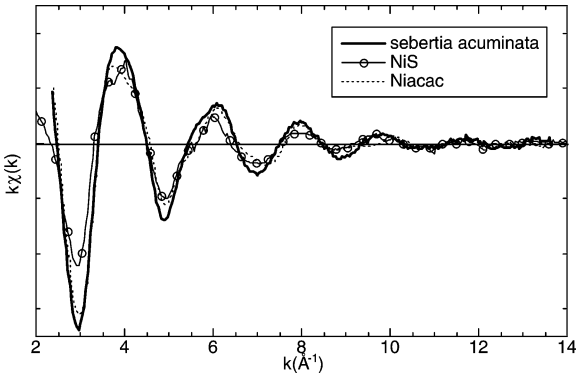


Fig. 5. Superposition of EXAFS spectra of Ni-acac, NiS with the spectrum of *Sebertia acuminata*.

Fig. 5. Superposition des spectres de Ni-acac, NiS avec celui de *Sebertia acuminata*.

of the reference materials allows a better understanding of the atomic environment of Ni in the leaves. The amplitude and phase of the oscillations of the *Sebertia acuminata* spectrum are very different from those of $NiFe_2O_4$ and Ni-phtalocyanine. Similarly, the NiO and $Ni(OH)_2$ spectra are different from the *Sebertia acuminata* spectrum, especially in the 4.5–6 Å area, only the NiS and Ni-acac spectra are comparable. Fig. 5 shows an overlap of the NiS, Ni-acac and *Sebertia acuminata* spectra. The magnitude of the oscillations of the NiS spectrum is weaker than those of the *Sebertia acuminata* spectrum. Thus, it seems that the Ni-acac spectrum is the most comparable to the spectrum of *Sebertia acuminata*.

5. Discussion

The soil of the Parc territorial de la rivière Bleue is mainly composed of a coarse granulometric fraction (2–2000 µm), the fine fraction (<2 µm) representing only 1% of the bulk soil. X-ray diffraction and EDS analysis reveal the presence of goethite as the major mineral constituent with hematite, also very abundant. Serpentine is present in very small quantities. The presence of secondary minerals in abundance indicates that the weathering gradient of the soil is high. This is emphasized by the absence of pyroxenes and olivine group minerals, which make up the underlying ultramafic bedrock that has been completely weathered.

The nickel concentration of the soil (1.55%) is close to results observed in similar soils of the southern ultramafic massif of New Caledonia [9,24]. The other results (Fe_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, and MgO concentrations) are in agreement with the mineralogy of the soil, iron being the most important element. The EDS analysis shows that nickel is present in relatively high concentration linked to the iron hydroxides (2–3%) and in very low concentrations associated to the serpentine minerals (less than 1%). These amounts are 27 times larger than the extractable by DTPA nickel concentration and 66 times larger than the exchangeable nickel concentration measured after a KCl extraction. The ignition loss, which provides a good estimation of the organic matter content, is relatively high. The nickel linked to the goethite of the soil is trapped in its crystalline structure [18,23] and is therefore not readily available to the plants.

Thus a major part of the nickel available to plants is probably linked to the organic matter as organometallic complexes located in the litter.

Sebertia acuminata has very high concentrations of nickel in its leaves (approximately 25 000 $mg\,kg^{-1}$).

The element maps in the leaves of *Sebertia acuminata* show a differential distribution of nickel and silica. Sulphur is located in the same area as nickel. A comparison of the leaf SEM image with the maps suggests that nickel and sulphur are located in the cells, whereas silica forms the framework of the cells. The presence of silica phytolithes (Ct opal) confirms the separation of nickel and silica within the cells. The plant appears to translocate these elements differentially, nickel in the cell vacuoles and silica either for the cell framework or as phytolithes.

The EXAFS analysis shows that the amplitude and phase of the oscillations of the *Sebertia acuminata* spectrum are very different from those of $NiFe_2O_4$ and Ni-phtalocyanine. This means that if these structures exist in the leaves, they are not sufficiently developed to be detected by EXAFS. Furthermore the results show that the Ni-acetylacetonate (Ni-acac) spectrum is the most comparable to the spectrum of *Sebertia acuminata*. In Ni-acac, Ni is surrounded by six oxygen atoms located at approximately 2 Å and six carbon atoms at approximately 3.2 Å. Thus nickel in the leaves of *Sebertia acuminata* is mainly in a carbon atomic environment similar to Ni-acac and nickel oxides or hydroxides are not present. Furthermore,

the atomic structure of Ni-acac at an EXAFS level is close to the structure of Ni-citrate already found in the latex of the plant by Lee et al. [11] and Sagner et al. [22], indicating that nickel in the leaves of *Sebertia acuminata* is probably present mainly as an organometallic complex.

6. Conclusions, perspectives

The soil of the 'Parc territorial de la rivière Bleue' is mainly formed of goethite and hematite, which contain significant amounts of nickel. However, most of this nickel is trapped in the network of goethite, and therefore not easily available to plants. The concentration of available nickel in the soil is relatively low compared to the total soil nickel content, but high compared to available nickel contents in other lateritic soils of the Tropical Belt. The nickel is probably located in the litter.

Sebertia acuminata is a nickel hyperaccumulator; it contains approximately 2.5% nickel in its leaves. The nickel located in the leaf cells is probably located in the vacuoles, whereas silica is part of the leaf framework and contributes to the formation of phytolithes. Nickel is present as organometallic complexes, probably with citrate as the main ligand.

This plant is able to absorb nickel at high content, inhibit its phytotoxic effect, translocate it towards its leaves and accumulate it in its cells. In order to define the pathways of ecological restoration of old mining sites, it is essential to study a larger number of hyperaccumulators in various environmental settings. The study of the speciation of nickel in the various mine soils with emphasis on the bioavailable fraction is essential, as is a greater understanding of the process of absorption and accumulation of nickel in these plants.

Acknowledgements

This paper is a contribution of the IRD UR 037 team, the authors are grateful to Olivier Grauby (CRMC2), Ahmed Charaï (CP2M) and Jean-Claude Germanique for technical advice and lab work, Anicet Beauvais, Dominique Chardon, Anne Perrier, Alain Perrier and Cécile Bourgois for corrections.

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 Ser. IIa 321 (1995) 585–592.

[2] T. Becquer, E. Bourdon, L. L'Huillier, Mobilité du nickel dans les sols ferrallitiques ferritiques du Sud de la Nouvelle-Calédonie, in: T. Jaffré, R.D. Reeves, T. Becquer (Eds.), Écologie des Milieux sur Roches Ultramafiques et sur Sols Métallifères, Documents Scientifiques et Techniques III 2, ORSTOM, Nouméa, 1997, pp. 57–63.

[3] E. Bourdon, T. Becquer, Étude préliminaire de l'organisation pédologique des sols ferrallitiques des massifs du Sud de la Grande Terre : zone de coulée de Lembi, Rapport de Convention Science de la Vie, Agropédologie ORSTOM Nouméa, 26 1992, 32 p.

[4] R.R. Brooks, J. Lee, R.D. Reeves, T. Jaffré, Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants, J. Geochem. Explor. 7 (1977) 49–57.

[5] F. Colin, D. Nahon, J.-J. Trescases, A.J. Melfi, Lateritic weathering of pyroxenites at Niquelandia, Goias, Brazil: the supergene behaviour of nickel, Econ. Geol. 85 (1991) 1010–1023.

[6] J.-P. Golightly, Nickeliferous laterite deposits, Econ. Geol. (75th Anniversary Volume) (1981) 710–735.

[7] T. Jaffré, Végétation des roches ultrabasiques en Nouvelle Calédonie, Travaux et Documents de l'ORSTOM, 124, 1980, 273 p.

[8] T. Jaffré, R.R. Brooks, J. Lee, R.D. Reeves, *Sebertia acuminata*: a hyperaccumulator of nickel from New Caledonia, Science 193 (1976) 579–580.

[9] E.F. Kelly, Methods for extracting opal phytoliths from soil and plant material, Internal Report Colorado State University, Department of Agronomy, Fort Collins, CO, 1991, 10 p.

[10] M. Latham, Altération et pédogenèse sur roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie, Études et Thèses ORSTOM, 1986, 331 p.

[11] J. Lee, R.D. Reeves, R.R. Brooks, T. Jaffré, Isolation and identification of a citrato-complex of nickel from nickel-accumulating plants, Phytochemistry 16 (1977) 1503–1505.

[12] L. L'Huillier, Biodisponibilité du nickel dans les sols ferrallitiques ferritiques de Nouvelle-Calédonie. Effets toxiques de Ni sur le développement et la physiologie du maïs, Thèses et Documents Microfiches, ORSTOM, 153, 1996, 250 p.

[13] W.L. Lindsay, W.A. Norvell, Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper, Soil Sci. Soc. Amer. J. 42 (1978) 421–428.

[14] S. McCoy, T. Jaffré, F. Rigault, J.E. Ash, Fire and succession in the ultramafic maquis of New Caledonia, J. Biogeogr. 26 (1999) 579–594.

[15] J.-D. Meunier, F. Colin, C. Alarcon, Biogenic silica storage in soils, Geology 27 (9) (1999) 835–838.

[16] N. Myers, R.A. Mittermeier, C.G. Mittermeier, G.A.B. da Fonseca, J. Kent, Biodiversity hotspots for conservation priorities, Nature 403 (2000) 853–858.

[17] D. Nahon, F. Colin, Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions, Amer. J. Sci. 282 (1982) 1232–1243.

[18] L.J. 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 Castaing, Cah. ORSTOM Sér. Pédol. 10 (1972) 389–410.
[19] A. Nicolas, Structures of Ophiolites and Dynamics of Oceanic Lithosphere, Kluwer Academic, Dordrecht, 1989.
[20] J.-P. Paris, Géologie de la Nouvelle-Calédonie. Un essai de synthèse, in: Mém. BRGM, vol. 113, 1981, p. 274.
[21] J. Rouiller, B. Guillet, S. Bruckert, Cations acides échangeables et acidités de surface : approche analytique et incidences pédogénétiques, Sci. Sol 2 (1980) 161–175.
[22] S. Sagner, R. Kneer, G. Wanner, J.-P. Cosson, B. Deus-Neumann, M.H. Zenk, Hyperaccumulation, complexation and distribution of nickel in *Sebertia acuminata*, Phytochemistry 47 (3) (1998) 339–347.
[23] U. Schwertmann, M. Latham, Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols, Geoderma 39 (1986) 105–123.
[24] J.-J. Trescases, L'évolution géologique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale. Formation des gisements nickélifères de Nouvelle Calédonie, in: Mém. ORSTOM, vol. 78, 1975, p. 259.

2. Spéciation du nickel dans les hyperaccumulatrices *Phyllanthus favieri* et *Geissois pruinosa*

2.1 Résultats

La méthodologie utilisée par Perrier et al. (2004) a été employée sur deux autres hyperaccumulatrices *Phyllanthus favieri* (Euphorbiaceae) et *Geissois pruinosa* (Cunoniaceae), récoltées respectivement dans la forêt humide à *Nothofagus* sur le Massif du Koniambo et dans un maquis arbustif sur les pentes du Mont Dore.

Les concentrations en nickel foliaire de *Phyllanthus favieri* sont de l'ordre de 21900 µg/g en poids sec foliaire. Pour *Geissois pruinosa*, les concentrations sont de l'ordre de 3500 µg/g Ni en poids sec. Ces concentrations sont supérieures au moins d'un facteur dix en comparaison avec les autres éléments métalliques dosés dans les feuilles de ces plantes (Mn, Co, Fe, Al, Cr).

La figure 27 (a, b et c) représente une photographie MEB de la partie inférieure des feuilles de *Phyllanthus favieri* et *Geissois pruinosa* ainsi que la distribution élémentaire (cartographie EDS) de Ni et Si dans la zone observée. La feuille de *Phyllanthus favieri* présente des parties recouvertes de la cuticule et d'autres parties où la cuticule a été retirée et les cellules de l'épiderme sont apparentes (figure 27a). Le nickel donne un signal très faible sur les parties de la feuille où la cuticule est présente alors que, lorsque la cuticule a été retirée, les plus fortes concentrations de nickel sont à l'intérieur des cellules de l'épiderme (figure 27b). Les parois cellulaires présentent des concentrations beaucoup plus faibles en nickel. En ce qui concerne le silicium aucun signal n'est observé sur toute la zone cartographiée (figure 27c). Le spectre multi-élémentaire (figure 28) permet d'avoir une quantification des différents éléments présents sur la zone cartographiée. Ainsi, à part les éléments organiques largement majoritaires 69,9 % en masse pour le carbone et 25.5 % pour l'oxygène, l'élément dominant est le nickel (1.49 %).

En ce qui concerne *Geissois pruinosa* bien que les concentrations totales de Ni dans les feuilles soient élevées, aucun signal élémentaire n'est détecté par l'analyse EDS des faces inférieures de feuilles.

La figure 29 présente les seuils normalisés de différentes références minérales et organométalliques, ainsi que les spectres XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure)

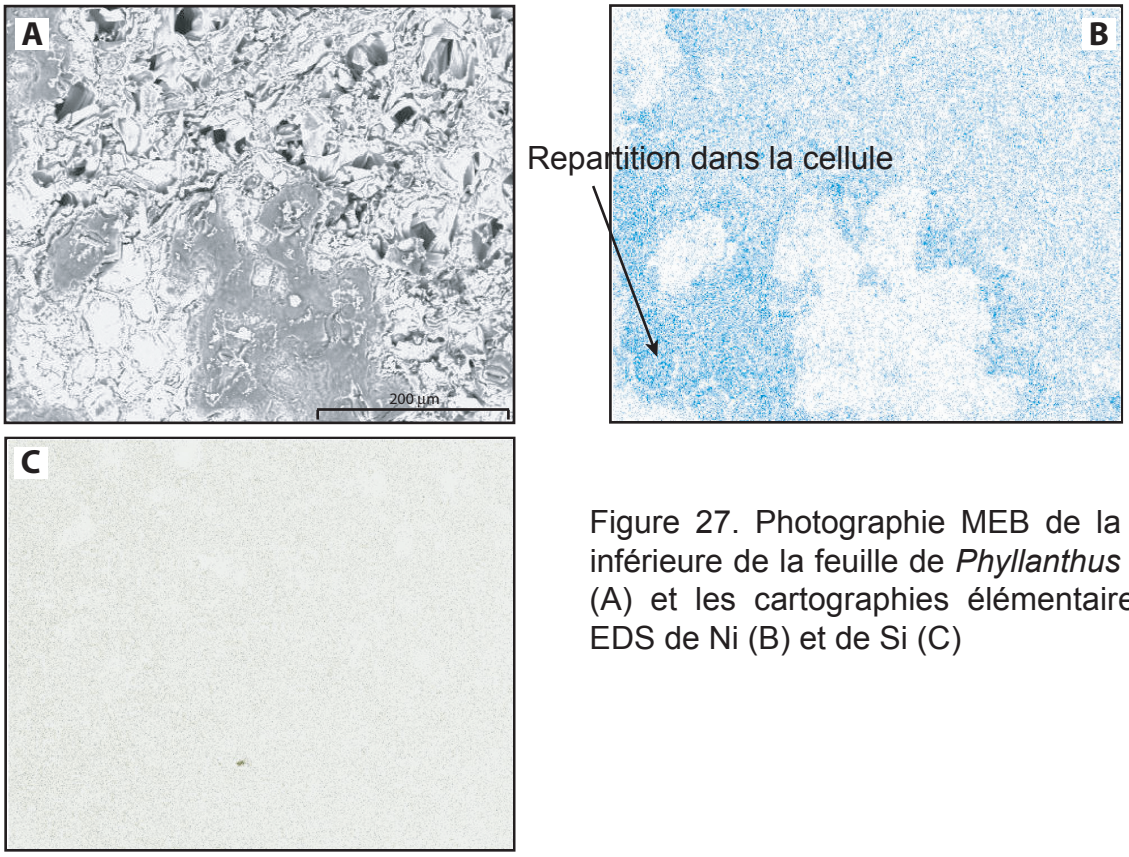
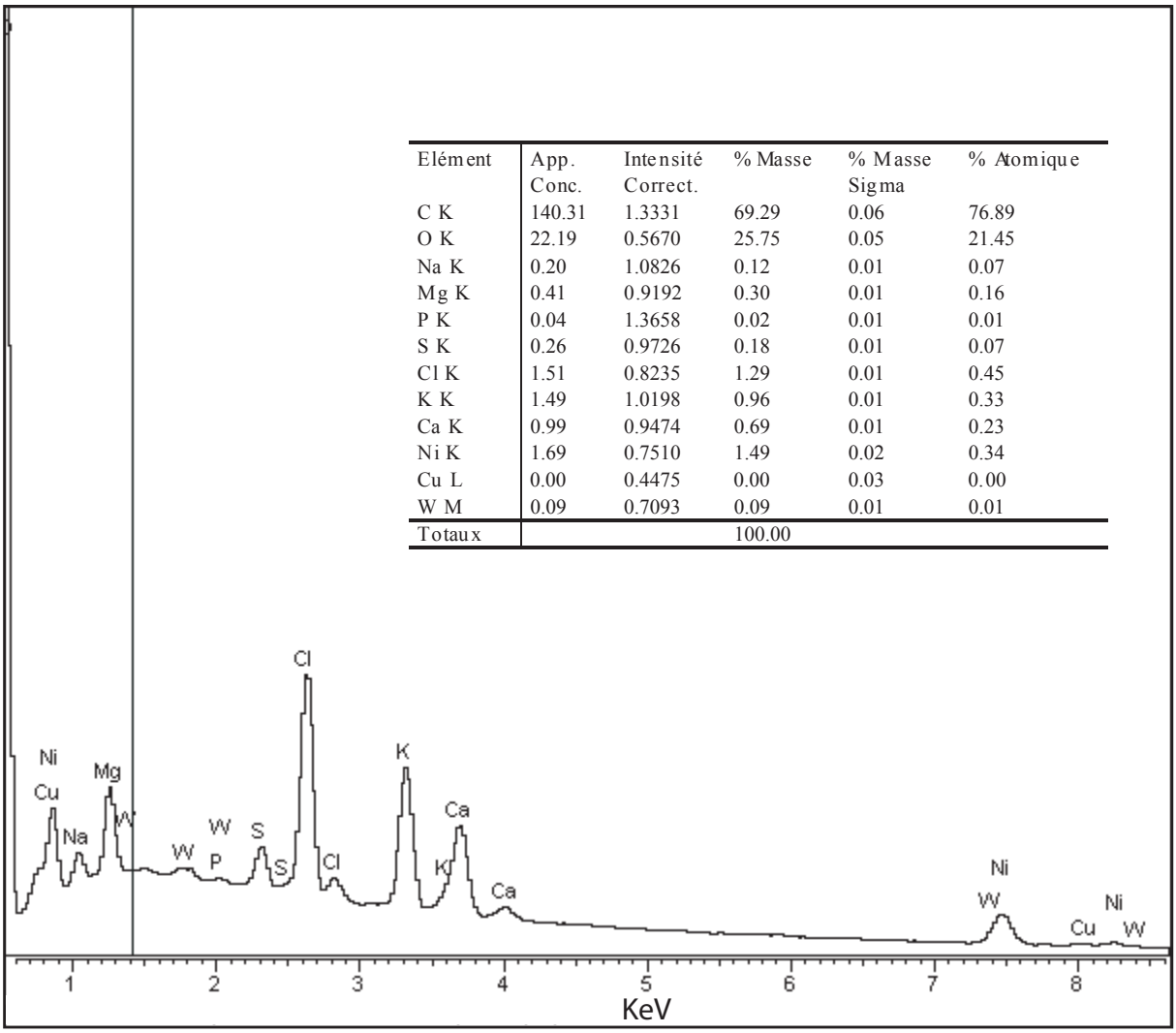


Figure 27. Photographie MEB de la partie inférieure de la feuille de *Phyllanthus favieri* (A) et les cartographies élémentaires par EDS de Ni (B) et de Si (C)



Elément	App. Conc.	Intensité Correct.	% Masse	% Masse Sigma	% Atomique
C K	140.31	1.3331	69.29	0.06	76.89
O K	22.19	0.5670	25.75	0.05	21.45
Na K	0.20	1.0826	0.12	0.01	0.07
Mg K	0.41	0.9192	0.30	0.01	0.16
P K	0.04	1.3658	0.02	0.01	0.01
S K	0.26	0.9726	0.18	0.01	0.07
Cl K	1.51	0.8235	1.29	0.01	0.45
K K	1.49	1.0198	0.96	0.01	0.33
Ca K	0.99	0.9474	0.69	0.01	0.23
Ni K	1.69	0.7510	1.49	0.02	0.34
Cu L	0.00	0.4475	0.00	0.03	0.00
W M	0.09	0.7093	0.09	0.01	0.01
Totaux			100.00		

Figure 28. Spectre multi élémentaire (EDX) de la région cartographiée (Fig. 1) et % atomique (tableau inséré)

de *Sebertia acuminata*, *Phyllanthus favieri* et *Geissois pruinosa*. Cette partie du spectre (XANES) est très sensible à la symétrie de la première sphère de coordination (atomes les plus proches) du nickel. Dans le cas présent, les différences observées (flèches figure 29) au niveau de la raie blanche peuvent être attribuées à des symétries octaédriques, tétraédriques ou pentaédriques. Le spectre de l'échantillon de NiS ne possède pas de raie blanche aussi intense que les autres échantillons (pentamère), de même pour la phtalocyanine-Ni pour laquelle Ni est lié à 4 azotes dans une symétrie planaire. Pour les échantillons smectite Ni, Ni-acétyacétonate (acac) et $Ni(OH)_2$, le nickel se trouve dans un site de symétrie octaédrique. Les spectres de ces échantillons présentent une raie blanche très intense. Les spectres des trois plantes sont semblables à ces trois références.

La partie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) (figure 30) représente un marqueur de la structure atomique autour du nickel. L'allure des spectres des trois plantes est très proche. Cela signifie que leur environnement est similaire. La forme des spectres est très proche de celle du Ni-acetyl-acetone (Ni-acac). Les spectres de l'oxyde de nickel ou de l'hydroxyde de nickel sont très éloignés, de même pour NiS. La transformée de Fourier (figure 31) appuie encore ces résultats. Après le premier pic qui est très intense, le signal est beaucoup plus faible comme pour Ni-acac.

2.2 Discussion

Les teneurs en Ni foliaire de *Phyllanthus favieri* sont du même ordre de grandeur que *Sebertia acuminata*, alors que les teneurs de Ni foliaires de *Geissois pruinosa* sont plus faibles d'un facteur 7. Ces teneurs plus faibles de *Geissois pruinosa* n'ont pas permis de dresser la carte de répartition du Ni dans les feuilles. Pour les hyperaccumulatrices de nickel *Stackhousia tryonii*, *Senecio anomalochrous* et *Hybanthus floribundus* de nombreuses études ont montré que le nickel était principalement stocké à l'intérieur des cellules épidermique de la feuille probablement séquestré dans les vacuoles et la parois cellulaire (Krämer et al., 2000; Mesjasz-Przybylowicz et al., 2001; Bhatia et al., 2004; Bidwell et al., 2004). Pour *Serbertia acuminata* nos résultats montrent une répartition semblable avec le nickel localisé dans les cellules de l'épiderme inférieur mais au niveau des parois cellulaires, le composant majoritaire serait le silicium (Perrier et al., 2004). Pour *Phyllanthus favieri* seul le nickel apparaît de façon déterminante dans les feuilles avec une répartition semblable, c'est à dire à l'intérieur des cellules de l'épiderme sous la cuticule. Nos cartographies ne permettant

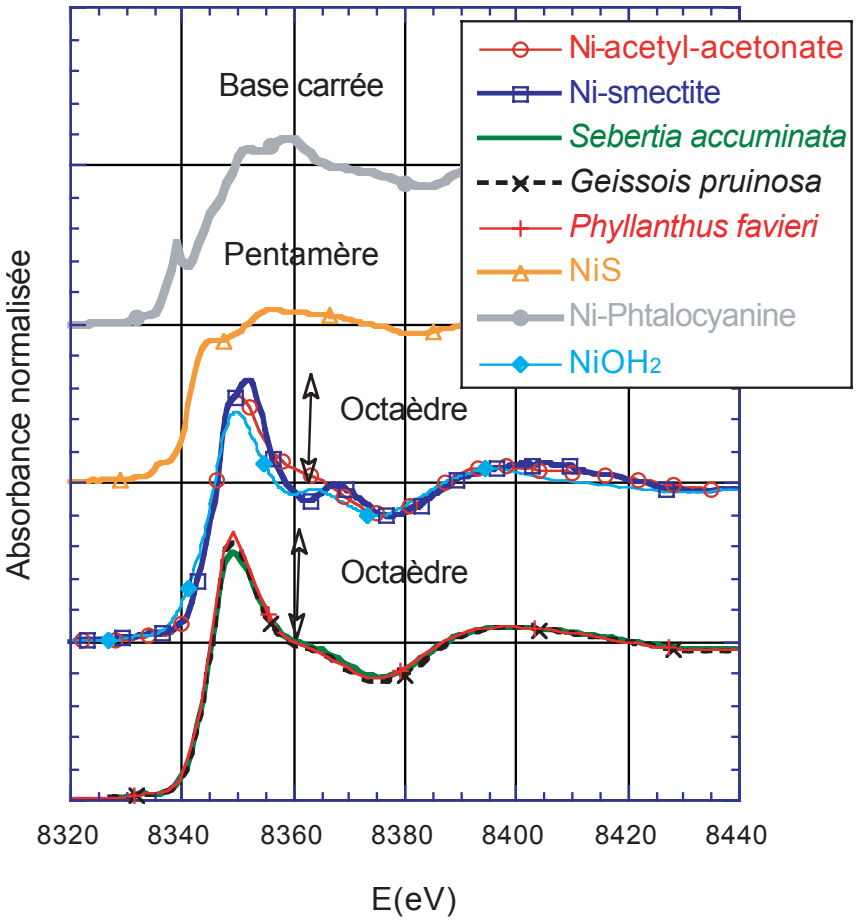


Figure 29. Spectres XANES des composés de référence et des trois plantes

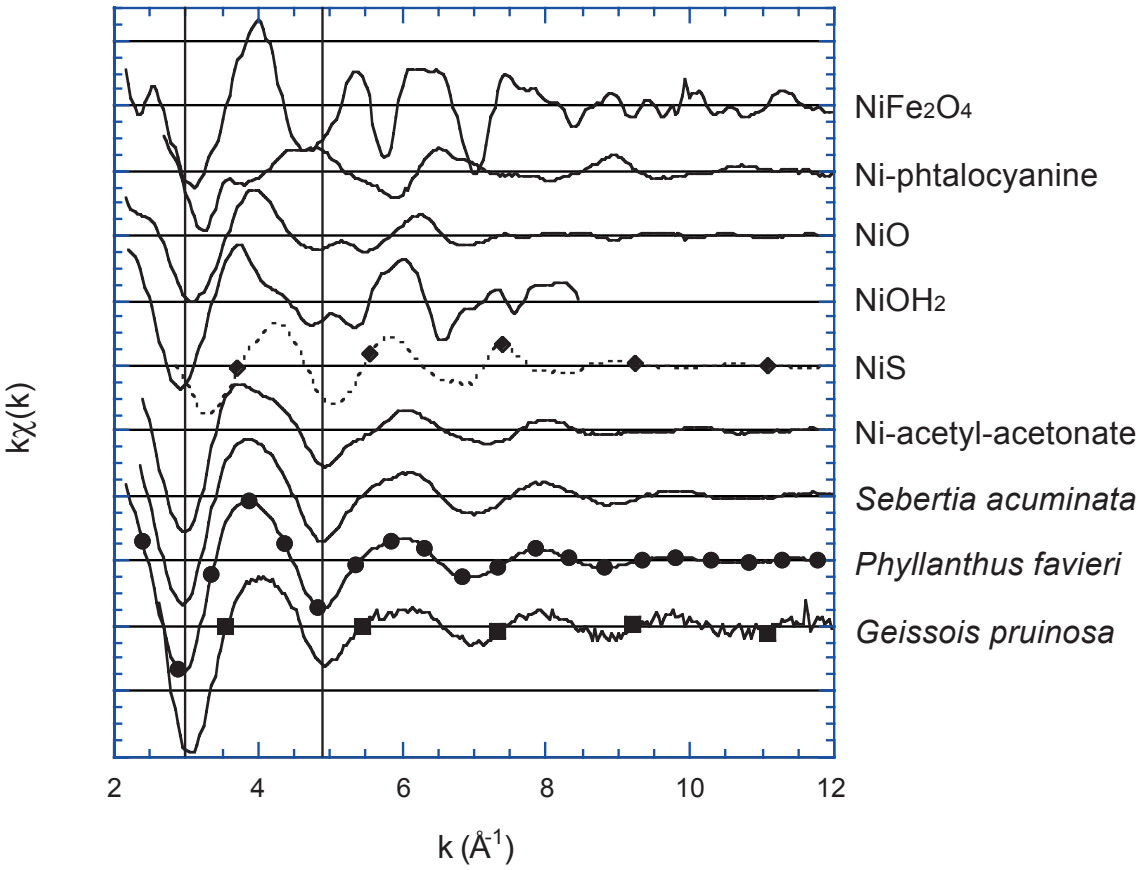


Figure 30. Spectres EXAFS des composés de référence et des trois plantes

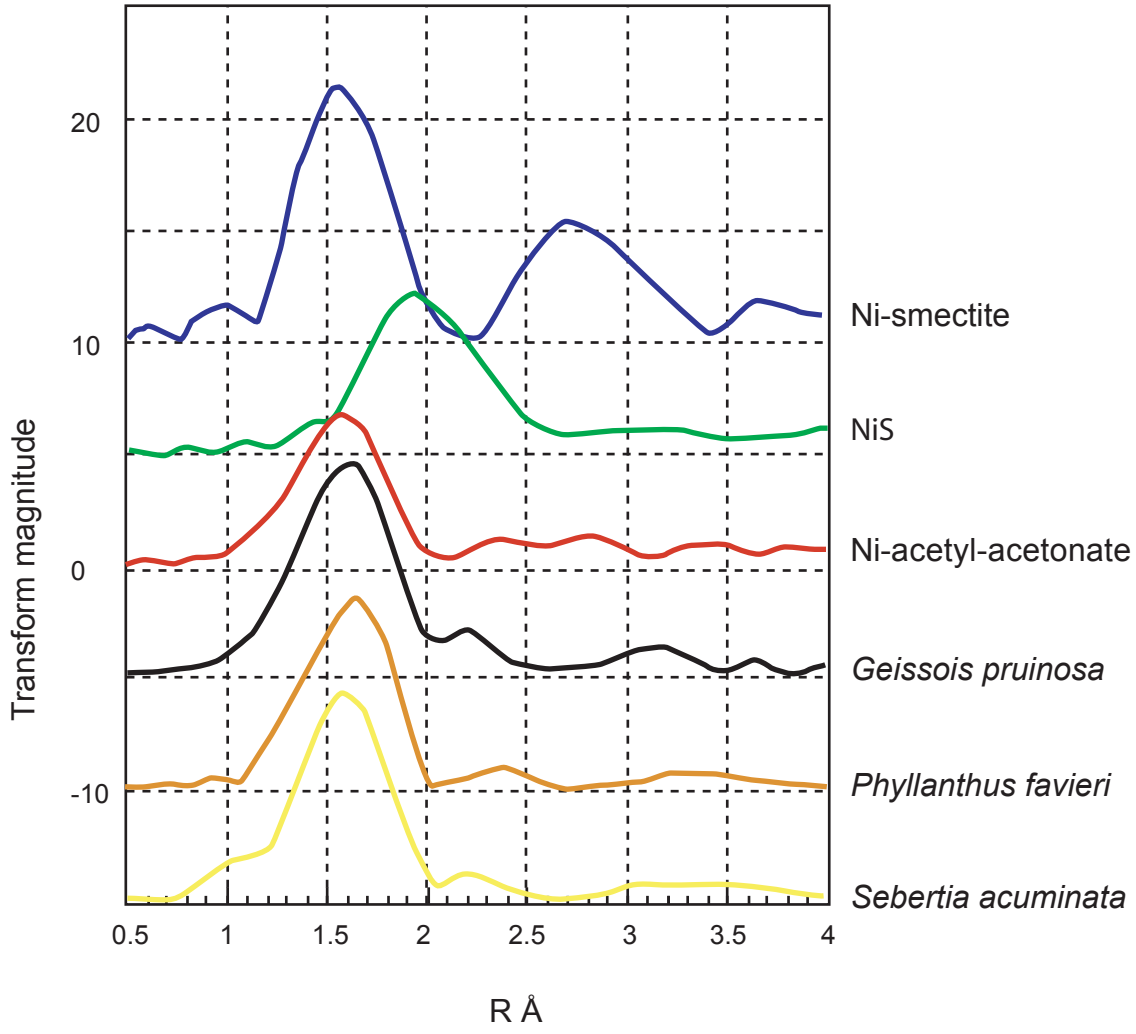


Figure 31. Transformée de Fourier des composés de référence et des trois plantes

pas de descendre à l'échelle sub-cellulaire, nous pouvons seulement supposer que le fort signal en nickel provient d'un stockage vacuolaire.

En ce qui concerne la spéciation du nickel dans les feuilles les spectres XANES donnent des informations sur la symétrie du site. Dans le cas des trois échantillons de plantes, la symétrie semble octaédrique car la raie blanche est très intense comme pour le Ni-acetyl-acetonate. Kramer et al. (1996), Kramer et al. (2000) et Bhatia et al. (2005) indiquent la présence de nickel complexé par de l'histidine, du citrate et de la glutamine dans les feuilles. Complexé avec le citrate et la glutamine, le nickel est en symétrie octaédrique. Nos résultats sur *Sebertia acuminata*, *Phyllanthus favieri* et *Geissois pruinosa* sont en accord avec cette configuration spatiale moléculaire.

Les spectres EXAFS des trois plantes sont proches de celui de Ni-acac, ainsi la première sphère de coordination pourrait être formée de 6 atomes d'oxygène et la seconde sphère de coordination serait probablement formée d'atomes légers de type C et N. proche de celle de Ni-acac qui est entouré de 6 atomes de carbone à des distances de l'ordre de 3 Å. On n'observe aucune contamination due à des minéraux et il n'existe aucun cluster d'hydroxyde ou d'oxyde de Ni indiquant l'absence de phase inorganique porteuse du nickel au sein des feuilles. Tout nous porte à envisager une véritable incorporation et transformation métabolique du nickel par les plantes (Jaffré et al., 1976). Les spectres des transformées de Fourier confirment cette spéciation car les courtes distances à 2.2 et 2.4 Å sont comparables à celles du Ni-acac dont la distance à 2,4 Å correspond à celle des atomes de carbone des carboxylates.

La modélisation des spectres EXAFS sur les deux premières sphères de coordination autour du nickel permet d'affiner ces interprétations (tableau 10 et figure 32). En ce qui concerne la première sphère de coordination, elle est identique pour les trois plantes. Pour *Phyllantus favieri* le modèle est très solide pour une présence de 6 atomes d'oxygène autour de Ni à une distance R de 2.05 Å ± 0.072 Å. Pour *Geissois pruinosa* le modèle indique la présence de 6 atomes d'oxygène autour de Ni à une distance R de 2.03 Å ± 0.068 Å. Pour *Sebertia acuminata* le modèle indique la présence de 6 atomes d'oxygène à une distance R de 2.04 Å.

En ce qui concerne les deuxièmes sphères de coordination, pour *Sebertia acuminata* le modèle indique la présence de carbone à des distances de 2.78 et 2.96 Å. Pour *Phyllanthus favieri* le modèle indique la présence de carbone à des distances de 2.92 et 3.199 Å. Pour *Geissois pruinosa* le modèle indique la présence de carbone à des distances de 2.778 et 2.94 Å mais les valeurs de résidu sont les moins bonnes. L'incertitude sur N est très grande (30 %)

Échantillon	Première sphère de coordination (O)				Atom	Deuxième sphère de coordination			
	N	R (Å)	σ^2 (Å^2)	Résidu		N	R (Å)	σ^2 (Å^2)	Résidu
Référence									
Ni-acétyl-acetonate	6	2.00			C	6	3.2		
Plantes									
Sebertia acuminata	6	2.04			C	0.98	2.78	0.078	0.186
					C	3.4	2.96	0.091	
Phyllanthus favieri	6	2.05	0.072	0.082	C	4.3	2.92	0.11	0.137
					C	1.09	3.199	0.084	
Geissois pruinosa	6	2.03	0.068	0.048	C	2.8	2.778	0.01	0.367
					C	3.03	2.95	0.05	

Tableau 10. Paramètres structuraux de Ni dans la référence Ni-acetyl-acetonate et dans les trois plantes
N correspond au nombre d'atomes, R à la distance interatomique, σ^2(Å^2) au désordre de la couche atomique, et le
Résidu = $\sum((\chi_{calculé} - \chi_{théorique})^2 / \chi_{calculé}^2)$

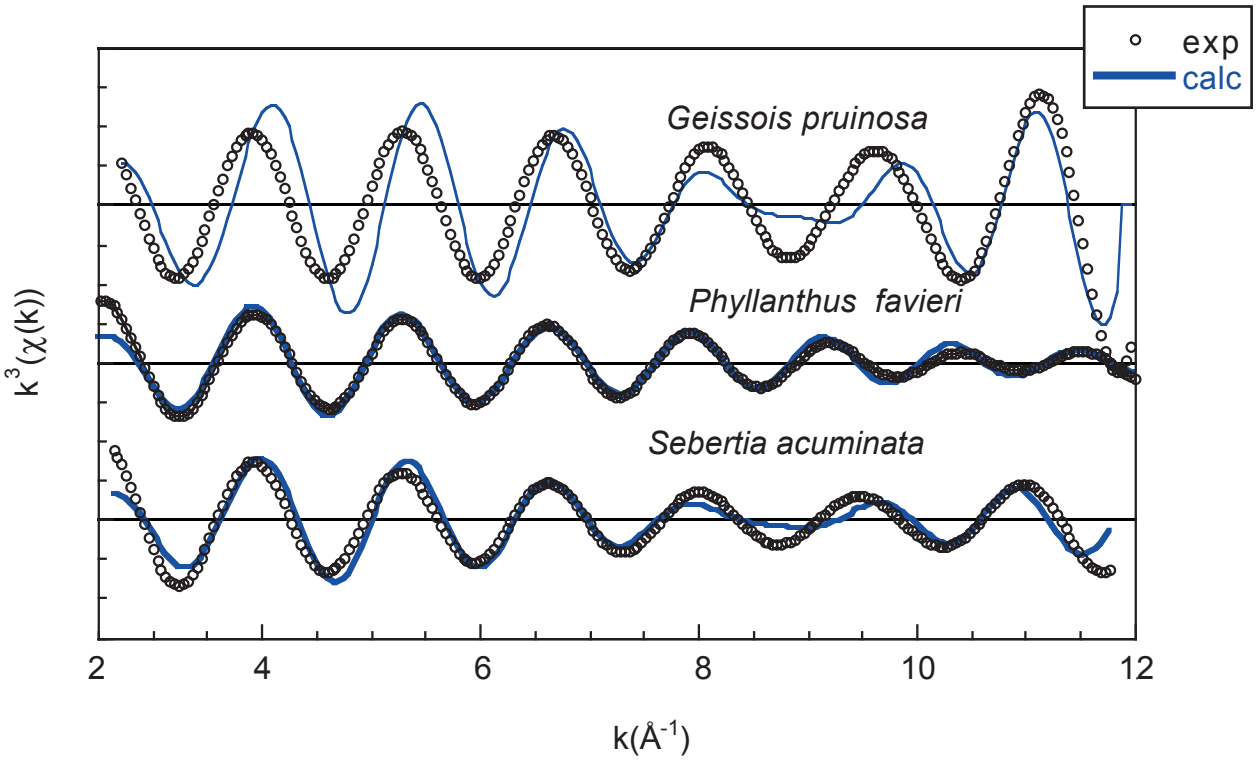


Figure 32. Ajustement des deuxièmes sphères de coordination

pour ces trois modèles mais le nombre des atomes est élevé ce qui permet de supposer que pratiquement tous les 6 sommets de l'octaèdre NiO_6 sont liés à des carbones.

Cela voudrait dire que le nickel est majoritairement complexé à des carboxylates dans les feuilles de ces trois hyperaccumulatrices de Ni. Toutefois au vu de ces résultats, il est très difficile de donner la spéciation complète du nickel dans les feuilles de ces plantes hyperaccumulatrices. La littérature indique que le nickel est majoritairement localisé dans les vacuoles des cellules foliaires par soucis de détoxification. Or dans chaque ensemble sous cellulaire des cellules foliaires ainsi que dans les tissus conducteurs, les conditions chimiques sont différentes ce qui suggère une spéciation différente pour le nickel dans chaque compartiment. Ainsi, le rôle de la nicotianamine et de l'histidine complexant le nickel pour le transport extra et inter cellulaires a été découvert récemment (Krämer et al., 1996; Vacchina et al., 2003).

2.3 Conclusion et Perspectives

Nos résultats montrent clairement une distribution du nickel dans les feuilles des hyperaccumulatrices de nickel de Nouvelle-Calédonie et que cet élément est sous une forme organométallique de structure octaédrique avec O et C formant la première et la deuxième sphère de coordination respectivement autour du nickel.

Une véritable spéciation et compartimentation du nickel dans les feuilles de ces hyperaccumulatrices devront etre réalisées en utilisant des techniques de microscopie et spectroscopie plus fines (MET-HR, nano-SIMS, microsonde électronique, HPLC-ICP-MS/MS) couplées à des techniques d'isolement des compartiments cellulaires (Vacchina et al., 2003; Krämer, 2005). Il sera également nécessaire d'augmenter les références organiques permettant de modéliser la spéciation du nickel par l'EXAFS. D'autre part dans une approche plus mécanistique, l'isolement des gènes codant pour la synthèse de ces molécules devra être réalisé pour établir les modèles de l'hyperaccumulation des métaux par ces plantes métallophytes inféodés au terrain riche en nickel de la Nouvelle-Calédonie. En effet, à l'inverse de *Thlaspi caerulescens*, plante modèle hyperaccumulatrice de nickel utilisée à l'heure actuelle, les plantes hyperaccumulatrices de nickel endémiques à la Nouvelle-Calédonie ont développé des techniques d'adaptation aux sols métallifères sur une échelle de temps beaucoup plus longue (depuis environ 40 Ma et la mise en place des sols métallifères) (Jaffré et al., 1987). Une comparaison avec les plantes non accumulatrices de ces zones présentant des techniques d'adaptation différentes (exclusion des métaux) semble ainsi

fondamentale. Par ailleurs l'utilisation croissante des plantes hyperaccumulatrices de métaux pour la phytorémédiation de sols contaminés en métaux voire du phytomining (Krämer, 2005) à travers le monde montre la valeur intrinsèque de ces plantes pour la Nouvelle-Calédonie qui connaît un nouvel essor de la mine avec les différents projets miniers d'envergure internationale en construction.

Transition

Sebertia acuminata, *Phyllanthus favieri* et *Geissois pruinosa* sont trois plantes hyperaccumulatrices de nickel et endémiques à la Nouvelle-Calédonie. Elles ont développé des mécanismes leur permettant de désactiver les effets toxiques de ce métal incorporé en grande quantité dans leur organisme, notamment de le complexer à diverses molécules organiques lors des transferts dans les différents compartiments pour le stocker dans les vacuoles des cellules foliaires. Dans ces cellules, le nickel est vraisemblablement sous forme organométallique lié à des complexes carboxylés de type Ni-citrate et Ni-malate. Toutefois ces caractéristiques adaptatives sont spécifiques aux hyperaccumulatrices qui ne représentent qu'une minorité de la flore néo-calédonienne. La majorité des plantes inféodées aux terrains métallifères exclut les métaux phytotoxiques de leur métabolisme ou l'absorbent au niveau des racines mais ne le transfèrent pas dans les parties aériennes. Ces mécanismes ne sont pas encore bien connus, mais les études croissantes sur les microorganismes symbiotiques associés aux racines des plantes montrent qu'un des rôles des champignons symbiotiques peut être celui d'obstacle à la toxicité métallique. Ainsi dans ces sols métallifères du massif du Koniambo l'étude des champignons symbiotiques endomycorhiziens et ectomycorhiziens a été réalisée sur certaines plantes cibles afin d'en estimer l'importance, d'entrevoir le rôle de ces symbioses dans l'adaptation des plantes aux sols métallifères et d'envisager une possible utilisation de ces champignons symbiotiques dans les processus de restauration écologique des sites miniers.

Chapitre 5 : Occurrence of mycorrhizal symbioses in the metal rich ultramafic soils of the Koniambo Massif, New Caledonia

(In Press Mycorrhiza)

Occurrence of mycorrhizal symbioses in the metal rich ultramafic soils of the Koniambo Massif, New Caledonia

N. PERRIER [1, 2, 3], H. AMIR [2], F. COLIN [1]

[1] IRD UMR 161 and CEREGE UMR 6635, BP A5, 98848 Noumea, New Caledonia

[2] UNC, BP 4477, 98847 Noumea, New Caledonia

[3] Falconbridge, 9 rue d'Austerlitz, BP MGA 8, 98802 Noumea, New Caledonia

*Correspondance to:

Nicolas Perrier

IRD UMR 161, BP A5, 98848 Noumea, New Caledonia.

Tel/Fax : (687) 26 07 69

E-mail: nicolas.perrier@noumea.ird.nc

1. Introduction

Mycorrhizas are the most widespread associations between microorganisms and higher plants (Marschner, 2002). On a global scale it has been estimated that mycorrhizas occur in 83 % of dicotyledon, 79 % of monocotyledon plants and 100 % of gymnosperms (Wilcox, 1991; Marschner, 2002). The majority of these symbiotic fungal vascular plant associations are vesicular arbuscular mycorrhizae (VAM), which involve the monophyletic fungal group Glomales and a broad range of herbaceous and woody plants (Smith et Smith, 1997; Hibbett et al., 2000). These fungi enhance plant growth by increasing nutrient uptake by various mechanisms, by increasing the plant absorbing area, by mobilizing sparingly available nutrient sources and by excretion of chelating compounds or enzymes (Marschner et Dell, 1994). The study of mineral nutrition of plants via VAM is well documented especially with regards to P. The predominant role of VAM in soils deficient in P has been shown and reviewed extensively by Marschner and Dell (1994) and Marschner (2002). For mineral nutrition involving other nutrients the studies remain scarce and involve experiments in controlled environmental conditions which optimize the fungus growth and therefore cannot be directly extrapolated to field conditions (Marschner, 2002).

VAM have also been reported on plants growing on heavy metal contaminated sites (Weissenhorn et al., 1995; Weiersbye et al., 1999; Khan et al., 2000; Turnau et Mesjasz-Przybylowicz, 2003)), which means that these fungi have developed a tolerance towards metals which are considered phytotoxic at these levels of concentrations. In lateritic soils the study of VAM has been essentially focused on linking soil fertility with the presence of VAM (Jasper et al., 1988; Jasper et al., 1989; Brundrett et al., 1999), very few studies link heavy metal concentrations to VAM colonization (Amir et al., submitted; Gonçalves et al., 2001; Turnau et Mesjasz-Przybylowicz, 2003).

The New Caledonian tropical archipelago is an interesting case study as it links thick metal rich lateritic soils (Fe, Ni, Cr, Co, Mn…) and an endemic flora developed on these oxisols (Jaffré, 1980). Initial studies on the soil microbiology of these endemic plants have shown the link between mobility of metals and total microbial activity (Amir et Pineau, 2003a; Amir et Pineau, 2003b) and have tried to link mineralogy of the soils with the preferential liberation of metals by bacteria (Quantin et al., 2001; Quantin et al., 2002a). However few ecosystems have been studied, and the mycorrhizal status of the endemic plants is yet to be defined in order to improve the processes of ecological restoration of ancient mine sites (Amir et al., 1997). Furthermore the presence of at least 40 species of nickel

hyperaccumulating plants (Jaffré, 1980; Reeves, 2003) shows the potential of this ecosystem in terms of phytomining. The discovery of VAM colonisation in *Berkheya codii* a nickel hyperaccumulating plant from South Africa and the implication of these results in phytomining (Turnau et Mesjasz-Przybylowicz, 2003; Krämer, 2005), give an even greater importance to the study of the symbiotic status of the New Caledonian nickel hyperaccumulators.

In this specific environmental setting, the aim of this study is to highlight the VAM colonization of ten dominant endemic plants, to assess the quantity of VAM spores in associated soils and to explore relationships between the activity of these soils, their heavy metal content and their mycorrhizal status. The presence of key plant species for ecological restoration (located in every strata of the plant formation) and a nickel hyperaccumulator will enable these results to be taken into account during the post mining rehabilitation process.

2. Materials and Methods

2.1 Study Site

The Koniambo massif, which is located in the Northern Province of New Caledonia (20°59' S, 164°49' E), is one of the isolated ultramafic massif of the West coast (Figure 33a, b). It is currently in exploration by the mining consortium Falconbridge/SMSP to establish an open pit nickel mine and smelter a high grade nickel ore located in the thick regolith. It has a maximum altitude of 930 m and a total area of 381 km^2. The climate on the Koniambo Massif can be defined by two different seasons, a humid season ranging from January to April (an average of 250 mm monthly precipitation) and a drier season from May to December (an average of 100 mm monthly precipitation with a 50 mm low peak in September) (Meteo-France, 2004). The wind regime is generally governed by the trade winds blowing from an ESE direction. The average daily temperature on Koniambo ranges from 22°C in the summer months (January-March) to 14°C in the winter months (July to September).

This ultramafic massif is mainly composed of a harzburgite substrate with some dunite and gabbro intrusions. Lateritic weathering of this body has led to the formation of a nickel rich regolith varying in thickness depending on its geomorphic location (Roche, 2001). On the plateau areas the weathering profile can be as thick as 70 m which is comparable to the profiles studied by Trescases (1975) in the Kouaoua region. The soils present on the Koniambo massif can be classified as highly weathered oxisols formed of a majority of iron

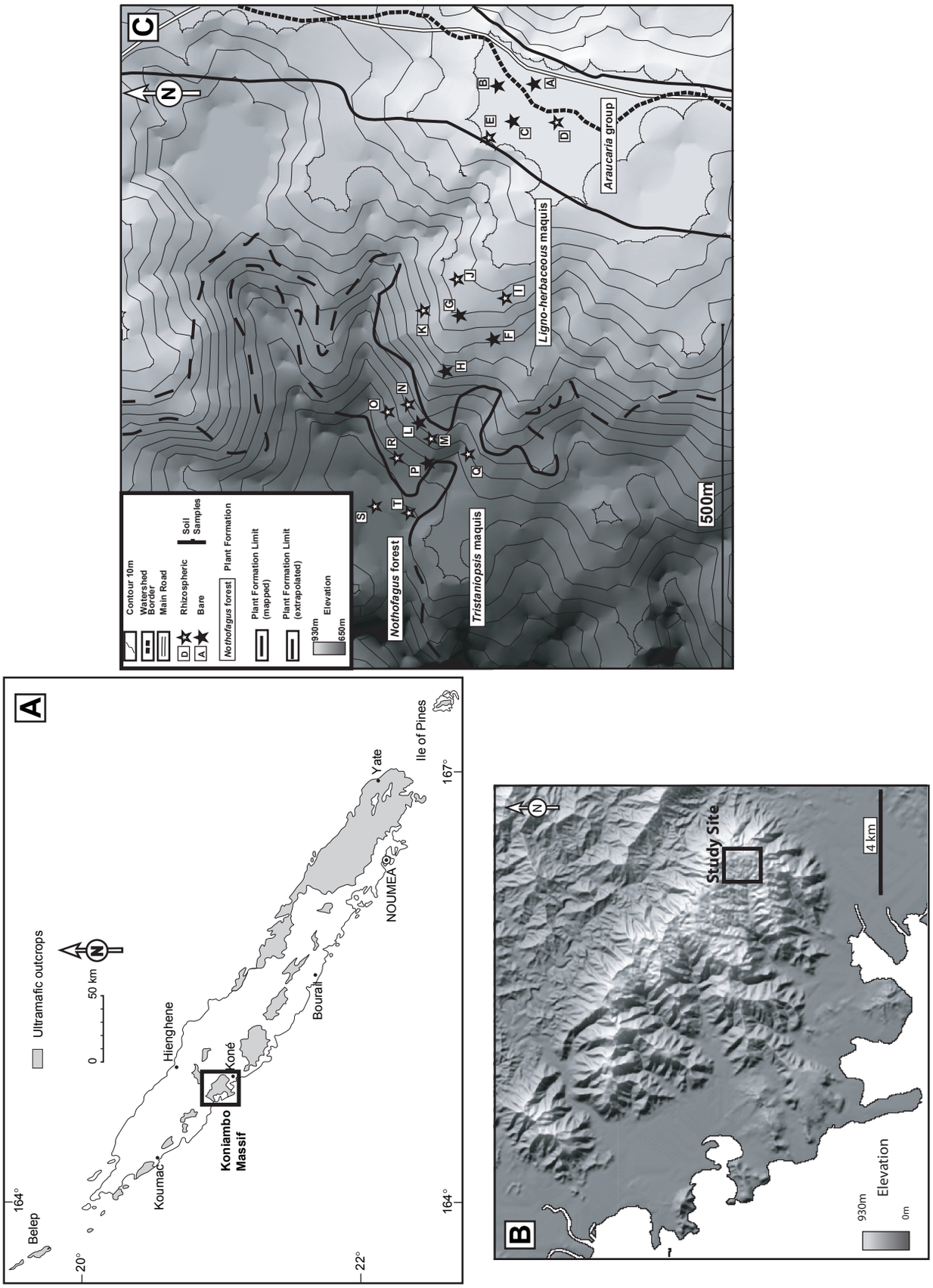


Figure 33. (A) Map of the ultramafic bodies of New Caledonia (in grey), (B) Shaded relief map of the Koniambo Massif with study site location, (C) Shaded relief map of the Trazy Guerioum zone of the Koniambo Massif with location of plant formations and sampling sites.

oxides (goethites in majority). These soils are characterised by a deficiency in the main plant nutrients, P values have a maximum of 30 µg/g, K of 40 µg/g, Na of 20 µg/g and Ca of 100 µg/g; and high concentrations of metals mainly Fe of 600 mg/g, Al of 30 mg/g, Cr of 20 mg/g, Ni of 10 mg/g and Co of 2 mg/g (Perrier et al., submitted), the remaining characteristics are exposed below.

650 plant species were numbered on the Koniambo massif (Roche, 2001) and 12 different vegetation formations were described by (Jaffré, 1974) according to plant abundance. The vegetation is an assemblage of maquis and rain forest, 90 % of the plant species are endemic to New Caledonia

We chose to study a topographic sequence which ranges from the summital plateau at 900 m to a valley 700 m (figure 33c). The vegetation on this watershed is native and has been affected by the mining activity only for prospection reasons. It is formed of 4 different vegetation groups defined by Jaffré (1974) : *Araucaria montana* group, ligno-herbaceous maquis, *Tristaniopsis* maquis and a *Nothofagus* forest. Within these groups a number of species were chosen according to various parameters, weight in the different plant formations and in the vegetation strata and potential for use in ecological restoration (Jaffré, 1992). These plant species, which are all endemic to New Caledonia are (figure 34): *Araucaria montana* Brongn. (Araucariaceae) dominant in site 1, *Carpolepis laurifolia* J.W. Dawson (Myrtaceae), *Costularia arundinacea* Kuek. (Cyperaceae) a ubiquitous sedge, *Costularia nervosa* Raynal (Cyperaceae) dominant in site 2, *Lepidosperma perteres* C.B. Clarke (Cyperaceae), *Codia montana* Forster & G. Forster (Cunoniaceae) dominant in site 2, *Tristaniopsis guillainii* Viell. ex Brongn. & Gris (Myrtaceae) dominant in site 3, *Tristaniopsis calobuxus* Brongn. & Gris (Myrtaceae) dominant in site 3, *Phyllanthus favieri* M. Schmid (Euphorbiaceae, known nickel hyperaccumulator), *Nothofagus balansae* Steenis (Fagaceae) dominant in site 4.

2.2 Roots

The sampling was conducted according to the different vegetation groups established previously (figure 33c, figure 34). 4 sites were sampled along the topographic sequence corresponding to the 4 different vegetation and soil facies. 8 randomly chosen plants of each species were selected per site, the fine roots were sampled and placed in fresh plastic bags. The roots were kept refrigerated until treatment in the lab. In order to avoid the confusion between the roots of different plants, the plants were dug up and the roots were followed from the main root to the finer roots which were sampled, then replanted. At the lab

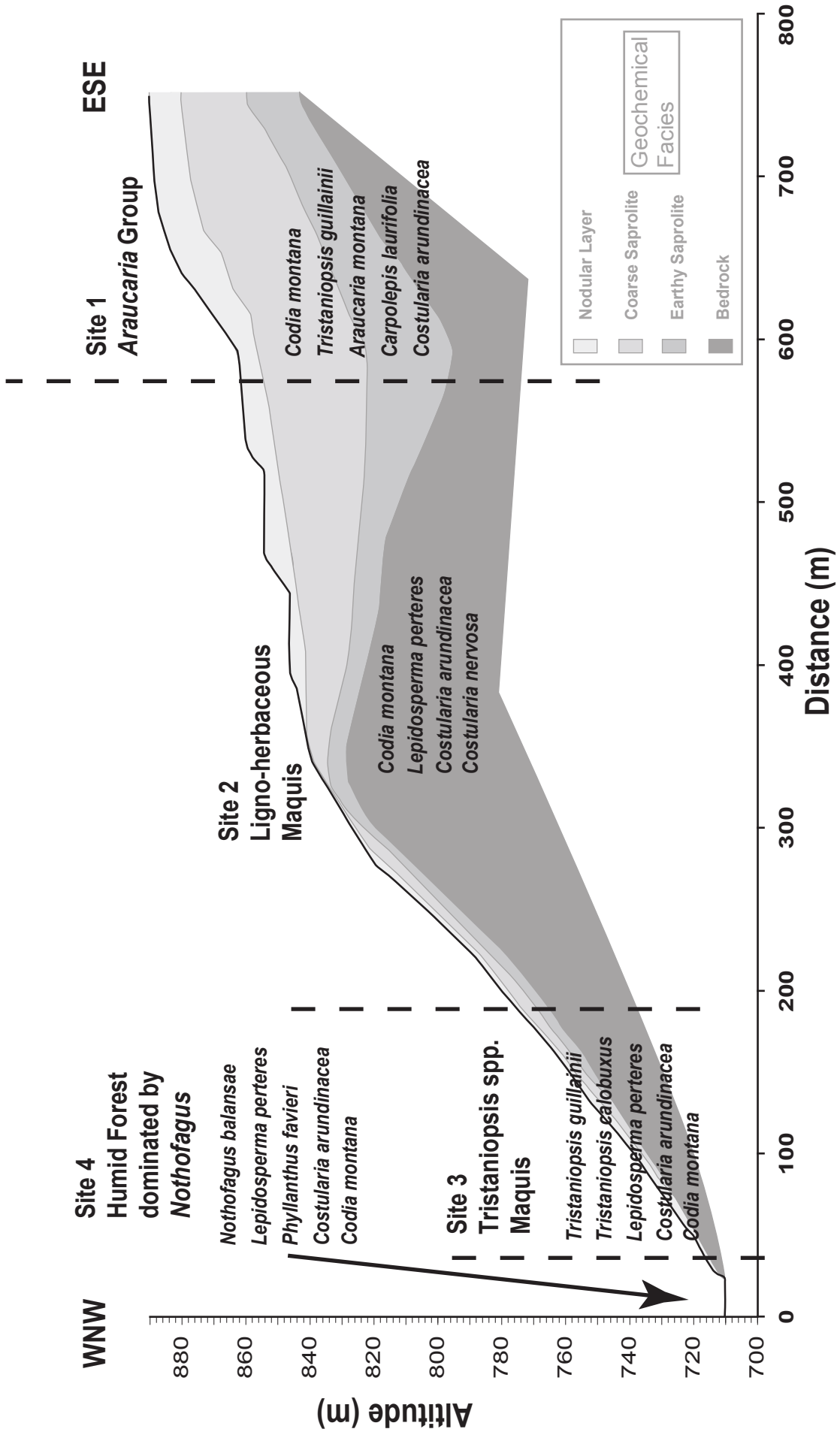


Figure 34. Distribution of the studied plant species along the studied topographic sequence overlaying the geochemical cross section of the regolith

roots were prepared following the procedure of Koske and Gemma (1989). After being thoroughly rinsed with water, roots were immersed in a 10 % KOH bath at 90°C for 90 mn, a few drops of H_2O_2 were added after 1 hour to lighten the colour, they were then rinsed again and stained by immersion in a trypan blue bath for 15 mn at 90°C. For each sample 30 stained segments (approximately 1 cm long) randomly selected were observed under the microscope. A root was considered arbuscular mycorrhizal when arbuscules, vesicles or hyphal coils were present. However the oxidic nature of the soils in which the roots are lying (dominance of iron oxy-hydroxides dark red in colour) made the visualisation of arbuscules difficult. VAM Infection percentage (F) and VAM intensity percentage (M) were determined according to the method of (Trouvelot et al., 1986). These two parameters are:

$$F\ (\%) = \frac{\text{number of mycorrhizal root fragments}}{\text{total number of root fragments}} \Big/ 100$$

$$M\ (\%) = \frac{95n5 + 70n4 + 30n3 + 5n2 + n1}{\text{total number of root fragments}}$$

where n5 is the number of root fragments with more than 90 % infection, n4 between 90 and 50 % infection, n3 between 50 and 10 % infection, n2 between 10 and 1 % infection, n1 less than 1% infection.

A special focus on the nickel hyperaccumulator *Phyllanthus favieri* was done. The leaf concentrations of nickel were measured by dissolution (aqua regia attack in a microwave oven) and analysis by ICP-OES.

2.3 Soils

Soils were sampled in each of the 4 sites. The top 20 cm was taken from both rhizospheric and bare soils. After a thorough mix, all samples were sieved through a 2 mm mesh before treatment. To asses the availability of metals two chemical extraction were performed following the Lindsay and Norvell (1978) method modified by Bourdon (1995), KCl 1M solution in a 1/10 soil solution (v/m) ratio and DTPA 0.005M + $CaCl_2$ 0.01M solution in a 1/5 soil solution (v/m) ratio, followed by measurement with an ICP-OES (Inductively Couple Plasma – Optical Emission Spectroscopy) for these elements: Ni, Fe, Al, Cr, Mn, Ti, Co, Mg, Cu. Soil pH was measured both in water and buffered with KCl (1/2.5 soil solution v/m ratio). Total C and N were measured using an automatic CHNOS analyser (Thermoquest Finnigan). All chemical analyses were performed at the chemistry laboratory of IRD Noumea.

The FDA (Fluorescein Diacetate Activity) enzymatic method is frequently used for comparative studies of total microbial activity in soils (Schnürer et Rosswall, 1982; Zelles et al., 1987). The FDA test was performed as follows: a well-mixed soil sample (1 g) was added to a 10 mL phosphate buffer at pH 7.6 (KH_2PO_4 0.1N; Na_2HPO_4 0.1N) and homogenised by vortex for 1 mn before incubation for 20mn at 23°C. To the soil suspension 1 mL FDA (fluorescein diacetate 200 mg, acetone 60 mL, distilled water up to 100 mL) was added. The tubes were incubated again for 40mn at 23°C in the dark. The reaction was stopped by centrifugation at 2500 G for 10mn and filtered through Whatman paper GF/F. The absorbance was measured with a spectrophotometer at 490 nm. The amount of fluorescein in the filtrate was determined from a standard curve (490 nm) and FDA hydrolysis activity was expressed as nmol of fluorescein/h.g of soil (dry weight). Three replicates were prepared for each sample.

The numbers of VAM spores present in each soil sample were determined after wet-sieving and centrifugation (Tommerup et Kidby, 1979). Only intact cytoplasm filled spores were recorded, the minimum sieve mesh was 38 µm. The VAM spores were separated into 2 groups according to there colour, the light to brown spores (Lsp group) on the one hand and the black spores (Bsp group) on the other hand. These two groups could have an ecological significance, the light to brown spores generally still possess a germination potential, whereas the black spores have lost the ability to germinate (Amir, unpublished data).

3. Results

3.1 Mycorrhizal status of the studied plants

Vesicular-arbuscular mycorrhizal colonization was evident in all plant roots collected (table 11). However arbuscules were rarely observed due to the relatively dark colour of the roots even after the clearing effect of the H_2O_2 treatment. Vesicules and aseptate intracellular hyphae were present in the roots of all species such as those in *Lepidosperma perteres* (figure 35a, b), *Nothofagus balansae* (figure 35c), *Tristaniopsis calobuxus* (figure 35d) and *Phyllanthus favieri* (figure 35g). Appressoria were also observed in the roots of these plants (figure 35h). Besides VAM, *Tristaniopsis calobuxus*, *T. guillainii* and *Nothofagus balansae* presented ectomycorrhizal colonisation (Perrier et al., submitted). Roots of *Costularia arundinacea* also presented ectomycorrhizal infection on short secondary roots (septate hyphae and fungal sheath, figure 35e, 35f).

Family	Species	Site	Ecological Type	Plant Type/ Canopy Strata	VAM Colonization		EM Colonization
					F%	M%	
Araucariaceae	*Araucaria montana* Brongn.	1	Maquis	A/Upper	92,6	33,1	-
Cyperaceae	*Costularia arundinacea* Kuek.	1	Maquis	H/Ground	58,1	6,3	-
Cunoniaceae	*Codia montana* Forster & G. Forster	1	Maquis	S/Ground	51,5	0,8	-
Myrtaceae	*Carpolepis laurifolia* J.W. Dawson	1	Maquis	T/Middle	69,8	19,1	-
Myrtaceae	*Tristaniopsis guillainii* Viell. ex Brongn. & Gris	1	Maquis	S/Ground	35,1	5,2	-
Cyperaceae	*Costularia arundinacea* Kuek.	2	Maquis	H/Ground	53,4	9,6	-
Cyperaceae	*Costularia nervosa* Raynal	2	Maquis	H/Ground	57,1	11,8	-
Cyperaceae	*Lepidosperma perteres* C.B. Clarke	2	Maquis	H/Ground	16,7	0,4	-
Cunoniaceae	*Codia montana* Forster & G. Forster	2	Maquis	S/Ground	55,8	15,9	-
Cyperaceae	*Costularia arundinacea* Kuek.	3	Maquis	H/Ground	22,7	0,4	+
Cyperaceae	*Lepidosperma perteres* C.B. Clarke	3	Maquis	H/Ground	41,3	10,6	-
Cunoniaceae	*Codia montana* Forster & G. Forster	3	Maquis	S/Ground	48,6	8,9	-
Myrtaceae	*Tristaniopsis calobuxus* Brongn. & Gris	3	Maquis	T/Middle	16,5	3,1	+(abundant[1])
Myrtaceae	*Tristaniopsis guillainii* Viell. ex Brongn. & Gris	3	Maquis	T/Middle	24,7	3,1	+(abundant[1])
Cyperaceae	*Costularia arundinacea* Kuek.	4	Forest	H/Ground	38,5	10,7	+
Cyperaceae	*Lepidosperma perteres* C.B. Clarke	4	Forest	H/Ground	14,7	0,3	-
Cunoniaceae	*Codia montana* Forster & G. Forster	4	Forest	S/Ground	40,7	1,3	-
Nothofagaceae	*Nothofagus balansae* Steenis	4	Forest	A/Upper	7,5	0,7	+(abundant[1])

(1): confirmed by Perrier et al. (submitted)

Table11. Studied Plant Species in their ecological setting with the mycorrhizal patterns of colonization. Plant type: A Arboreal, T short Tree, S Shrub, H Herbaceous; VAM Colonisation: F% mycorrhizal frequency, M% mycorrhizal intensity; EM Colonisation: - absence of EM, + presence of EM

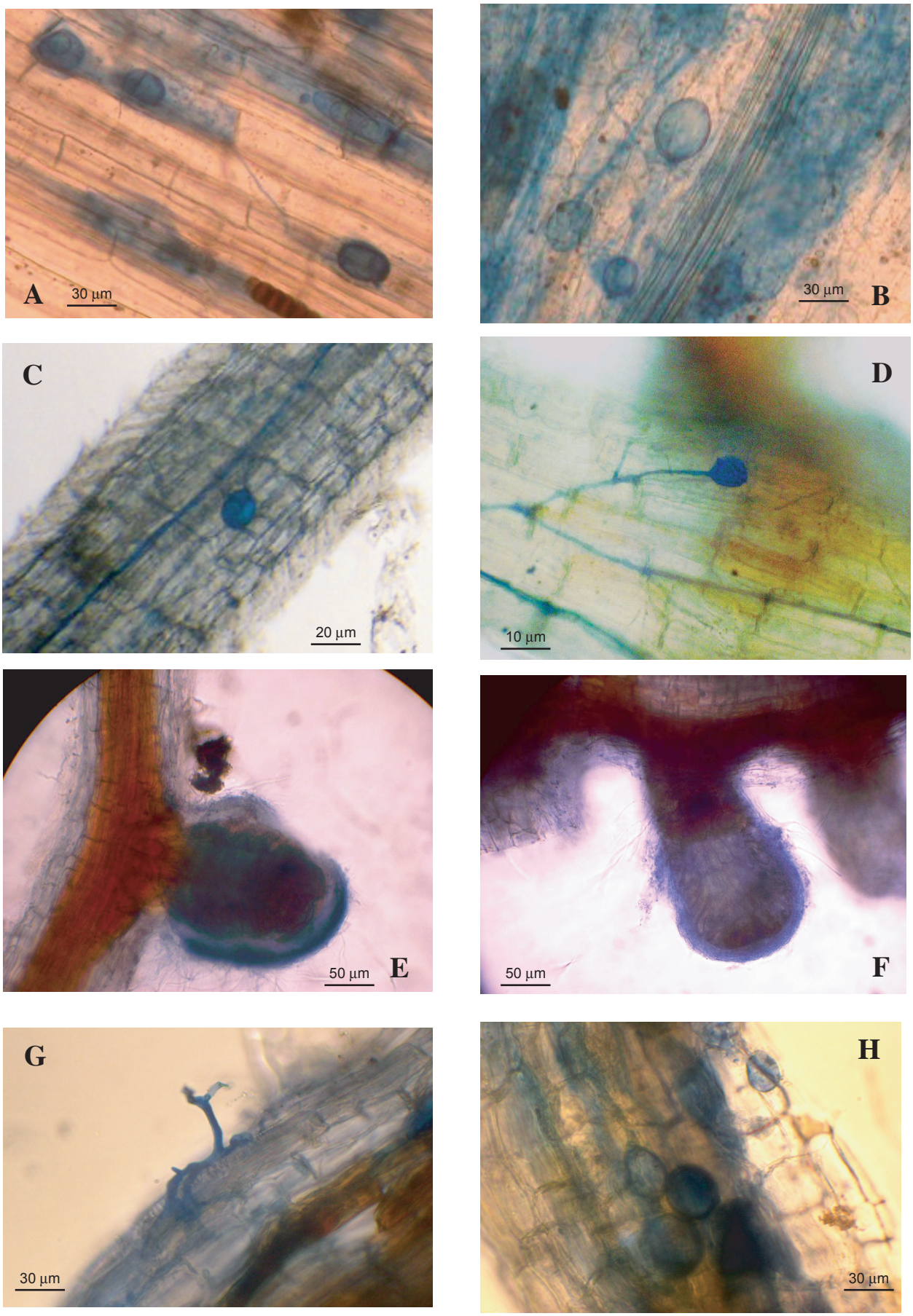


Figure 35. Mycorrhizal colonisation patterns of the endemic plants of the Koniambo massif, New Caledonia. (A-B) vesicules in roots of *Lepidosperma perteres* (C) vesicules in roots of *Nothofagus balansae* (D) vesicules in roots of *Tristaniopsis calobuxus* (E-F) EM fungal mantle on *Costularia arundinacea* (G) apressoria on the root of the Ni hyperaccumulator *Phyllanthus favieri* (H) vesicules in roots of *Phyllanthus favieri.*

Table 11 shows the data for the ecology and mycorrhizal infection of the different plant species. The highest values of VAM frequency (F) were noted for sites 1 and 2. *Araucaria Montana* has the highest value (92.6 %) followed by *Carpolepis laurifolia* (69.8 %), *Costularia arundinacea* (58.1 %), *Codia montana* (51.5 %) and *Tristaniopsis guillainii* (35.1 %). *Costularia arundinacea* and *Codia montanta* were present and infected in all vegetation formations and they have greater amounts of F in sites 1 and 2, respectively 58.1 and 53.1% for *Costularia* and 51.5 and 55.8 % for *Codia*. *Costularia nervosa* the most abundant species in site 2 had also the greatest values of F (57.1 %). *Lepidosperma perteres* present in sites 2, 3 and 4 had the greatest F values (41.3 %) in site 3. *Tristaniopsis guillainii* is also located in sites 3, its F value is much lower (24.7 %) than for site 1, but dual colonisation was observed in this site. Dual colonisation was also observed for *Tristaniopsis calobuxus* and *Costularia arundinacea* in this site, values for F are similar (16.5 % and 22.7 % respectively). The dominant species in site 4 is *Nothofagus balansae* it had the smallest value for mycorrhizal frequency (7.5 %) and presented dual colonisation. The values of intensity of root colonisation M were relatively low (below 20 %) except for *Araucaria montana* (33.1 %), however these values followed the variations of F. Hence lower values were observed for sites 3 and 4.

Data for root colonisation of the nickel hyperaccumulator *Phyllanthus favieri* are shown in table 12.

	F	M	Ni (in leaves)	spores	DTPANi (soil)
Plant Sample	%	%	µg/g	n spores/ 100g soil	µg/g
1	62,1	9,7	13715	4333	129
2	0	0	22032	nd	nd
3	9,2	0,1	10537	nd	nd
4	49,3	16,5	14297	4600	100
5	0	0	36046	nd	nd
6	0	0	42213	nd	nd
7	50,6	10	10003	nd	nd
8	48,4	5,8	19516	nd	nd
9	30,3	0,7	27407	734	86

Table 12. Variation of the mycorrhizal infection of the Ni hyperraccumulator *Phyllanthus favieri* in relation with Ni concentration in the leaves, Ni extracted by DTPA from the soils and VAM spores in soils. F: mycorrhizal frequency; M :mycorrhizal intensity ; nd: not determined

Variations of root colonisation can be observed with some values of F greater than 50 % whereas other samples show no colonisation. The M values were much lower but vary in a similar way to the F values. The Ni leaf concentrations were very high, they range from 10003 to 42213 μg/g. The 3 samples, 2, 5 and 6, devoid of VAM colonisation showed leaf Ni content greater than 20000 μg/g. The samples showing the greatest values of VAM colonisation (1, 4 and 7) had the lowest concentrations in the leaves (< 15000 μg/g). The concentrations of DTPA extractable Ni in soils were relatively high, and the number of spores in the same soil samples were also high. Corresponding plant samples also had high VAM colonisation respectively 62.1, 49.3 and 30.3 % for F and 9.7, 16.5 and 0.7 % for M.

3.2 Biogeochemistry of the studied soils

Results of the organic characteristics and geochemical characteristics of the soils are shown in table 13. The numbers of VAM light to brown spores per 100 g of soil (LSp) ranged from 0 to 665 in the bare soils, whereas in the rhizospheric soils they ranged from 1077 to 4687 (table 13). The distribution was homogeneous between the different sampling sites both for bare soils and rhizospheric soils. For the VAM black spores (BSp), in the bare soils they ranged from 63 to 1393, whereas in the rhizospheric soils they ranged from 2153 to 7315. Similarly to the LSp, their distribution was homogeneous throughout the sequence except for the *Tristaniopsis* maquis which had the greatest spore counts for the bare soils (1393 and 823). The total microbial activity (FDA) values followed the same patterns as the spore counts. In the bare soils they ranged from 0.4 to 184.8 nmol of fluorescein/h.g of soil, but in the rhizospheric soil they ranged from 65.3 to 769.5 nmol of fluorescein/h.g of soil. In terms of spore types, 3 different genera were noted, *Glomus*, *Acaulospora* and *Gigaspora*. The dominant genus was *Glomus*, more than 90 % of the spores collected from these soils belong to this genus, species diversity are being identified by DNA sequencing.

The concentrations of carbon and nitrogen had a similar distribution, they were greatest for the forest soils (10.55 and 20.54 % for total organic C and 0.43 and 0.4 % for N) and lowest for the bare soils. In the bare soils the pH values ranged from 4.3 to 6.8 they were the lowest in site 1, in the rhizospheric soils they ranged from 4.6 to 6.2 and the distribution was homogeneous between the different sites.

Two different forms of metal were analysed the exchangeable fraction by KCl for Mn and Ni, and the extractable by DTPA (for Mn, Co, Ni, Mg, Fe) (table 13). In the bare soils, whatever the position along the sequence, the exchangeable Ni concentrations were nil. In the

	LSp	BSp	FDA	pHH_2O	N total	C total	DTPAMn	DTPANi	DTPAMg	DTPAFe	DTPACo	KCLMn	KClNi
Sample	**n spores/ 100gsoil**	**n spores/ 100gsoil**	**nmol fluo / h.g soil**		**%**	**%**	**µg/g**	**µg/g**	**µg/g**	**µg/g**	**µg/g**	**µg/g**	**µg/g**
A (1B)	32 (29)	63 (29)	13.26 (4.2)	4.4	0.03	1.54	0	0	1	22	0	0	0
B (1B)	570 (176)	507 (177)	5.53 (2.3)	4.3	0.01	0.61	0	0	2	43	0	0	0
C (1B)	253 (57)	633 (259)	7.73 (7.6)	4.3	0.01	0.52	0	0	2	48	0	0	0
D (1R)	2565 (197)	5763 (413)	154.92 (19.5)	4.6	0.01	1.85	4	1	13	90	0	5	0
E (1R)	2882 (562)	3942 (361)	120.45 (27.1)	5.0	0.01	1.37	11	1	20	44	1	7	0
F (2B)	538 (79)	253 (58)	184.76 (28.6)	5.6	0.03	1.60	39	3	21	47	10	1	0
G (2B)	63 (33)	285 (0)	70.50 (58.9)	5.0	0.02	0.90	14	1	12	25	2	1	0
H (2B)	0 (0)	63 (55)	21.00 (2.2)	4.9	0.00	0.40	14	0	0	42	2	1	0
I (2R)	1362 (58)	4528 (551)	463.21 (16.4)	5.7	0.24	5.85	512	118	242	90	61	24	12
J (2R)	4687 (331)	5858 (419)	286.42 (8.1)	6.2	0.14	3.68	372	127	504	80	117	7	4
K (2R)	2977 (1653)	3309 (1165)	169.54 (78.1)	4.9	0.06	2.49	173	14	98	74	24	14	2
L (3B)	665 (219)	1393 (464)	0.44 (3.0)	6.8	0.00	0.21	37	12	221	30	11	0	0
M (3R)	4338 (227)	4053 (388)	247.74 (49.9)	5.3	0.10	3.77	384	56	208	112	54	38	11
N (3R)	3293 (257)	5146 (237)	446.57 (2.2)	5.6	0.11	3.78	317	46	108	103	47	24	12
O (3R)	2723 (703)	7315 (848)	338.13 (40.0)	4.7	0.03	1.67	625	11	21	124	49	33	2
P (3B)	285 (326)	823 (1073)	44.50 (14.4)	4.8	0.03	2.70	23	1	6	25	1	12	0
Q (3R)	2027 (57)	3673 (44)	65.34 (16.5)	5.5	0.03	1.56	324	3	19	83	16	14	0
R (3R)	2217 (132)	4623 (269)	117.94 (21.6)	5.2	0.01	1.51	113	1	16	47	4	36	0
S (4R)	1077(496)	6903 (5583)	221.88 (24.4)	5.7	0.43	10.55	1213	246	818	143	120	124	17
T (4R)	2122 (88)	2153 (603)	769.52 (123.9)	5.1	0.40	20.54	231	34	165	558	8	186	15

Table 13. Different biological and geochemical parameters of the studied soils. Sample: (1) site 1, (2) site 2, (3) site 3, (4) site 4; (B) bare soil, (R) rhizospheric soil (Figure 1C); LSP: Light to brown spores, (29) standard deviation; BSp: Black spores, (29) standard deviation ; FDA :Fluorescein Diacetate Activity, (4.2) standard deviation.

rhizospheric soils, apart for site 1 for which the concentrations were nil, the amounts ranged from 2 to 17 µg/g. Similar distribution was observed for Mn extracts in the bare soils except for sample P in site 3. For the rhizospheric soils the greatest concentrations were recorded in the forest soils (124 and 186 µg/g).

For the DTPA extracts the amounts of metals were low for site 1 except for Fe with amounts ranging from 22 to 90 µg/g, Mg had greater values in the rhizospheric soils than in the bare soils but they remained relatively low (13 and 20 µg/g). For the rest of the sequence, the amounts of all extracted metals were lower in the bare soils than in the rhizospheric soils. The forest soils (samples S, T) released the most metals whatever type.

The total correlations between the different parameters are expressed in table 14. Underlined are the statistically significant coefficients ($p \leq 0.05$). Of interest here are the relationships between the extractable metals and the organic parameters. We note high correlation coefficients between N and all the extracted metals; C reacts similarly except for Co extracted with DTPA. There is no significant correlation between the soil VAM spore content and organic N and C, however there is a significant positive correlation with the FDA (0.472 and 0.445 respectively for LSp and BSp).

The LSp values are positively correlated to Co (extracted with DTPA) the coefficients with all the other metals are insignificant. In opposition the BSp values are positively correlated to Ni, Mn, Mg, Co (extracted with DTPA) and Ni (extracted with KCl). The FDA is positively correlated to Mn and Fe (extracted by DTPA) and to Mn and Ni extracted by KCl.

4. Discussion

This is the first report of the occurrence of mycorrhiza in the ten endemic metallophytes studied here. Whatever their position within the plant formations, all plants speices were found to form VAM symbiosis. Of special interest we note the occurrence of VAM in the sedges *Costularia arundinacea*, *C. nervosa* and *Lepidosperma perteres*, further infirming the idea of Powell (1974; 1975) that sedges are fundamentally non-mycotrophic. Muthukumar et al. (2004) have shown that the relationship between the sedge group and mycorrhizal symbionts (both EM and VAM) had to be reconsidered, some species seem never to be colonized by mycorrhizal fungi and others have different levels of affinity. Furthermore, according to the same authors, the environmental conditions seem to be the principal factor influencing the mycorrhizal status of these plants. The extreme soil conditions

	LSp	BSp	FDA	pH	N total	C total	DTPANi	DTPAMn	DTPAMg	DTPAFe	DTPACo	KCLMn
BSp	0,727	1										
FDA	0,472	0,445	1									
pH	0,269	0,273	0,22	1								
N total	0,163	0,375	0,722	0,287	1							
C total	0,171	0,218	0,809	0,139	0,904	1						
DTPANi	0,301	0,715	0,371	0,463	0,791	0,473	1					
DTPAMn	0,238	0,556	0,43	0,34	0,722	0,448	0,865	1				
DTPAMg	0,267	0,51	0,301	0,572	0,75	0,467	0,958	0,801	1			
DTPAFe	0,24	0,176	0,821	0,034	0,72	0,93	0,2	0,269	0,22	1		
DTPACo	0,494	0,683	0,39	0,519	0,613	0,31	0,906	0,849	0,886	0,118	1	
KCLMn	0,154	0,294	0,72	0,106	0,874	0,954	0,477	0,543	0,485	0,895	0,31	1
KClNi	0,328	0,455	0,77	0,317	0,905	0,789	0,752	0,728	0,678	0,632	0,64	0,766

Table 14. Correlation matrix between the different biological and geochemical parameters of the studied soils, for 20 observations (table 3), underlined coefficients significant at $p = 0.05$, for significance at $p = 0.01$ $r = 0.537$, at $p = 0.001$ $r = 0.652$.

in which the sedges were observed in our study give a possible interpretation to this association, the fungus being the best means for the plant to access the very scarce pools of P (Bolan et al., 1987) and N (Ames et al., 1983; Marschner et Dell, 1994). Although no hartig net was observed due to poor visibility, the presence of EM fungal mantle on the first-order lateral roots of the Cyperaceae was shown. This association were only observed in sites 3 and 4 dominated by the ectomycorrhizal plant species *Tristaniopsis guillanii* and *Nothofagus balansae* respectively. It is possible that there is a low affinity between the Cyperaceae and the fungus, infection being a result of the proximity with the abundant fungal associations of the neighbour species. EM associations have already been shown for the genus *Carex* (Harrington et Mitchell, 2002). However future work should to focus on these associations in New-Caledonia in order to confirm the actual EM symbiosis in the genus *Costularia*.

Another interesting association is the presence of VAM in the roots of the nickel hyperaccumulating plant *Phyllanthus favieri* (Euphorbiaceae), which can accumulate up to 40000 µg/g Ni dry weight in its leaves (table 12). To our knowledge this is the second study showing mycorrhizal symbiosis between a Ni hyperaccumulating plant and VAM, the first being the Ni hyperaccumulators from South Africa (Turnau et Mesjasz-Przybylowicz, 2003). These authors studied the plants from the Asteraceae family, especially *Berkheya coddii,* and showed an increase in shoot biomass and shoot Ni content for plants inoculated with VAM. However in comparison with the natural samples of *Phyllanthus favieri* these plants contain lower concentrations of Ni in the shoots with a maximum of 13204 µg/g. In *Phyllanthus favieri* the results showed that above 30000 µg/g Ni in the leaves the plants are not mycorrhizal. This could mean that there is a hyperaccumulation threshold above which mycorrhizal infection is not possible. This hypothesis is further inferred by observations on 7 other Ni hyperaccumulating plants from New Caledonia (Collion, 2004). The inhibition of mycorrhization could be a result of increased bioavailable Ni in the litter below the *Phyllanthus favieri* plants containing the most Ni, inducing a strong selection on the VAM fungal partners as have shown Schlegel et al. (1991) for bacteria in similar soils from New Caledonia. However our results do not seem to indicate that available Ni induces a selection in the types of fungi present, as the highest concentrations of DTPA Ni (129 µg/g) was measured in the sample containing a high and diverse number of VAM spores (table 12). Furthermore, on all the studied soils, there is no negative correlation between the amount of VAM spores and the concentrations of available metals (table 14). This suggests that the average available Ni concentrations in the soils does not affect the abundance of VAM fungi

and that the VAM fungi present in these soils are well adapted to these concentrations as has been shown by (Amir et al., submitted).

On the global scale there is no clear link between the mycorrhizal infectivity of the different plant species (table 11) and the level of concentrations of metals in the soils of each site (table 13). The mycorrhizal infectivity should instead be related to the affinities of the different plant species with VAM and EM fungi. Therefore it is highly possible that the competition between VAM and EM mycelia is preponderant in the colonization of the plant roots with VAM fungi. Indeed our results show that ectomycorrhizal plant species have much smaller values of endomycorrhizal infection especially for sites 3 and 4 (F and M, table 11). In these sites dominated by ectomycorrhizal plants the abundance of ectomycorrhizal mycelium has probably lowered the infection potential of VAM fungi. The absence of ectomycorrhizal symbiosis in sites 1 and 2 could be a result of greater exposure to the sun lowering the ability of EM fungi to bear sporophores. Indeed site 1 is a rocky plateau with a loose maquis and site 2 is a loose sedge dominated maquis where dry conditions prevail, a good example is *Tristaniopsis guillainii* a known ectomycorrhizal plant species in sites 3 and 4 does not show any infection by EM fungi in site 1. In opposition sites 3 and 4, which are dominated by ectomycorrhizal plant species and in which sporophores were reported (Perrier et al., submitted), are more humid with taller vegetation up to 3 m in the maquis in site 3 and up to 20 m in the forest in site 4. These conditions favour the development of ectomycorrhiza as was suggested by Erland and Taylor (2002).

The total correlations presented in table 14 show that the abundance of VAM spores and the total microbial activity (FDA) are correlated to a number of abiotic factors. The correlation between the FDA and the concentration in carbon and nitrogen is logical and shows that the rhizospheric soils are more active than the bare soils. The positive correlation of the FDA with metal concentrations (Mn, Fe, Ni) shows that microbial activity increases the release of metals (Amir et Pineau, 2003b). This is also coherent with the results of Perrier et al. (submitted) which show that mobility of metals in these soils is related to organic matter. Moreover there is a positive correlation between the concentrations of available metals (mainly Ni and Co) and Black spore abundance. This result confirms the hypothesis of Amir et al. (1997) according to which the black colour of the VAM spores is linked to the adaptation of these spores to the high concentrations of metals in these soils. The melanisation of the spores has already been shown by Daniels-Hetrics (1984) and Brundrett (1991) to be a reaction to various stress factors. However the vegetation of New Caledonia being endemic at 75 % these fungi have most probably evolved in parallel and have developed specific

mechanisms to control the high metal, low nutrient contents. Therefore the impact of these fungi on remediation of metal contaminated soils worldwide could be high.

5. Conclusion

This study has shown that VAM fungi formed mycorrhizal symbioses with ten plants endemic to New Caledonia growing on highly metalliferous nutrient depleted ultramafic soils. Three species belong to the Cyperaceae family previously thought to have very low affinity with fungal symbionts, and one is a nickel hyperaccumulator containing up to 40000 μg/g dry weight Ni in its leaves. A high density of VAM spores in the soils was also noticed although concentrations of available metals are high indicating a possible adaptation of these symbionts to the soils. However, further studies need to continue the characterisation of these specific symbionts to understand the adaptation mechanisms to these extreme soils. Furthermore the use of these adapted symbionts through inoculation in the ecological restoration of mine sites after exploitation seems essential in order to guarantee a greater success of this process.

Chapitre 6: Ectotrophic mycorrhizal associations dominate natural ultramafic ecosystems of New Caledonia

(to be submitted to Applied and Environmental Microbiology)

Ectotrophic mycorrhizal associations dominate natural ultramafic ecosystems of New Caledonia

Perrier N. [*1, 2, 3, 4], Ducousso M. [1], Tassin J. [5], Moulin L. [1], Dumontet V. [6], Rivière T. [1], Contesto C. [1], Colin F. [2], Dreyfus B. [1], and Prin Y. [1]

[1]Laboratoire des Symbioses Tropicales et Méditerranéennes, UMR 1063 Agro-M/ CIRAD/ INRA / IRD / UM2, TA 10/J, Campus International de Baillarguet, 34398 Montpellier Cedex 5, France

[2] Institut de Recherche pour le Développement, B.P. A5, 98848 Nouméa Cedex, Nouvelle Calédonie.

[3] Université de Nouvelle Calédonie, BP 4477, 98847 Nouméa, Nouvelle Calédonie.

[4] Falconbridge NC, BP MGA08, 98802 Nouméa, Nouvelle Calédonie.

[5] IAC, Forêt, Centre J.F. Cherrier, BP 10001, 98800 Nouméa, Nouvelle Calédonie.

[6] CNRS, Laboratoire des plantes Médicinales, IRD Nouméa B.P. A5, 98848 Nouméa Cedex, Nouvelle Calédonie.

*Correspondance to:
Nicolas Perrier
IRD UR 161, BP A5, 98848 Nouméa, New Caledonia.
Tel/Fax : (687) 26 07 69
E-mail: nicolas.perrier@noumea.ird.nc

1. Introduction

New Caledonia is a relatively small group of islands (20000 km^2) located in the South Pacific Ocean. Its geological history is directly related to that of the Gondwanaland super continent until 80 million years ago when the Eastern margin of the Gondwanaland started to break up (Veevers, 1986; Veevers et al., 1991). A complex geological history has led to the presence of large nickel ore deposits located within the lateritic regolith, making this island the 4th producer of nickel worldwide.

Specific vegetation conditions have risen as a result of this specific geological history. The local flora counts approximately 3002 species of phanerogams of which 74,5 % are endemic to the island (Jaffré et al., 2001). This endemism increases to 90 % on the ultramafic terrains, which count approximately 1840 species (Jaffré, 1992). The different vegetation assemblages located on these soils have been studied with an objective of ecological restoration which is a duty of the mining companies. They can be divided into two generic types the 'maquis minier' formed of sclerophyllous evergreen heliophilic shrubs in more or less continuous communities or scattered in a thick herbaceous cover and rain or gallery forests which cover only a quarter of the area covered by the maquis (Jaffré, 1992).

In the vegetation formation described in New Caledonia numerous species were noted belonging to the known ectomycorrhizal tree families Myrtaceae, Fagaceae and Casuarinaceae (Jaffré, 1980). Recently, a new *Cantharellus* species (Ducousso et al., 2004) was described associated to three different plant species located on these mining soils. However, no data is available on the diversity and the distribution of ectomycorrhizal symbioses in the different endemic vegetation ecosystems.

Prior to the development of molecular techniques, studies on ectomycorrhizal community structures were conducted on field-based surveys of sporocarps. The use of polymerase chain reaction (PCR) (Mullis et Faloona, 1987; Gardes et al., 1991) has given a greater view of ectomycorrhizal fungus diversity by directly identifying the vegetative structures. These methods have highlighted the fact that there is a poor correspondence between species that fruit abundantly and those that are abundant on roots (Mehmann et al., 1995; Gardes et Bruns, 1996b; Jonsson et al., 1999). The typing using PCR-amplification and Restriction Fragment Length Polymorphism (RFLP)-analysis of the fungal rDNA is among the most useful approaches to analyse molecular diversity of ectomycorhizal fungi (Gardes et Bruns, 1996b; Erland et al., 1999; Jonsson et al., 1999; Diedhiou et al., 2004). However, PCR-RFLP methods allow the identification of ectomycorrhizal fungi either by matching

them with ectomycorrhizal RFLP databases, or by corresponding to known fruitbody RFLP patterns. But unmatched sporocaps and ectomycorrhizas remain unknown (Gardes et Bruns, 1996b; Glen et al., 2001; Guidot et al., 2001). Among the different regions used for molecular ecology, the internal transcribed spacer (ITS) region of the nuclear DNA exhibits a high degree of polymorphism between species but is often highly conserved within species, thus it contains valuable genetic markers for species identification (Martin et al., 1998).

The aim of this study is to explore the ectomycorrhizal status of the natural flora of an ecosystem located on the Koniambo Massif, a large nickel deposit (New Caledonia). The diversity of the ectomycorrhizal symbioses will be established from floristic inventories, plant abundance dominance studies and collection of ectomycorrhizal material such as sporophores, ectomycorrhizae and soil, collected in the different vegetation assemblages. We present here a sequence database based on the small fragment (≈100bp) of the 5.8S gene located within Internal Transcript Spacer region (ITS) of the nuclear ribosomal RNA. Such molecular identification of unknown tropical ectomycorrhizal fungi is a first step towards a better analysis of phylogenetic inferences between tropical and temperate ectomycorrhizal basidiomycetes. With the increase in mining activity in New Caledonia and the associated ecological restoration issues these results are of prime importance for the adaptation of the nursery plants to *in situ* conditions.

2. Materials and Methods

2.1 Study Site

The Koniambo massif, which is located in the Northern Province of New Caledonia, is one of the isolated ultramafic massifs of the West coast (figure 36a, b). It is actually in exploration by the mining consortium Falconbridge/SMSP to establish an open pit nickel mine and smelter a high grade nickel ore located in the thick regolith. It has a maximum altitude of 930 m and a total area of 381 km^2. The climate on the Koniambo Massif can be defined by two different seasons, a humid season ranging from January to April (an average of 250 mm monthly precipitation) and a drier season from May to December (an average of 100 mm monthly precipitation with a 50 mm low peak in September) (Meteo-France, 2004). The wind regime is governed generally by the trade winds blowing from an ESE direction.

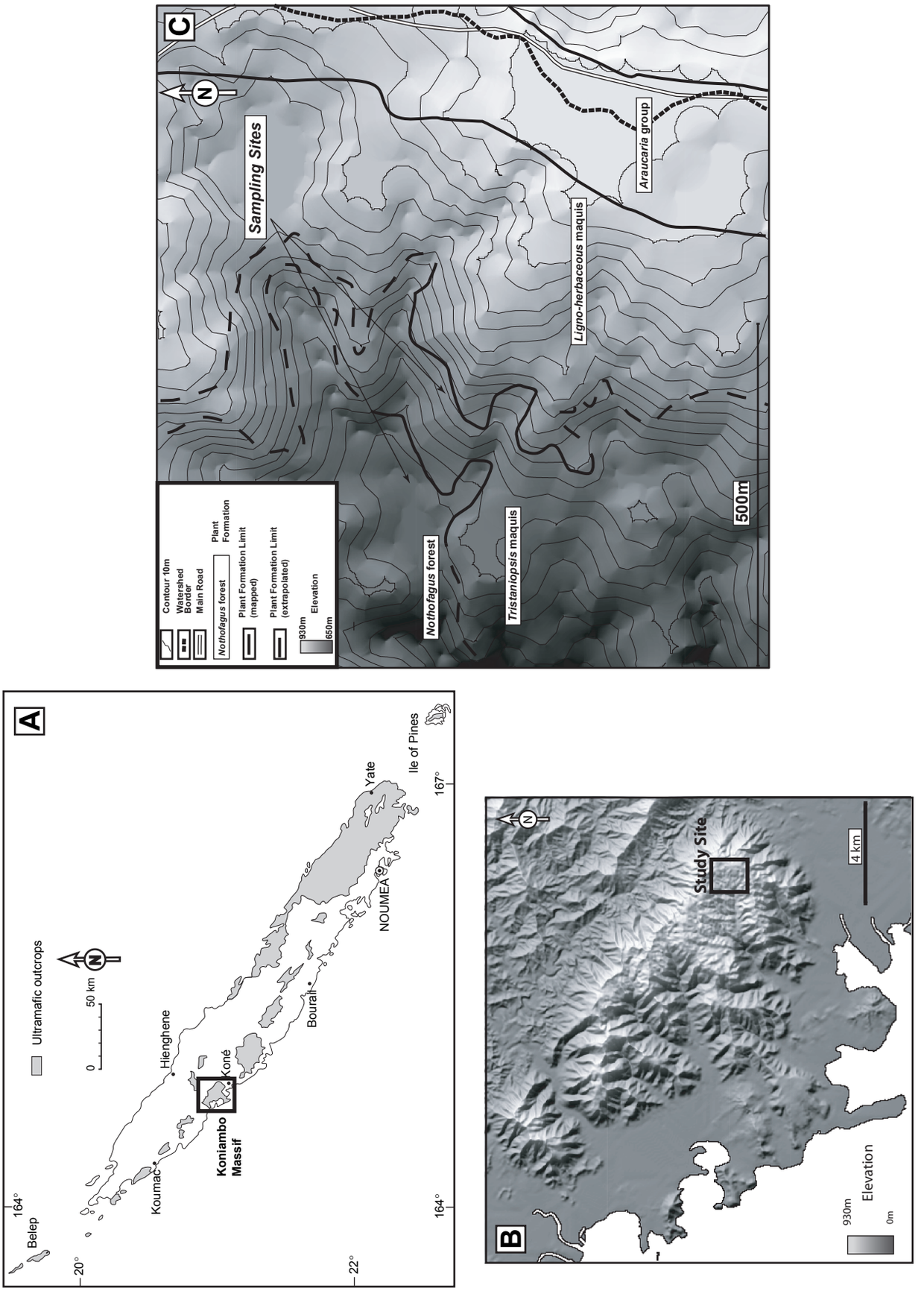


Figure 36. (A) Map of the ultramafic bodies of New Caledonia (in grey), (B) Shaded relief map of the Koniambo Massif with study site location, (C) Shaded relief map of the Trazy Guerioum zone of the Koniambo Massif with location of plant formations and sampling sites.

The average daily temperature on Koniambo ranges from 22°C (at 900 m altitude) in the summer months (January-March) to 14°C in the winter months (July to September).

This ultramafic massif is mainly composed of a harzburgite substrate (a type of peridotite formed of the minerals olivine and orthopyroxene) with some dunite and gabbro inclusions, the lateritic weathering of this body has led to the presence of a thick nickel rich regolith. The soils present on the Koniambo massif can be classified as highly weathered oxisols formed of a majority of iron oxides (Latham, 1972). These soils are characterised by a deficiency in the main plant nutrients (P, K, Na, Ca) and high concentrations of metals mainly Fe, Ni, Cr, Co, Mn (Perrier et al., submitted). More precisely, the sampling site was located in the watershed of the Pandanus river on a slope ranging from 900 to 700 m.

In a floristic analysis of the whole massif, Jaffré (1974) and Roche (2001) identified 650 plant species and described 12 different vegetation formations, according to plant abundance. The vegetation is an assemblage of maquis and rain forest. The maquis can be of different types, dominated either by the shrubby/arboreous angiosperm species (height of 6-10 m) *Gymnostoma chamaecyparis* ((Poisson) L. Johnson) (below 500 m), or by more shrubby species *Tristaniopsis guillainii* (Viell. ex Brongn. & Gris) and *Tristaniopsis calobuxus* (Brongn. & Gris) (from 500 to 800 m), or by herbaceous species *Costularia arundinacea* ((Sol. ex Vahl) Kuek.) and *C. nervosa* (Raynal) and *Lepidosperma perteres* (C.B. Clarke) with some woody creeping species *Codia montana* (Forster & G. Forster) and *Dracophyllum ramosum* (Pancher ex Brongn. & Gris). Some areas of this maquis are dominated by the ferns *Pteridium esculentum* ((G. Forster) Cockayne) and *Dicranopteris linearis* ((Burm. f.) Underwood). At the summit of the massif, on the crests and plateaus a very loose herbaceous maquis is dominated by a loose arboreous strata of *Araucaria montana* (Brongn.). In the valleys above 600 m, rain forests are dominated by *Nothofagus balansae* ((Baill.) Steenis) and *N. codonandra* ((Baill.) Steenis.

2.2 Sampling

Floristic data were collected from 80 randomly located 100 m^2 plots placed along a topological sequence ranging from the plateau at 900 m to the talweg at 700 m and spanning different vegetation types (figure 36c). 60 plots were located in the maquis and 20 in the forest. The number of plots in each vegetation type were approximately proportional to the area represented in the landscape. The Braun-Blanquet cover-abundance scale was used to

describe the species abundance in each plot. Frequencies percentages were inferred from each Braun-Blanquet class.

Sporocarps of ectomycorrhizal fungi (ECM) were collected under identified tree species and each site was precisely located. A photograph of each sampled sporocarp was taken and a sample number was given. A small portion of the flesh (≈ 0,5 cm^3) of each sample was placed on a cotton layer in 10 ml plastic tubes half filled with Silicagel (Prolabo, France) for rapid-drying and kept at room temperature for subsequent DNA extraction. The sporocarps were oven-dried at 45°C, and they were deposited in Paris Cryptogamie (PC) herbarium (Paris, France). Morphological identification was generally conducted at the genus level. In order to determine their host-plant without any error, ectomycorrhizas were only collected from superficial roots excavated all the way from the trunk to the ultimate fine ectomycorhizal roots. For DNA extraction, ectomycorrhizal samples were rapidly dried in silicagel and kept at room temperature. Other samples of the same origin were fixed in formalin, acetic acid and ethanol (1:1:1, v/v/v) for morphological and microscopic observations. Fine roots with ectomycorrhizas were gently washed under tap water. Freehand sections were cleared with a 20% sodium hypochlorite solution, rinsed in water, stained with Congo red and observed with light microscopy. Roots were considered to be ECM when they showed a distinctive fungal mantle and a Hartig net.

2.3 DNA extraction, amplification and sequencing of the fungal nuclear ribosomal region (ITS)

DNA was extracted from the dried sporocarp flesh, or from a single ectomycorrhizal tip, using a Dneasy Plant Mini kit following the manufacturer's recommendations (Qiagen, Courtaboeuf France). An approximately 600-bp fragment of the nuclear ribosomal internal transcribed spacer (ITS) rDNA containing the 5.8S region was amplified using the specific primers ITS1 (5'-TCCGTAGGTGAACCTGCGG-3') and ITS4 (5'-TCCTCCGCTTATTGATATGC-3') (White et al, 1990). PCR reaction was made in total volume of 25 µl, containing aliquots of 1 µl of genomic DNA, 1 µM of each primer, 1.5 units of *Taq* DNA Polymerase (Amersham Pharmacia Biotech), 200 µM of each dNTP, 10 mM Tris-HCl, 50 mM KCl, and 1.5 mM $MgCl_2$. Amplification was performed with a DNA thermal cycler (Gen Amp PCR System 2400, Perkin Elmer) programmed as follows: 1 cycle for 5 min at 95°C followed by 35 cycles at 94°C for 30 s, 50°C for 30 s, 72°C for 1 min 30 s, and a final extension at 72°C for 7 min. Negative controls (no DNA template) were included

to test for the presence of DNA contamination in the reagents. PCR products were separated by electrophoresis in 1 % (wt/vol) agarose gels (Sigma) in 1x TAE with ethidium bromide at 10 µg/ml in the running buffer. DNA bands were visualised by fluorescence under UV light and photographed.

2.4 Sequencing and phylogeny

Sequencing was performed with ITS1/ITS4 primers to allow comparisons with the mt-LrRNA gene sequence data of basidiomycetes (Bruns et al., 1998). Each PCR product was extracted and purified using a QIA (Quick Gel Extraction) kit following the manufacturer's recommendations (Qiagen). Sequencing was performed with the ABI Prism BigDye Terminator Cycle sequence kit (Applied Biosystems, Foster City, California) and analysed on an Applied Biosystems model 310 DNA sequencer (Perkin-Elmer). After correction, forward and reverse DNA sequences were aligned and the resulting consensus DNA sequences were further analysed. The ITS1/ITS4 consensus DNA sequences were aligned by using Clustal X 1.60 (Thompson et al., 1997), and alignment was subsequently manually corrected using Seaview (Galtier et al., 1996) and Gendoc (Wenger et Mathonet, 2002). Analyses were performed in a two-step approach. In the first step all samples were compared on the basis of their 5.8 S sequences and in a second step those fitting in the bigger cluster i.e. the Cortinariaceae were compared on longer sequences including ITS and references sequences from GenBank Database (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/Genbank/index.html). Maximum parsimony analyses were performed using PAUP 4.0b5 (Swofford, 2000) and gaps in alignment were treated as missing data or excluded. Phylogenetic trees were constructed by the neighbour-joining method (Saitou et Nei, 1987).

3. Results

3.1 Vegetation distribution along the topographic gradient

From the plateau located at 900 m to the talweg at 700 m, four different plant formations among the twelve groups defined by Jaffré (1974) were separated in the field (table 15).

Formation 1: On the plateau the dominant plant species of the formation is *Araucaria montana*, and 53 other plant species were numbered. The ligneous strata is the most abundant

Reference	Sample	Plant Formation	Host plant (putative)	Macroscopy	ITS1/ITS4 submitted length	BLAST closest genera	Query Ratio	Homology percentage
K01 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	701	*Tricholoma*	602/686	87%
K02 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	Boletus	609	*Boletus*	198/202	98%
K05 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	579	*Cortinarius*	227/233	97%
K06 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	605	*Phellodon*	328/342	96%
K09 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	Scleroderm	547	*Ramaria*	167/171	97%
K10 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	670	*Tricholoma*	614/656	93%
K12 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	514	*Thaxterogaster*	473/517	91%
K14 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	Inocybe	506	*Cortinarius*	432/449	96%
K16 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	Lactarius	706	*Lactarius*	548/594	92%
K18-1 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	Lactaroides	598	*Lactarius*	279/290	96%
K18-2 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	Lactaroides	584	*Lactarius*	274/284	96%
K22 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	673	*Inocybe*	274/284	96%
K66 C	Sporophore	3	*Tristianopsis guillainii*	Pisolithus	527	*Pisolithus*	513/526	97%
KC02 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	495	*Cortinarius*	433/472	91%
KC03 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	612	*Russula*	479/537	89%
KC05 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	639	*Inocybe*	297/327	90%
KC06 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	436	*Laccaria*	203/204	99%
KC08 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	670	*Lactarius*	519/562	92%
KC10 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	447	*Cortinarius*	419/452	92%
KC11 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	Russula	609	*Russula*	489/558	87%
KC12 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	618	*Hebeloma*	192/204	94%
KC16 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	626	*Cortinarius*	519/586	88%
KC17 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	Elaphomyces	592	*Cortinarius*	261/270	97%
KC19 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	nd	536	*Cortinarius*	405/452	89%
KC22 C	Sporophore	4	*Nothofagus balansae*	Elaphomyces	528	*Ramaria*	197/202	97%
KC23 C	Sporophore	4	*Tristianopsis guillainii*	nd	414	*Lycoperdon*	196/198	99%
KD10 M	Mycorrhiza	4	*Nothofagus balansae*	-	552	*Oidiodendron*	469/508	92%
KD18 M	Mycorrhiza	4	*Nothofagus codonandra*	-	474	*Cortinarius*	278/295	94%
KD19-1 S	Soil aggregate	3	*Tristianopsis guillainii*	-	698	*Lycoperdon*	629/647	97%
KD19-2 S	Soil aggregate	3	*Tristianopsis guillainii*	-	504	*Cortinarius*	396/420	94%
KD19-9 S	Soil aggregate	3	*Tristianopsis guillainii*	-	410	*Cortinarius*	244/267	91%
KD20-5 S	Soil aggregate	3	*Tristianopsis guillainii*	-	398	*Cortinarius*	350/374	93%
KD20-6 S	Soil aggregate	3	*Tristianopsis guillainii*	-	706	*Cortinarius*	495/532	93%
KD29-2 M	Mycorrhiza	4	*Nothofagus codonandra*	-	674	*Cortinarius*	520/552	94%
KD31"-2 M	Mycorrhiza	4	*Nothofagus codonandra*	-	540	*Cortinarius*	373/401	93%
KD31' M	Mycorrhiza	4	*Nothofagus codonandra*	-	685	*Tomentellopsis*	617/662	93%
KD36-2 M	Mycorrhiza	4	*Nothofagus codonandra*	-	480	*Cortinarius*	427/449	95%
KD36 C	Sporophore	4	*Nothofagus codonandra*	nd	546	*Cortinarius*	506/540	93%
KD37 C	Sporophore	4	*Nothofagus codonandra*	nd	487	*Cortinarius*	377/393	96%
KD42 C	Sporophore	4	*Nothofagus codonandra*	nd	458	*Tricholoma*	364/403	90%
KE01-2 M	Mycorrhiza	3	*Tristianopsis guillainii*	-	457	*Piloderma*	249/259	96%
KE02 M	Mycorrhiza	3	*Tristianopsis guillainii*	-	526	*Cortinarius*	295/311	95%
KE04 M	Mycorrhiza	3	*Tristianopsis guillainii*	-	438	*Piloderma*	244/252	96%
KE06 M	Mycorrhiza	4	*Nothofagus balansae*	-	479	*Cortinarius*	402/435	92%
KE12-1 M	Mycorrhiza	4	*Nothofagus balansae*	-	620	*Tricholoma*	546/599	91%
KE12-2 S	Soil aggregate	4	*Nothofagus balansae*	-	608	*Tricholoma*	539/602	89%
KE18-2 S	Soil aggregate	4	*Nothofagus codonandra*	-	516	*Cortinarius*	280/296	94%

Table 15. Ectomycorrhizal samples collected in the different plant formations, submitted ITS sequence length and closest match with GenBank genera with query ratios and homology percentages

in terms of cover abundance (33,9 %), it is mainly formed of *Codia montana* (15,7 %), *Tristaniopsis guillainii* (5,7 %) *Araucaria montana* (4,3 %) and *Dracophyllum verticillatum* (Labill.) (3,5 %). The herbaceous strata is less abundant (27,3 %) than the ligneous strata, it is mainly formed of the pteridophytes *Dicranopteris linearis* (15,0 %) and *Pteridium esculentum* (13,9 %).

Formation 2: On the slope the dominant plant formation is a ligno-herbaceous maquis where 58 plant species were numbered. The herbaceous strata is the most abundant (85,0 %) it is mainly formed of *Costularia nervosa* (60,1 %), *Dicranopteris linearis* (24,8 %), *Pteridium esculentum* (15,0 %, *Schoenus neocaledonicus* (C.B. Clarke) (11,8 %) and *Lepidosperma perteres* (9,8 %). The ligneous strata is less abundant (55,1 %), and it is mainly formed of *Codia montana* (35,9 %), *Dracophyllum ramosum* (9,7 %) and *Myodocarpus crassifolius* (Dubard & R. Viguier) (7,0 %).

Formation 3: On the lower part of the slope the dominant plant formation is a *Tristaniopsis guillainii* maquis, with 72 plant species. The ligneous strata is the most abundant (80,0 %), and is mainly formed of *Tristaniopsis guillainii* (50,5 %), *Tristaniopsis calobuxus* (27,0 %) and *Codia Montana* (23,5 %). The herbaceous strata is less abundant (34,5%), it is mainly formed of *Costularia nervosa* (22,18%) and *Lepidosperma perteres* (12,13%).

Formation 4: In the thalweg is a rainforest dominated by *Nothofagus* species, 81 other species were numbered. The dominant plant species is *Nothofagus balansae* (62,5%) which represents the tallest stratum, *Callophylum caledonicum* (Vieill.) (8,9 %) is another member of the tallest stratum but less abundant than *Nothofagus*. The species of *Nothofagus codonandra* is also present in this forest but forms monodominant patches, there is only a small overlap between the two *Nothofagus* species, not illustrated in this paper. The medium stratum is heterogenous the most abundant species are *Styphelia pancheri* ((Brongn. & Gris) F. Muell.) (11,7 %), *Basselinia gracilis* ((Brongn. & Gris) Vieill.) (6,45 %) *Pancheria ferruginea* (Brongn.) (3,3 %) and *Rapanea assymetrica* (Mez). The herbaceous stratum is represented essentially by *Lepidosperma perteres* (7,23 %) and *Costularia arundinacea* (1,5 %).

3.2 Ectomycorrhizal tree species

Roots of the dominant plant species of each plant formation were observed under the microscope in order to characterize the symbiotic associations. In the *Araucaria montana*

group on the plateau (Formation 1) and the ligno-herbaceous maquis on the slope (Formation 2), all plants were endomycorrhizal (Perrier et al., submitted) and no ectomycorrhizal symbiosis was observed. Ectomycorrhization in the *Tristaniopsis* maquis (Formation 3) and *Nothofagus* forest (Formation 4) was characterized for the dominant plant species (*Tristaniopsis guillainii*, *T. calobuxus*, *Nothofagus balansae* and *N. codonandra* respectively) by the presence of a fungal mantle around the roots and a Hartig net.

3.3 Fungal diversity

Fungal diversity was assessed from sporophores, ectomycorrhizal roots and soils hyphal mats. Table 15 lists the different ectomycorrhizal samples collected in the two plant formations. None of the sequences compared to the Genbank database (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/Genbank/index.html) gave 100 % similarities with existing species. However, all type of samples compared, a large diversity of genera was highlighted. In Formation 3, 6 different genera were observed corresponding to a total of 13 different species. 38 % of these species correspond to the genera *Cortinarius* which is the dominant genus. Only two fruiting bodies were collected in this formation: one belonged to the genus *Pisolithus* the other to *Lycoperdon or Cortinarius*. For the fungal hyphae sampled in the soils the dominant genus is *Cortinarius* but species belonging to the genera *Hymenogaster* and *Lycoperdon* were collected as well as an unidentified genus. The mycorrhiza are represented by the genera *Cortinarius*. Absent as fruiting bodies, *Cortinarius* is the dominant genus in the two other types of samples.

In the *Nothofagus* forest the diversity is greater with 22 different genera recorded corresponding to 54 species. The dominant genus is *Cortinarius* with a total of 17 species representing 31 %, however genera *Tricholoma* and *Lactarius* are also well represented with 6 and 4 species respectively, 5 species could not be identified at the genus level. Dominance of the *Cortinarius* genus is observed for the different fungal samples forming the ectomycorrhizal network in the *Nothofagus* forest. Out of 39 collected sporophores 12 belong to this genus. The second most abundant genus are *Tricholoma* and *Lactarius* with 4 fruiting bodies each. In the soil, only 2 samples could be analyzed and they belonged to two different genera *Cortinarius* and *Tricholoma*. In the ectomycorrhiza compartment 13 different species were collected belonging to 9 different genera. The dominant genus is *Cortinarius* with 4 different species.

Cortinarius is the most represented genus within the ectomycorrhizal fungal community of these two plant formations and Cortinariaceae is the main family.

3.4 Phylogenetic grouping

In a first phylogenetic grouping 48 samples were analyzed on the basis of their 5.8S sequences. The tree is presented in figure 37. It clearly shows the dominance of the Cortinariaceae among the fungal material be it sporophore , ectomycorrhizal tips or soil. This DNA target seems to well discriminate taxons at their genera / family level but does not discriminate most of the species, as illustrated with samples KX and KY. In the second analysis (figure 38) we focused on the Cortinariaceae family enriching the alignment with portions ITS and with databases sequences as listed in table 16. This shows the high level of infra generic diversity among the Cortinariaceae and the relative isolation of the New Caledonian species among the 36 reference sequences from the Cortinariaceae whatever their origin, including "regional" countries like Australia, New Zealand, Chile or Papua New Guinea.

4. Discussion

4.1 Floristic diversity, dominance and symbioses

As stated by Jaffré (1974), the floristic diversity of the Koniambo massif is quite high as referred to those of New Caledonia : the 600 species inventoried by this author represented 15% of the diversity of the island, for a geographic surface ratio of less than 1%. Our floristic inventories, limited to 4 of the 12 phytoecological formations listed by Jaffré (1974) on the massif, are consistent in terms of species number with those given by this author. Dominant plant species of formation 3 and 4 were found ectomycorrhizal. Such a situation has often been described in tropical ecosystems (*i.e.* Dipterocarps in Asian forests), although it is far from being systematic (Torti et Coley, 1999). This study is the first description of ectomycorrhizae on the roots of the two species of *Nothofagus* - *N. balansae* and *N. codonandra*- and the first for the genus *Tristaniopsis,* from the Myrtaceae (Leptospermoideae) family. The genus *Tristania*, close to *Tristaniopsis*, has already been described as ectomycorrhizal in Brunei (Moyersoen et al., 2001). *Nothofagus* is the well-

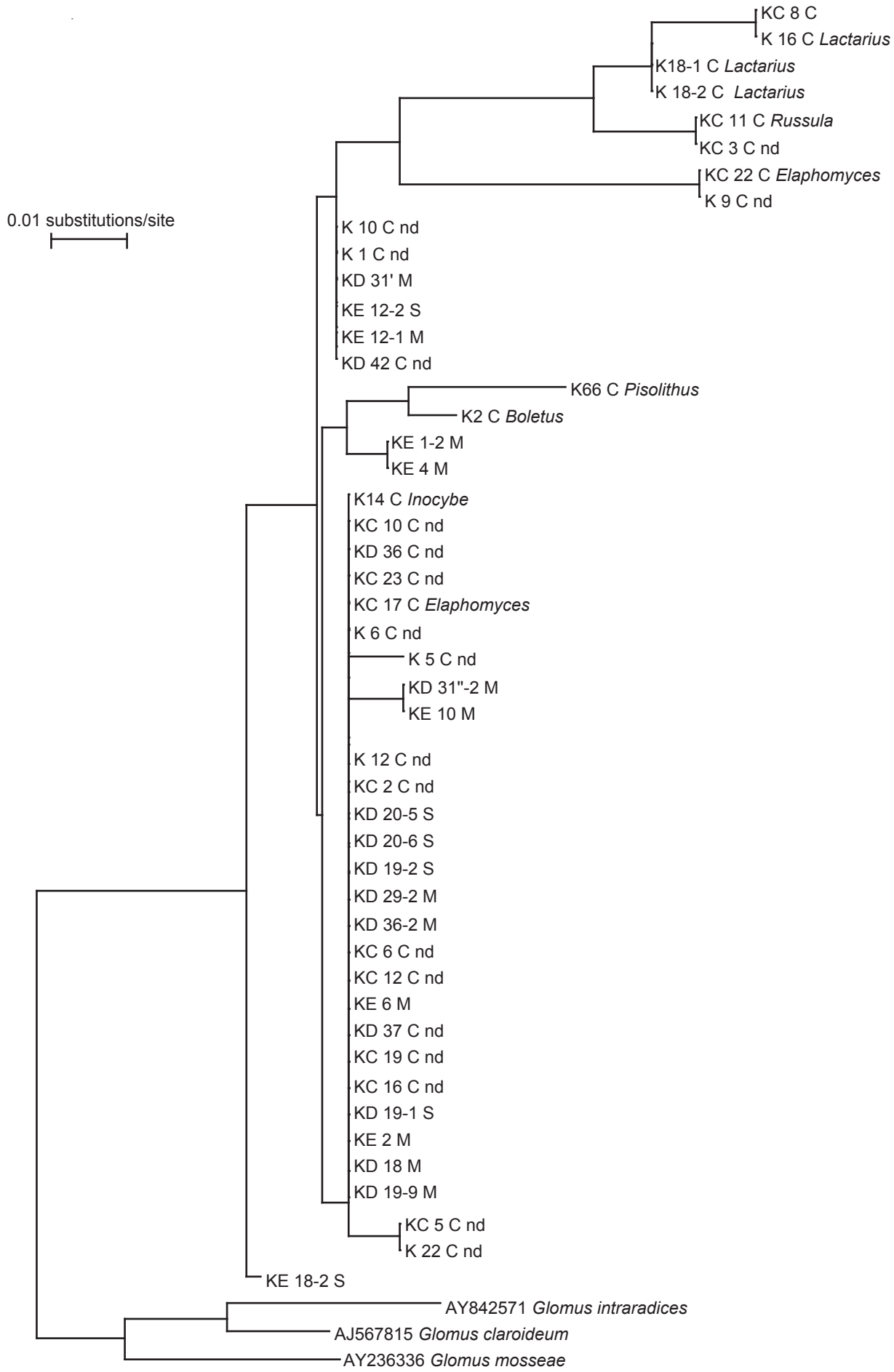


Figure 37. Phylogenetic grouping (maximum likelihood) of 47 samples on the basis of their 5.8 S sequences

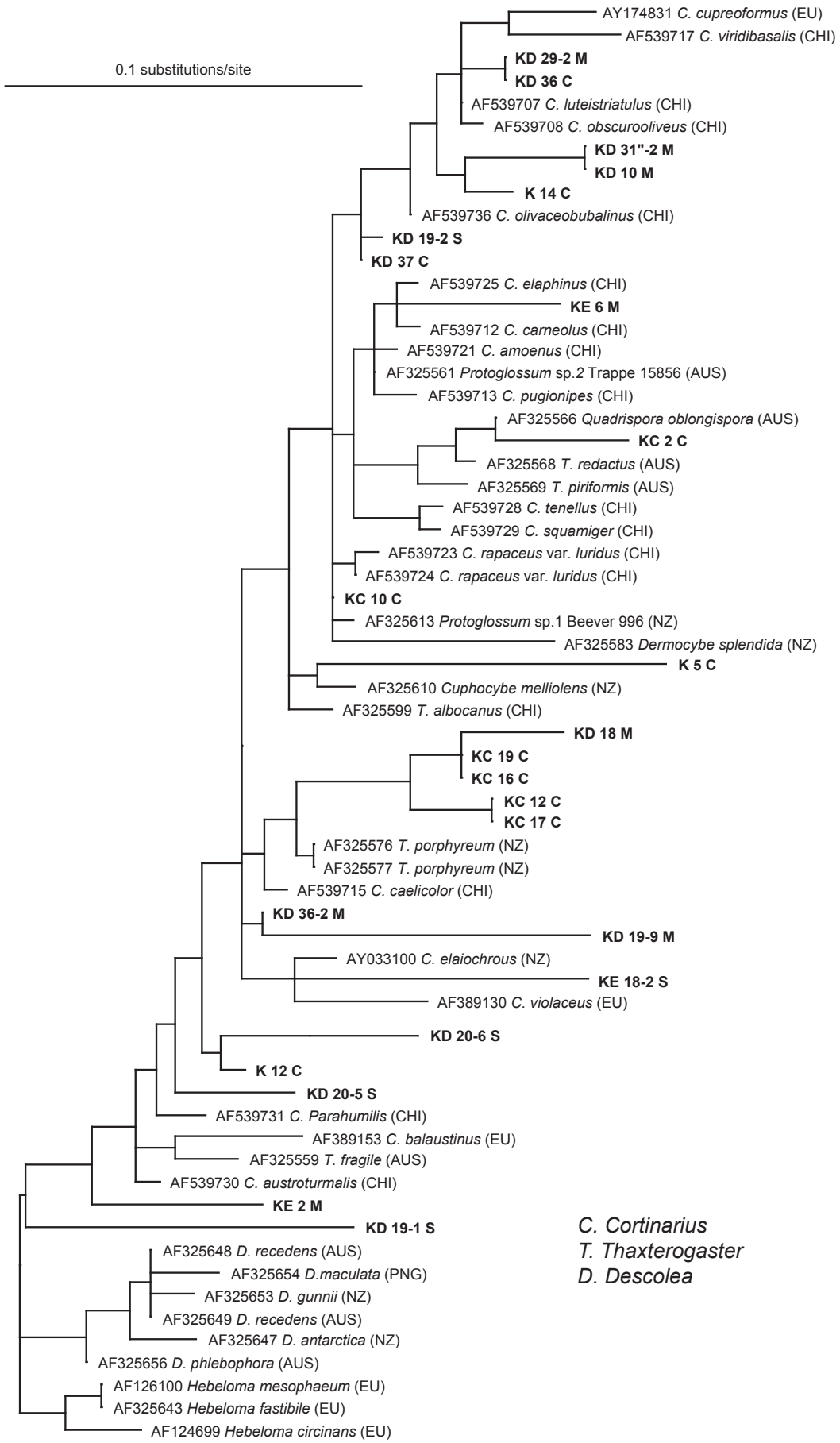


Figure 38. Phylogenetic placement (maximum likelihood) of unknown mycorrhizal types (according to their ITS sequences) belonging to the Cortinariaceae family in bold compared to sequences in GenBank. Provenance of the Genbank sequences: (EU) Europe, (CHI) Chile, (AUS) Australia, (NZ) New Zealand and (PNG) Papua New Guinea. *C. Cortinarius, T. Thaxterogaster, D. Descolea*

Species	Collection country	GenBank accession no.
Cortinarius amoenus	Chile	AF539721
Cortinarius austroturmalis	Chile	AF539730
Cortinarius balaustinus	Europe	AF389153
Cortinarius caelicolor	Chile	AF539715
Cortinarius carneolus	Chile	AF539712
Cortinarius cupreoformus	Europe	AY174831
Cortinarius ealiochrous	New Zealand	AY033100
Cortinarius elaphinus	Chile	AF539725
Cortinarius luteistriatulus	Chile	AF539707
Cortinarius obscurooliveus	Chile	AF539708
Cortinarius olivaceobubalinus	Chile	AF539736
Cortinarius parahumilis	Chile	AF539731
Cortinarius pugionipes	Chile	AF539713
Cortinarius rapaceus var. *luridus*	Chile	AF539723
Cortinarius rapaceus var. *luridus*	Chile	AF539724
Cortinarius squamiger	Chile	AF539729
Cortinarius tenellus	Chile	AF539728
Cortinarius violaceus	Europe	AF389130
Cortinarius viridibasalis	Chile	AF539717
Cuphocybe melliolens	New Zealand	AF325610
Derlocybe splendida	New Zealand	AF325583
Descolea antarctica	New Zealand	AF325647
Descolea gunnii	New Zealand	AF325653
Descolea maculata	Papua New Guinea	AF325654
Descolea phlebophora	Australia	AF325656
Descolea recedens	Australia	AF325648
Descolea recedens	Australia	AF325649
Hebeloma circinans	Europe	AF124699
Hebeloma fastibile	Europe	AF325643
Hebeloma mesophaeum	Europe	AF126100
Protoglossum sp.1 Beever 996	New Zealand	AF325613
Protoglossum sp.2 Trappe 15856	Australia	AF325561
Quadrispora oblongispora	Australia	AF325566
Thaxterogaster albocanus	Chile	AF325599
Thaxterogaster fragile	Australia	AF325559
Thaxterogaster piriformis	Australia	AF325569
Thaxterogaster porphyreum	New Zealand	AF325576
Thaxterogaster porphyreum	New Zealand	AF325577
Thaxterogaster redactus	Australia	AF325568

Table 16. Reference species belonging to the Cortinariaceae family used in this study

known southern beech, reported as naturally ectomycorrhizal in Australia, New Zealand and South America (Valenzuela et al., 1999; McKenzie et al., 2000; Halling, 2001).

Mycorrhization was highlighted in the ectomycorrhizal roots but also identified in the hyphal mats of the soils under the different mycorrhizal plant species and in the sporophores. This approach enabled us to get a picture of the general above- and below-ground diversity since recent studies have shown that there was little correlation between diversity of sporophores and ectomycorrhizal roots (Dahlberg et al., 1996; Gardes et Bruns, 1996a; Buscot et al., 2000; Horton et Bruns, 2001). Furthermore, Landerweert et al. (2003) showed that using internal transcript spacers on mycelium from soils gave an extra insight on the diversity of the fungal communities.

Only two sporophores were collected in Formation 3, which shows the divergence between the above and below ground fungal community. This probably results from the environmental conditions of the maquis, which are not optimal for fungal fructification as very dry conditions prevail and the soil contains little organic matter (Slankis, 1974; Brundrett, 1991; Smith et al., 1997). Furthermore, the presence of *Pisolithus* as a sporophore, which is close to those identified by Anderson et al. (1998; 2001) in Australia and Aggangan (1998) in New Caledonia, is not surprising in the maquis type vegetation dominated by sclerophyllous plants, since this genus is known to be well-adapted to growth in mineral soils as an "early stage" mycorrhizal fungus, until forest soil conditions develop (Gardner et Malajczuk, 1988; Stahl et al., 1988; Brundrett, 1991). The presence of *Cortinarius* in this ecosystem is also of prime importance since it is one of the first records of ectomycorrhizal *Cortinarius* species in the tropics (Murrill, 1912; Singer et al., 1983; Peintner et al., 2003). This genus is among the most frequently recorded ectomycorrhizal fungal genera in many European and North American conifer forests (Alexander et Watling, 1987; Villeneuve et al., 1989) along with Australian eucalypt forests (Malajczuk et al., 1987; Chambers et al., 1999; Sawyer et al., 1999).

Ectomycorrhizal symbioses were also found in Formation 4 in the lower part of the toposequence. A great diversity of genera was determined by molecular methods. However, in each type of sample, the presence of the genus *Cortinarius* and other genera of the Cortinariaceae is noted. This taxa is dominant among the sporophores and ectomycorrhizae. If the dominance of the genus *Cortinarius* and family Cortinariaceae in *Nothofagus* forests is well documented in South America (Valenzuela et al., 1999; Garnica et al., 2002; Garnica et al., 2003), Australia (Bougher et al., 1994; Halling, 2001) and New Zealand (McKenzie et al., 2000), this study represents the first record in New Caledonia.

Moreover, in all 4 plant formations, all plants, be they dominant or not, were found mycorrhizal with vesicular arbuscular fungi. Furthermore, it is noticeable that nitrogen fixing plants, be they leguminous or actinorhizal were absent from any of the formations we studied. Elucidating the nitrogen entries in these ecosystems would probably deserve more studies.

4.2 Biogeography and coevolution

The dominance of Cortinariaceae in the *Nothofagus* forest of the Koniambo massif of New Caledonia and the close phylogenetic relation with Cortinariaceae from the Pacific rim gives a new insight into the phylogeography of this fungal family and on the relationships with its host plant.

Nothofagus incorporates four subgenera and 35 species in 6 isolated landmasses Australia, New Caledonia, New Guinea, New Zealand, South America and Tasmania (Hill et Dettmann, 1996; Swenson et al., 2000). Swenson et al. (Swenson et al., 2001b) have shown that the biogeography of *Nothofagus* supports the Gondwana break-up sequence and that the four major lineages were already present 80 Myr ago prior to the break up of the Gondwana eastern margin (figure 39). The *Nothofagus* members of New Caledonia belong to the *Brassospora* subgenus which also englobes species from New Guinea and fossil species from New Zealand, Antarctica, South America and Australia. The presence of species belonging to the *Brassospora* subgenus in Papua New Guinea and New Caledonia can be explained by dramatic tectonic events since the mid-Cenozoic (Veevers et al., 1991; Hallam, 1994) which provided habitable niches in tropical latitudes (Swenson et al., 2001a). Similarities between the fossil record of Northeastern Australia and extant species of Papua New Guinea indicate that subgenus *Brassospora* reached Papua New Guinea via Australia. Similarly pollen records suggest that subgenus *Brassospora* reached New Caledonia via New Zealand. These results make unlikely a possible biotic interchange between Papua New Guinea and New Caledonia during the late Miocene. Strong evidence exists to support the possible coevolution of *Nothofagus* and ectomycorrhizal fungi from the Cortinariaceae family (Bougher et al., 1994; Halling, 2001; Halling et Mueller, 2002) in the Southern Hemisphere. The data accumulated in the *Nothofagus* forest of the Koniambo massif identifies different clades specific to New Caledonia with close relationships with the New Zealand members of the Cortinariaceae family. This infers that the colonisation of New Caledonia by the subgenus *Brassospora* from New Zealand was done in presence of the Cortinariaceae fungal partner. The presence of fungi belonging to this family associated with the Myrtaceae *Tristaniopsis* can be explained

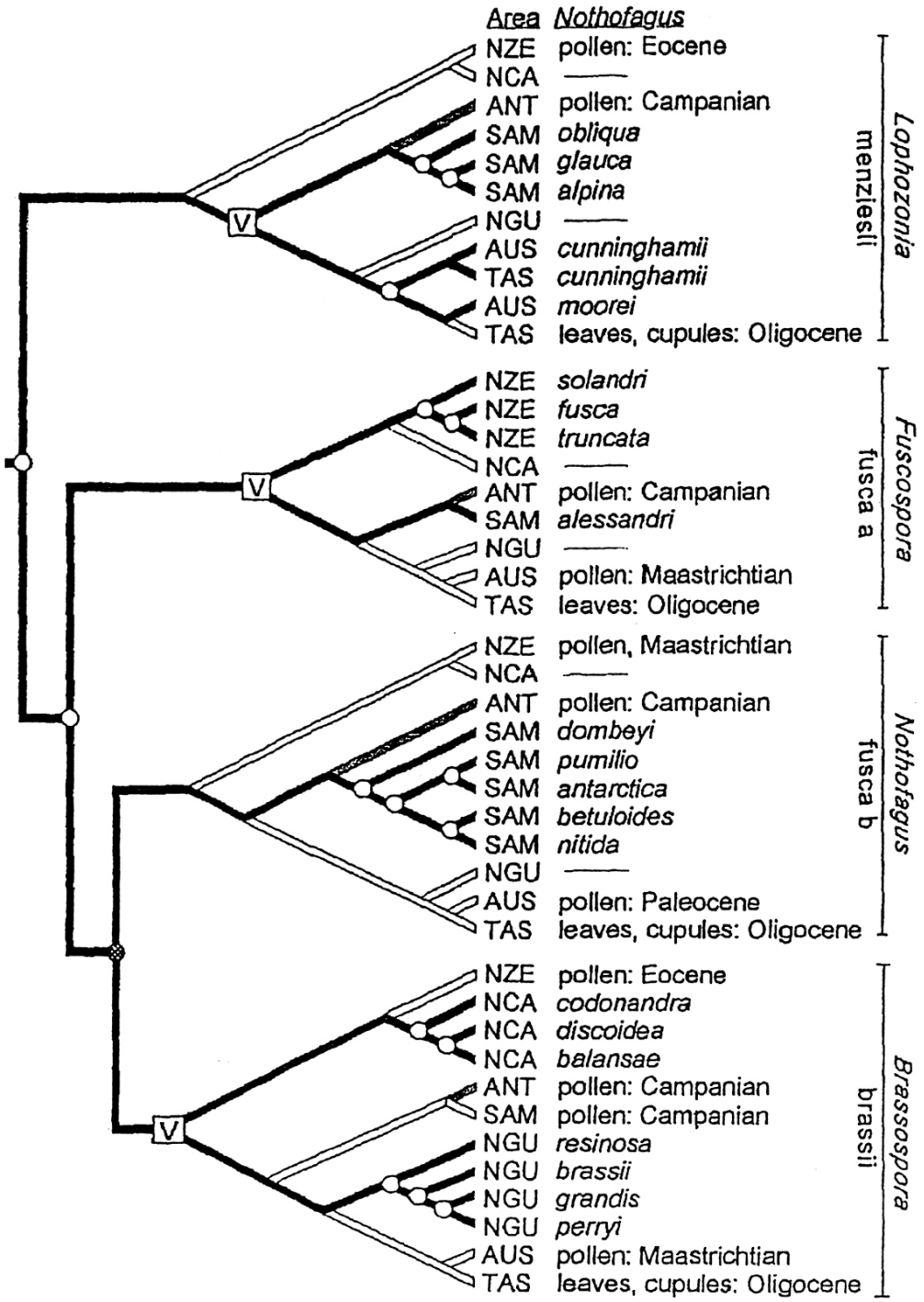


Figure 39. The best reconstruction of *Nothofagus* history following the traditional break-up sequence of Gondwana. Subgeneric classification and pollen type are shown next to the tree. Unfilled circles represent sympatric speciations, where the two most basal took place in a landmass corresponding to East Gondwana before it rifted 80-90 Myrs ago. The filled circle is an incongruent node based on extant taxa, but including the fossil record; it is explained as an additional sympatric speciation. Vicariance events (V) are hypothesised at the base of three subgenera. Extant lineages with terminal taxa are shown with black branches; extinct but predicted lineages including fossil and geological era are show with unfilled branches. Due to complete extinction in Antarctica the branches are shaded and the area highlighted in bold. Areas of endemism: ANT, Antarctica; AUS, Australia; NCA, New Caledonia; NGU, New Guinea; NZE; New Zealand; SAM, South America; TAS, Tasmania. Swenson et al., 2001.

by the ability of these fungi to switch hosts (Bougher et al., 1994). Thus we hypothesize that the fungi *Cortinarius* have colonized the *Tristaniopsis* maquis adjacent to the forest but have not yet colonized the plant formation located on the plateau further away from the source in the talweg. This ability was demonstrated in the laboratory by pure culture synthesis of ectomycorrhizae with *Nothofagus* and *Eucalyptus* using isolated of *Descolea maculata* Bougher & Malajcuk (Cortinariaceae) from Western Australia eucalypts forests (Bougher, 1987).

This new insight on the coevolution of *Nothofagus* and *Cortinarius* brings a new aspect on the conservation issues and the management of ecological restoration of the New Caledonia nickel mines. The dominance of the Cortinariaceae fungi in two plant formations and within the ectomycorrhizae, soil mycelium and sporophores compartment shows the necessity to consider these partners in the early stages of restoration processes, e.g. through isolation and *in vitro* multiplication and inoculation, as long as they are cultivable. These fungi may thus facilitate plant nutrition and survival in the first stages of restoration as well as soil cohesion through fungal mats (photo 1). Furthermore, the specific nature of the partnership will enable conservation of this highly endemic ecosystem. However, in order to achieve these goals, further research on diversity and occurrence of these fungi needs to be performed as well as on the processes involved in adaptation to these extreme soil conditions.

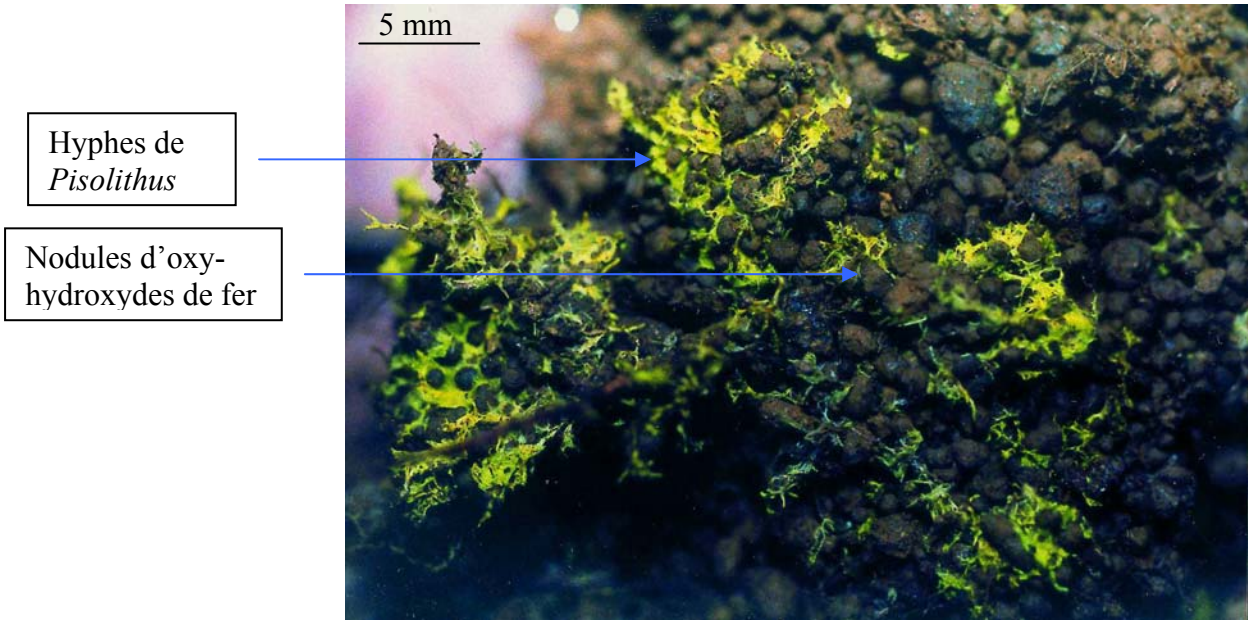


Photo 1. Agrégation organo-minérale entre les hyphes de *Pisolithus* sp. et les nodules d'oxy-hydroxydes de fer dans un mat mycélien du maquis arbustif à *Tristaniopsis*

Conclusions générales

1. Synthèse

Les relations entre l'altérosphère et la biocoenose sont réciproques. Par son activité biologique la biocoenose des terrains latéritiques participe à la formation des puissants manteaux comme cela a été montré dans les écosystèmes de la ceinture inter tropicale mondiale (Lucas et al., 1993; Alexandre et al., 1997; Chadwick et al., 1999; Kirman, 2003). La Nouvelle-Calédonie est un site privilégié pour l'étude des écosystèmes terrestres tropicaux et des relations sols - plantes. Une flore hautement spécifique s'y est développée dans un contexte extrême de teneurs naturelles élevées en métaux reconnus par ailleurs potentiellement toxiques (Jaffré, 1992). Notre travail a été réalisé sur une séquence représentative des écosystèmes miniers du Massif du Koniambo alliant un contexte morphologique, géologique et d'altération caractéristique sur lequel s'est développé une flore adaptée, spécifique et à fort endémisme. Cette séquence topographique s'étend d'un plateau à 900 m d'altitude à un talweg à 700 m sur lequel sont présentes quatre formations végétales endémiques.

Dans ce contexte, les objectifs fixés étaient de mieux comprendre le cycle biogéochimique du nickel et des métaux associés et d'étudier la biodiversité dans le continuum sols - plantes - microorganismes symbiotiques sur un bassin versant naturel du massif du Koniambo ; et ainsi de tirer des applications pour la restauration écologique des sites miniers.

1.1 Géochimie et disponibilité des métaux

La géochimie sépare quatre pôles au sein de la séquence, qui correspondent à des lithologies parentales bien différenciées. La roche mère caractérise le pôle silicium et magnésium. La saprolite grossière tout en conservant la signature Si et Mg de la roche-mère associe nickel et fer à sa base et cobalt, manganèse, fer, silicium et magnésium à son sommet. La saprolite fine exprime l'association pôle fer, cobalt et manganèse à sa base, et fer, aluminium et chrome à son sommet. Ces mêmes éléments caractérisent l'horizon nodulaire et la cuirasse. Le long du bassin versant étudié, le profil d'altération est tronqué selon le gradient altitudinal et ainsi les différents horizons lithologiques se retrouvent successivement en sub-surface sous un sol de colluvions plus ou moins organique. Les extractions chimiques sélectives démontrent que deux facteurs contrôlent la mobilité des métaux dans les sols et les horizons en sub-surface. Un facteur minéral signant la saprolite grossière et marquant la

disponibilité des métaux liés aux silicates néoformés (willemseite, serpentine), phases porteuses du nickel et des métaux associés, et un facteur "matière organique" dans les sols liés à sa capacité de rétention - libération des métaux. En conséquence, sur le plateau, où les profils d'altération sont épais, la zone d'influence des racines est cantonnée aux horizons riches d'oxy-hydroxydes de fer, la disponibilité en métaux est faible et le cycle biologique via l'horizon organique n'intègre que peu de métaux. Sur les pentes la proximité de la saprolite grossière induit un recyclage biologique fort des métaux par les plantes vers les sols où les métaux sont complexés au sein de la litière. Dans les vallées en aval, l'absence de saprolite grossière entraîne une très faible mobilisation des métaux dans le cycle biologique.

1.2 Minéraux et métaux associés des horizons de surface

La nature minéralogique et la réactivité des horizons de surface qu'ils soient d'altération *in situ* ou de colluvionnement viennent d'être soulignées en ce qui concerne le cycle biologique. Par ailleurs, au sein du profil d'altération, le réservoir de nickel le plus important en volume correspond à l'horizon de saprolite fine et à l'horizon nodulaire avec des concentrations totales en NiO de l'ordre de 1 %. Tous ces horizons sont largement dominés par les oxy-hydroxydes de fer dont la goethite est le minéral majoritaire. Les deux autres oxydes de fer présents sont l'hématite et la maghémite. Schwertmann et Latham (1986) ont montré que dans les sols du massif de Tiébaghi ces deux minéraux se formaient lors du chauffage de la goethite, celle-ci renfermant des teneurs élevées en métaux substitués au fer, notamment l'aluminium. Nos résultats confirment que l'hématite et la maghémite se forment par transformation minéralogique de la goethite lors du chauffage (en condition oxydante et réductrice respectivement). Lors du traitement thermique, la déshydroxylation de la goethite entraîne une diffusion vers la surface du nickel, du chrome et de l'aluminium substitués. Ainsi les métaux localisés dans le réseau cristallin de la goethite sont transférés en surface lors des réarrangements cristallographiques de l'hématite ou de la maghémite, ils deviennent alors plus facilement accessibles à l'altération. Cet effet thermique pourrait être induit naturellement par les feux de brousse, l'hématite et la maghémite, que l'on trouve toujours en faible proportion, en seraient alors la conséquence.

1.3 Relation métaux - plantes, stratégies d'adaptation

Pour leur nutrition, les plantes et la mycoflore associée sont capables de faire varier les conditions d'acidité et d'oxydoréduction de la rhizosphère, rendant solubles et assimilables certains nutriments et par conséquence les métaux phytotoxiques associés dans les phases minérales (Marschner, 2002). Vis-à-vis de cette présence en métaux solubles à des concentrations élevées dans la rhizosphère les plantes inféodées aux terrains riches en métaux ont développé des stratégies adaptatives pour réduire la phytotoxicité (Baker et al., 1994).

1.3.1 Spéciation du nickel dans les feuilles d'hyperaccumulatrice

Une des stratégies adaptatives est l'hyperaccumulation des métaux dans la plante sous une forme non toxique (Brooks et al., 1977). Une fois le métal incorporé par les racines, la plante le complexe à diverses molécules organiques lors du transfert vers les parties aériennes pour le stocker au niveau des cellules foliaires. En ce qui concerne le nickel, des études récentes ont montré que le nickel était complexé à l'histidine, la nicotianamine et le citrate lors du transfert des racines vers les feuilles (Krämer et al., 1996; Vacchina et al., 2003). Dans les feuilles, le Ni est stocké dans les vacuoles des cellules épidermiques (Mesjasz-Przybylowicz et al., 1997; Bhatia et al., 2004).

Nos résultats sur *Sebertia acuminata*, *Phyllanthus favieri* et *Geissois pruinosa*, trois plantes hyperaccumulatrices de nickel et endémiques à la Nouvelle-Calédonie, montrent que le nickel est localisé dans les cellules de l'épiderme foliaire probablement dans les vacuoles. Pour ces trois plantes, le nickel est majoritairement sous forme de complexes organométalliques de symétrie octaédrique avec comme premier voisin 6 atomes d'oxygène à une distance d'environ 2 Å et comme second voisin probablement des atomes de carbone à une distance proche de 2.9 Å.

Cette stratégie d'adaptation par accumulation, n'est connue que pour quarante espèces sur les 1900 recensées aujourd'hui sur les sols nickelifères issus de l'altération latéritique des péridotites en Nouvelle-Calédonie (Jaffré, 1992). La majorité des plantes des terrains ultramafiques de Nouvelle-Calédonie a développé d'autres stratégies d'adaptation aux terrains métallifères. Elles sont exclusives soit au niveau racinaire en empêchant l'absorption du métal, soit au niveau supérieur en empêchant le transfert des métaux des racines vers les parties aériennes (Ernst, 1976). Les stratégies d'exclusion sont nombreuses les plantes pouvant exuder diverses molécules organiques pour réguler l'acidité, les conditions rédox de

la rhizosphère et, par conséquence, la solubilité de certains métaux à proximité de leurs racines. Toutefois les études de Brundrett (1991) et Smith et al. (1997) montrent que, dans une majorité d'écosystèmes naturels, les plantes sont associées en symbiose à des champignons mycorhiziens. Le rôle principal de ces symbiontes, que ce soit les champignons endomycorhiziens (VAM) ou les ectomycorhiziens (ECM), est d'augmenter la zone de prospection racinaire et la diversité des molécules exudées pour faciliter la nutrition minérale et organique des plantes. Comme pour les plantes, la présence de métaux dans les sols est toxique pour ces champignons. Toutefois des études récentes montrent que certains champignons symbiotiques développent des mécanismes de résistance sur les terrains riches en métaux (Jasper et Davy, 1993; Weissenhorn et al., 1995; Amir et al., 1997)

1.3.2 Étude de la Mycorhization

Ainsi sur la séquence topographique étudiée, nos résultats montrent que les plantes dominantes des quatre formations végétales présentent toutes des infections endomycorrhiziennes. Trois espèces *Costularia arundinacea*, *C. nervosa* et *Lepidosperma perteres* appartiennent à la famille des Cyperaceae pourtant répertoriée comme ayant de faibles affinités avec les mycorhizes. *Phyllanthus favieri* hyperaccumulatrice de nickel est aussi endomycorhizée, pourtant ce type de plantes est connu pour ne pas être mycorhizé ou seulement de façon exceptionnelle (Khan et al., 2000; Turnau et Mesjasz-Przybylowicz, 2003). Dans les sols, la présence de spores de champignons endomycorhiziens (essentiellement du genre *Glomus* en cours d'identification) malgré les teneurs élevées en Ni disponible, indique l'adaptation de ces symbiontes aux conditions extrêmes des sols. Quatre espèces présentent des symbioses ectomycorrhiziennes *Tristaniopsis guillainii* et *T. calobuxus* deux Myrtaceae dominantes dans le maquis arbustif en position paraforestière et *Nothofagus balansae* et *N. codonandra* deux Nothofagaceae dominantes dans la forêt humide du talweg. Une grande diversité de genre ectomycorhizien a été caractérisée mais le genre *Cortinarius* est dominant. La dominance du genre fongique *Cortinarius* (considéré pourtant comme étant de milieu tempéré) comme partenaire symbiotique de ces espèces végétales permet d'émettre trois hypothèses (i) la sélection naturelle imposée par ces sols extrêmes a permis la préservation d'un genre de champignon généralement inféodé à des zones à climat tempéré; (ii) le genre fongique *Cortinarius* aurait co-évolué dans le Gondwana avec le genre végétal *Nothofagus;* (iii) la dominance de ce genre de champignon dans le maquis à *Tristaniopsis* serait une infection de voisinage provenant des *Nothofagus,* le genre *Tristaniopsis* étant

répertorié comme étant uniquement endomycorhizé. Nos résultats tendent ainsi a montrer que les symbioses fongiques jouent un rôle capital dans les écosystèmes miniers de Nouvelle-Calédonie.

2. Applications

Les techniques de revégétalisation en Nouvelle-Calédonie ont fortement évolué depuis les années 70, avec la prise de conscience générale du respect et de la valorisation de l'Environnement (Jaffré et Pelletier, 1992). Les compagnies minières auront pour objectif de réaliser une restauration écologique pendant et post activité minière et ainsi permettre la préservation de la biodiversité dans les écosystèmes endémiques de la Nouvelle-Calédonie. Nos résultats sur les écosystèmes étudiés avant anthropisation permettent de faire certaines recommandations.

2.1 Gestion des sols

Pour les quatre formations végétales, les sols de surface (topsoils) sont homogènes en termes de composition minéralogique, géochimique et structurale. Ils sont constitués de nodules d'oxy-hydroxydes de fer de taille millimétrique très peu cohérents. La partie biologiquement active des sols (renfermant bactéries et champignons) le long de la séquence étudiée est concentrée dans les 30 premiers centimètres de surface, cette partie est fondamentale pour la disponibilité des éléments nutritifs pour les végétaux et représente la partie la plus importante pour une survie des plantes sur le long terme. De plus, nos résultats montrent une possible co-évolution entre les champignons mycorhiziens et les plantes hôtes, renforçant les caractéristiques d'adaptation des organismes biologiques à ces écosystèmes sur une échelle de temps variant de plusieurs dizaines de million d'années ; ceci accentue le caractère essentiel de ces symbioses endémiques dans l'adaptation des plantes à ces sols dépourvus de nutriments et pour la cohésion des sols face à l'érosion mécanique (photo 1). Une inoculation de ces symbiontes spécifiques aux terrains miniers et aux plantes endémiques pendant les phases d'élevage en pépinières en ajoutant au substrat un pourcentage de sol riche en champignons mycorrhiziens ou par ajout au mélange utilisé pour l'hydroseeding semble ainsi incontournable.

L'étude phytosociologique des assemblages de végétaux sur le bassin versant étudié a montré l'existance d'un gradient de biodiversité du plateau vers le talweg. Les maquis de

plateau et de versant, dominés par les Cyperaceae, sont les moins riches en espèces végétales et ne favorisent pas la succession secondaire. Très peu de jeunes plants y sont observés. Dans les itinéraires de restauration écologique, l'utilisation des Cyperaceae, qui est capitale pour la stabilisation des sols à forte pente, devra donc être contrôlée pour ne pas entraver la succession secondaire naturelle. D'autre part, la localisation de la forêt à *Nothofagus* et du maquis arbustif dans les parties de la séquence les plus humides, indique que la revégétalistion de ces formations devra être effectuée dans les sites où l'eau est la plus accessible ainsi la gestion de l'eau et la replantation devront être étudiées en parallèle.

2.2 Phytoremédiation

L'utilité des plantes hyperaccumulatrices de métaux pour une remédiation des terrains contaminés en métaux n'est plus à démontrer (Gardea-Torresdey et al.; Raskin et Ensley, 2000; Krämer, 2005). La présence de *Phyllanthus favieri*, une plante hyperaccumulatrice de nickel dans la flore du Koniambo, permet donc d'envisager son utilité directe pour la décontamination de certains sites pollués en nickel. D'autre part, son utilisation dans la phytoremédiation par phytoextraction du nickel, pourrait sur le long terme mener au phytomining c'est à dire la récupération du nickel stocké par calcination de ces plantes.

2.3 Traitement du minerai

Nos résultats sur la géochimie et la minéralogie des oxy-hydroxydes de fer des sols montrent que par chauffage, la goethite se transforme en hématite et en maghémite. Lors de cette transformation minéralogique le nickel substitué au fer dans le réseau cristallin de la goethite, est expulsé en surface de l'hématite et la maghémite néoformées. Ce sont ces goethites qui sont traitées par hydrométallurgie dans des bains d'acide sulfurique concentré pour libérer le nickel. Un prétraitement par chauffage permettrait de rendre beaucoup plus accessible le nickel aux solutions d'attaque.

3. Perspectives

Cette étude a permis d'explorer certains aspects du cycle biogéochimique du nickel dans les écosystèmes développés sur roche ultrabasique de la Nouvelle-Calédonie, elle laisse néanmoins certaines questions sans réponse et des interprétations à valider.

La mise en évidence du recyclage biologique du nickel de la saprolite grossière vers les horizons de surface n'a pas permis une réelle quantification des étapes de ce cycle. Une étude approfondie de la biomasse végétale ainsi que les cinétiques de transfert des métaux devrait être réalisée. Ceci passe aussi par une réelle quantification de la spéciation des métaux dans les sols. Les oxy-hydroxydes de fer sont le réservoir majoritaire des métaux dans les sols et sont susceptibles de libérer ces métaux dans des conditions particulières. La quantification de la translocation des métaux au sein des oxy-hydroxydes de fer ainsi que la position cristallographique au sein des phases porteuses n'ont pu être réalisé. En effet nous avons suivi cette distribution d'un point de vue purement minéralogique et géochimique. L'isolement de ces phases minérales néoformées et leur étude par microscopie électronique à balayage et transmission ainsi que par des techniques de spectroscopie d'absorption de rayons X permettraient d'établir l'environnement atomique des métaux et les mécanismes de diffusion. D'autre part, l'impact de la flore et mycoflore sur la spéciation des métaux n'a été abordé que qualitativement. Les véritables mécanismes de solubilisation des phases minérales par les bactéries et les champignons sont inconnus dans cet écosystème. Un modèle pourrait être défini pour les ectomycorhizes dans les mats mycéliens (photo 1). Des coupes fines réalisées dans ces associations couplées à des techniques d'analyses fines (ICP-MS à ablation laser, nano-SIMS, microsonde électronique) permettraient d'étudier la localisation des hyphes mycéliens dans les phases minérales et la quantification des métaux dans les différents compartiments organiques et minéraux. Des techniques de lixiviations en milieu contrôlé et couplées à de l'HPLC permettraient de quantifier et caractériser les molécules biologiques sécrétées par les champignons ainsi que les complexes organométalliques formés. Ces techniques donneront des résultats exploitables seulement si les microorganismes endémiques sont isolés et caractérisés en parallèle. Par ailleurs, il est accepté de tous que les bactéries jouent un rôle fondamental dans la libération des métaux, la caractérisation de la diversité des communautés bactériennes spécifiques aux terrains miniers devra être réalisée en utilisant des techniques de marquage biochimique (quantification et caractérisation d'acides gras) et de biologie moléculaire (RFLP et séquençage).

Enfin cette étude a permis d'entrevoir quelques mécanismes d'adaptation des plantes endémiques à ces sols considérés comme phytotoxiques (i) hyperaccumulation des métaux dans les parties aériennes et (ii) utilisation des champignons comme contrôle de la toxicité par exclusion ; mais seuls les mécanismes de complexation des métaux dans les cellules foliaires de *Phyllanthus favieri* ont été abordés. L'absorption et la translocation n'ont pas été étudiées, ceci pourrait être réalisé par comparaison au modèle qu'est *Thlaspi caerulescens*, par

couplage de techniques biochimiques et moléculaires utilisées par Krämer et al. (1996) et Vacchina et al. (2003).

C'est en concentrant nos efforts de recherche sur un site spécifique et de mieux en mieux calibré que de réelles avancées pourront être réalisées. L'écosystème du Koniambo est hautement diversifié et fait l'objet d'études pour la mise en place d'un projet minier d'envergure internationale. Il représente donc le cadre idéal pour continuer nos études sur le cycle biogéochimique du nickel et des métaux associés et completer nos connaissances sur les processus de restauration écologique.

Bibliographie

Aggangan, N. S., Dell, B. et Malajczuk, N. (1998). Effects of chromium and nickel on growth of the ectomycorrhizal fungus *Pisolithus* and formation of ectomycorrhizas on *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake. Geoderma, **84**, 15-27.

Alexander, I. J. et Watling, R. (1987). Macrofungi of Sitka spruce in Scotland. Proc. R. Soc. Edinburgh, **93B**, 107-115.

Alexandre, A., Meunier, J. D., Colin, F. et Koud, J. M. (1997). Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processe. Geochimica et Cosmochimica Acta, **61**, 677-682.

Ames, R. N., Reid, C. P. P., Porter, L. K. et Cambardella, C. (1983). Hyphal uptake and transport of nitrogen from two ^{15}N labelled sources by *Glomus mosseae*, a vesicular arbuscular mycorrhizal fungus. New Phytol, **95**, 381-396.

Amir, H., Jasper, D. et Abbott, L. K. Tolerance to Ni of arbuscular mycorrhizal fungi from New Caledonian ultramafic soils. Australian Journal of Soil Research, submitted.

Amir, H., Pineau, R. et Violette, Z. (1997). Premiers résultats sur les endomycorhizes des plantes de maquis miniers de Nouvelle-Calédonie. *In* The Ecology of Ultramafic and Metalliferous Areas. T. Jaffré, R. D. Reeves and T. Becquer (Eds). ORSTOM Nouméa. Special. 79-85.

Amir, H. et Pineau, R. (2003a). Relationship between extractable Ni, Co and other metals and some microbiological characteristics of different ultramafic soils from New Caledonia. Australian Journal of Soil Research, **41**, 215-228.

Amir, H. et Pineau, R. (2003b). Release of Ni and Co by microbial activity in New Caledonian ultramafic soils. Canadian Journal of Microbiology, **49**, 288-293.

Anand, R. R. et Gilkes, R. J. (1987). The association of maghemite and corundum in Darling Range laterites, Western Australia. Australian Journal of Soil Research, **35**, 303-311.

Andersen, A. N. et Braithwaite, R. W. (1992). Burning for conservation of the Top End's Savannas. *In* Conservation and development issues in northern Australia. I. Moffatt and A. Webb (Eds). Darwin, Australia, North Australian Research Unit. 117-122.

Anderson, I. C., Chambers, S. M. et Cairney, J. W. G. (1998). Molecular determination of genetic variation in *Pisolithus* isolates from a defined region in New South Wales, Australia. New Phytol., **138**, 151-162.

Anderson, I. C., Chambers, S. M. et Cairney, J. W. G. (2001). Distribution and persistence of Australian *Pisolithus* species genets at native sclerophyll forest field sites. Mycological Research, **105**, 971-976.

Aubouin, J., Mattauer, M. et Allègre, C. (1977). La couronne ophiolitique périaustralienne: un charriage océanique représentatif des stades précoces de l'évolution alpine. C. R. Acad. Sc. Paris, **285**, 953-956.

Avias, J. (1967). Overthrust structure of the main ultrabasic New Caledonian massives. Tectonophysics, **4**, 531-541.

Baker, A. J. M., Proctor, J. et Reeves, R. D. (1992). 510. Andover, Hampshire, UK, Intercept, pp. 510.

Baker, A. J. M., McGrath, S. P., Sidoli, C. M. D. et Reeves, R. D. (1994). The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. Ressources, Conservation and Recycling, **11**, 41-49.

Baker, A. J. M., McGrath, S. P., Reeves, R. D. et Smith, J. A. C. (2000). Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils. *In* Phytoremediation of Contaminated Soil and Water. N. Terry and G. S. Banuelos (Eds). Boca Raton, FL, USA, CRC Press Inc.

Barthlott, W., Lauer, W. et Placke, A. (1996). Global distribution of species diversity in vascular plants: towards a world map of phytodiversity. Erkunde, **50**, 317-327.

Batianoff, G. N. et Singh, S. (2001). Central Queensland serpentine landforms, plant ecology and endemism. South African Journal of Science, **97**, 495-500.

Beauvais, A. et Colin, F. (1993). Formation and transformation processes of iron duricrust systems in tropical humid environment. Chemical Geology, **106** (1-2), 77-101.

Beauvais, A. et Roquin, C. (1996). Petrological differentiation patterns and geomorphic distribution of ferricretes in Central Africa. Geoderma, **73** (1-2), 63-82.

Becquer, T., Bourdon, E. et L'Huillier, L. (1995a). Mobilité du nickel des sols ferralitiques ferritiques du Sud de la Nouvelle-Calédonie. *In* The Ecology of Ultramafic and Metalliferous Areas. T. Jaffré, R. D. Reeves and T. Becquer (Eds). Nouméa, ORSTOM Nouméa. Special. 57-63.

Becquer, T., Bourdon, E. et Pétard, J. (1995b). Disponibilité du nickel le long d'une toposéquence de sols développés sur roches ultramafiques de Nouvelle-Calédonie. C. R. Acad. Sc. Paris, **321** (série II a), 585-592.

Bhatia, N. P., Walsh, K. B., Orlic, I., Siegele, R., Ashwath, N. et Baker, A. J. M. (2004). Studies on spatial distribution of nickel in leaves and stems of the metal hyperaccumulator *Stackhousia tryonii* Bailey using nuclear microprobe (micro-PIXE) and EDXS techniques. Functional Plant Biology, **31** (11), 1061-1074.

Bhatia, N. P., Walsh, K. B. et Baker, A. J. M. (2005). Detection and quantification of ligands involved in nickel detoxification in a herbaceous Ni hyperaccumulator *Stackhousia tryonii* Bailey. J. Exp. Bot., **56** (415), 1343-1349.

Bidwell, S. D., Crawford, S. A., Woodrow, I. E., Sommer-Knudsen, J. et Marshall, A. T. (2004). Sub-cellular localization of Ni in the hyperaccumulator *Hybanthus floribundus* (Lindley) F. Muell. Plant, Cell and Environment, **27**, 705-716.

Bolan, N. S., Robson, A. D. et Barrow, N. J. (1987). Effect of vesicular-arbuscular mycorrhiza on the availability of iron phosphates to plants. Plant Soil, **22**, 401-410.

Bougher, N. L. (1987). The systematic position and ectomycorrhizal status of the fungal genus *Descolea*. University of Western Australia. Perth, WA. pp. 120.

Bougher, N. L., Fuhrer, B. A. et Horak, E. (1994). Taxonomy and biogeography of Australian *Rozites* species mycorrhizal with *Nothofagus* and Myrtaceae. Aust Systematic Botany, **7**, 353-375.

Bourdon, E., Becquer, T., Edighoffer, S. et Bonzon, B. (1995). Caractérisation du comportement physique de deux types de faciès de sols ferallitiques issus de roches ultramafiques. *In* The Ecology of Ultramafic and Metalliferous Areas. T. Jaffré, R. D. Reeves and T. Becquer (Eds). Nouméa, ORSTOM Nouméa. Special. 49-56.

Braun-Blanquet, J. (1928). Pflanzensoziologie. Grundzüge der vegetationskkunde. Berlin, Biologische Studienbücher, pp. 330.

Braun-Blanquet, J. (1932). Plant Sociology. New York, Mac Graw-Hill Book Co. Inc., pp. 439.

Brimhall, G. (1991). The genesis of ores. Scientific American, **264** (5), 84-91.

Brooks, R. R., Lee, J., Reeves, R. D. et Jaffré, T. (1977). Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. Journal of Geochemical Exploration, **7**, 49-57.

Brooks, R. R. (1987). Serpentine an its vegetation. A multidisciplinary approach. Portland, OR., Dioscorides Press, pp.

Brooks, R. R., Robinson, B. R., Howes, A. W. et Chiarucci, A. (2001). An evaluation of *Berkheya codii* Roessler and *Alyssum bertolonii* Desv. for phytoremediation and phytomining of nickel. South African Journal of Science, **97**, 558-560.

Brundrett, M. (1991). Mycorrhizas in natural ecosystems. Advances in Ecological Research, **21**, 171-313.

Brundrett, M. C., Jasper, D. A. et Ashwath, N. (1999). Glomalean mycorrhizal fungi from tropical Australia II. The effect of nutrient levels and host species on the isolation of fungi. Mycorrhiza, **8** (6), 315-321.

Bruns, T. D., Szaro, T. M., Gardes, M., Cullings, K. W., Pan, J. J., Taylor, D. L., Horton, T. R., Kretzer, A., Garbelotto, M. et Li, Y. (1998). A sequence database for the identification of ectomycorrhizal basidiomycetes by phylogenetic analysis. Molecular Ecology, **7**, 257-272.

Buscot, F., Munch, J. C., Charcosset, J. Y., Gardes, M., Nehls, U. et Hampp, R. (2000). Recent advances in exploring physiology and biodiversity of ectomycorrhizas highlight the functioning of these symbioses in ecosystems. FEMS Microbiology Reviews, **24** (5), 601-614.

Campbell, A. S., Schwertmann, U. et Campbell, P. A. (1997). Formation of cubic phases on heating ferrihydrite. Clay Minerals, **32**, 615-622.

Chadwick, O. A., Derry, L. A., Vitousek, P. M., Huebert, B. J. et Hedin, L. O. (1999). Changing sources of nutrient during four million years of ecosystem development. Nature, **397**, 491-497.

Chambers, S. M., Sawyer, N. A. et Cairney, J. W. G. (1999). Molecular identification of co-occurring *Cortinarius* and *Dermocybe* species from southeastern Australian sclerophyll forests. Mycorrhiza, **9** (2), 85-90.

Chapin, F. S., Zavaleta, E. S., Eviner, V. T., Naylor, R. L., Vitousek, P. M., Reynolds, H. L., Hooper, D. U., Lavorel, S., Sala, O. E., Hobbie, S. E., Mack, M. C. et Diaz, S. (2000). Consequences of changing biodiversity. Nature, **405**, 234-242.

Chevillotte, V., Chardon, D., Beauvais, A. et Colin, F. Long term geomorphic evolution of New Caledonia Island (Pacific SW). Terra Nova, **submitted.**

Chevillotte, V. (2005). Morphogenèse tropicale en contexte épirogénique modéré. Exemple de la Nouvelle-Calédonie (Pacifique Sud-Ouest). Université de la Nouvelle-Calédonie. Nouméa. pp. 160.

Clemens, S., Palmgren, M. G. et Krämer, U. (2002). A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. TRENDS in Plant Science, **7** (7), 309-315.

Cluzel, D., Aitchison, J. C. et Picard, C. (2001). Tectonic accretion and underplating of mafic terranes in the Late Eocene intraoceanic fore-arc of New Caledonia (Southwest Pacific): geodynamic implications. Tectonophysics, **340** (1-2), 23-59.

Colin, F. (1984). Etude pétrologique des altérations de pyroxénite du gisement nickelifère de Niquelândia (Brésil). Université Paris VII. pp. 137.

Colin, F., Nahon, D., Trescases, J. J. et Melfi, A. (1991). Lateritic weathering of pyroxenites from Niquelândia, Goias, Brazil: the supergene behavior of nickel. Economic Geology, **85**, 112-125.

Colin, F., Brimhall, G., Nahon, D., Lewis, C., Baronnet, A. et Danti, K. (1992). Equatorial rain forest lateritic mantles: A geomembrane filter. Geology, **20**, 523-526.

Collion, A. (2004). Relation entre l'hyperaccumulation du nickel et l'importance de la mycorrhization chez quelques espèces végétales des milieux serpentiniques de la Nouvelle-Calédonie. Rapport DEA Univ. Corse/Univ. Nouvelle-Calédonie, pp.40

Cornell, R. M. et Giovanoli, R. (1993). Acid dissolution of hematites of differents morphologies. Clay Minerals, **28**, 223-232.

Coventry, R. J., Taylor, R. M. et Fitzpatrick, R. W. (1983). Pedological significance of the gravels in some red and grey earths of central North Queensland. Australian Journal of Soil Research, **21**, 219-241.

Cumming, J. R. et Taylor, G. J. (1990). Mechanisms of metal tolerance in plants: physiological adaptations for exclusion of metal ions from the cytoplasm. *In* Stress responses in plants: adaptation and acclimatation mechanisms. R. G. Alscher and J. R. Cumming (Eds). New-York, Wiley-Liss, Inc. 329-356.

Dahlberg, A., Jonsson, L. et Nylund, J. E. (1996). Species diversity and distribution of biomass above and below ground amoung ectomycorrhizal fungi in an old-growth Norway spruce forest in south Sweden. Canadian Journal of Botany, **75**, 1323-1335.

Daniels-Hetrick, B. A. (1984). Ecology of VA mycorrhizal fungi. *In* Mycorrhiza. C. L. Powell and D. J. Bagyaraj (Eds). Boca Raton, FL, CRC Press. 35-55.

Das, S. K., Sahoo, R. K., Muralidhar, J. et Nayak, B. K. (1999). Mineralogy and geochemistry of profiles through lateritic nickel deposits at Kansa, Sukinda, Orissa. Journal of Geological Society of India, **53**, 649-668.

De Lagarde, J. (1995). Initiation à l'analyse des données. Paris, France, Dunod, pp. 162.

Diedhiou, A. G., Ba, A. M., Sylla, S. N., Dreyfus, B., Neyra, M. et Ndoye, I. (2004). The early-stage ectomycorrhizal Thelephoroid fungal sp is competitive and effective on Afzelia africana Sm. in nursery conditions in Senegal. Mycorrhiza, **14** (5), 313-322.

Dixon, C. J. (1979). Atlas of Economic Mineral Deposits. London, Chapman and Hall, pp. 80.

Ducousso, M., Contesto, C., Cossegal, M., Prin, Y., Rigault, F. et Eyssartier, G. (2004). *Cantharellus garnierii* sp. nov., une nouvelle chanterelle de Nouvelle-Calédonie. Cryptogamie, Mycologie, **25** (2), 115-125.

El-Kherbawy, M., Angle, J. S., Heggo, A. et Chaney, R. L. (1989). Soil pH, rhizobia, and vesicular mycorrhizae inoculation effects on growth and heavy metal uptake of alfalfa (*Medicago sativa* L.). Biol. Fertil. Soils, **8**, 61-65.

Erland, S., Jonsson, T., Mahmood, S. et Finlay, R. D. (1999). Below-ground ectomycorrhizal community structure in two *Picea abies* forests in southern Sweden. Scand J of Forest Res, **14** (3), 209-217.

Ernst, W. (1976). Physiological and biochemical aspects of metal tolerance. *In* Effects of Air Pollutants on Plants. T. A. Mansfield (Eds). London, Cambridge University Press. 115-133.

Eyrolle, F., Benedetti, M. F., Benaim, J. Y. et Fevrier, D. (1996). The distributions of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace elements in small tropical catchments. Geochimica et Cosmochimica Acta, **60** (19), 3643-3656.

Fitzpatrick, R. W. (1985). Iron compounds as indicators of pedogenic processes: Examples from the southern hemisphere. *In* Iron in Soils and Clay Minerals. J. W. Stucki, A. B. Goodman and U. Schwertmann (Eds). Dordrecht, The Netherlands, D. Reidel Publishing Company. 351-396.

Francombe, M. H. et Rooksby, H. P. (1959). Structure transformations effected by the dehydration of diaspore, goethite and delta ferric oxide. Clay Miner. Bulletin, **21**, 1-14.

Gabbrielli, R., Mattioni, C. et Vergnano, O. (1991). Accumulation mechanisms and heavy metal tolerance of a nickel hyperaccumulator. Journal of Plant Nutrition, **14** (10), 1067-1080.

Galtier, N., Gouy, M. et Gautier, C. (1996). SeaView and Phylo_win, two graphic tools for sequence alignement and molecular phylogeny. Comput. Applic. Biosci., **12**, 543-548.

Gardea-Torresdey, J. L., Peralta-Videa, J. R., de la Rosa, G. et Parsons, J. G. Phytoremediation of heavy metals and study of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy. Coordination Chemistry Reviews, **In Press, Corrected Proof.**

Gardes, M., White, T. J., Fortin, J. A., Bruns, T. D. et Taylor, J. W. (1991). Identification of indigenous and introduced symbiotic in ectomycorrhizae by amplification of the nuclear and mitochondrial ribosomal DNA. Canadian Journal of Botany, **69**, 180-190.

Gardes, M. et Bruns, T. D. (1996a). Community structure of ectomycorrhizal fungi in a *Pinus muricata* forest: above and below ground views. Canadian Journal of Botany, **74** (1572-1583)

Gardes, M. et Bruns, T. D. (1996b). ITS-RFLP matching for identification of fungi. Species Diagnostics Protocols, **50**, 177-186.

Gardner, J. H. et Malajczuk, N. (1988). Recolonisation of rehabilitated bauxite mine sites in Western Australia by mycorrhizal fungi. Forest Ecology and Management, **24**, 27-42.

Garnica, S., Weiss, M. et Oberwinkler, F. (2002). New *Cortinarius* species from *Nothofagus* forests in South Chile. Mycologia, **94** (1), 136-145.

Garnica, S., Weiss, M. et Oberwinkler, F. (2003). Morphological and molecular phylogenetic studies in South American *Cortinarius* species. Mycological Research, **107** (10), 1143-1156.

Garnier, J. (1867). Sur la géologie et les ressources minérales de la Nouvelle-Calédonie. Am. des mines, **2**, 1-92.

Gerth, J. (1990). Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. Geochimica et Cosmochimica Acta, **54**, 363-371.

Glen, M., Tommerup, I. C., Bougher, N. L. et OBrien, P. A. (2001). Specificity, sensitivity and discrimination of primers for PCR-RFLP of larger basidiomycetes and their applicability to identification of ectomycorrhizal fungi in *Eucalyptus* forests and plantations. Mycological Research, **105**, 138-149.

Golightly, J.-P. et Arancibia, O. N. (1979). The chemical composition and infrared spectrum of nickel and iron-substituted serpentine from a nickeliferous laterite profile, Soroako, Indonesia. Canadian Mineralogist, **17**, 719-728.

Golightly, J.-P. (1981). Nickeliferous Laterite Deposits. Economic Geology, **75th Anniversary Volume**, 710-735.

Gonçalves, S. C., Martins-Louçao, M. A. et Freitas, H. (2001). Arbuscular mycorrhizas of *Festuca brigantina*, an endemic serpentinophyte from Portugal. South African Journal of Science, **97**, 571-572.

Grogan, K. L., Gilkes, R. J. et Lottermoser, B. G. (2003). Maghemite formation in burnt plant litter at East Trinity, North Queensland, Australia. Clays and Clay Minerals, **51** (4), 390-396.

Guidot, A., Debaud, J. C. et Marmeisse, R. (2001). Correspondence between genet diversity and spatial distribution of above- and below-ground populations of the ectomycorrhizal fungus *Hebeloma cylindrosporum*. Molecular Ecology, **10** (5), 1121-1131.

Guillon, J. H. (1975). Les massifs péridotitiques de Nouvelle-Calédonie. Type d'appareil ultrabasique stratiforme de chaîne récente. Mémoires ORSTOM Fr. n°76. pp. 130.

Hallam, A. (1994). An outline of Phanerozoic biogeography. Oxford, Oxford University Press, pp. 256.

Halling, R. E. (2001). Ectomycorrhizae: Co-evolution, significance, and biogeography. Ann. Missouri Bot. Gard., **88** (1), 5-13.

Halling, R. E. et Mueller, G. M. (2002). Agarics and Boletes of neotropical oakwoods. *In* Tropical Mycology, Vol 1, Macromycetes. R. Watling, J. C. Frankland, A. M. Ainsworth, S. Isaac and C. H. Robinson (Eds). CAB International.

Harrington, T. J. et Mitchell, D. T. (2002). Colonization of root systems of *Carex flacca* and *C. pilulifera* by *Cortinarius* (*Dermocybe*) *cinnamomeus*. Mycological Research, **106** (4), 452-459.

Heggo, A., Angle, J. S. et Channey, R. L. (1990). Effect of vesicular-arbucsular mycorrhizal fungi on heavy metal uptake by soybeans. Soil Biol. Biochem., **22**, 865-869.

Herbillon, A. et Nahon, D. (1988). Laterites and Laterization processes. *In* Iron and soils and clay minerals. J. W. Stucki, A. B. Goodman and U. Schwertmann (Eds). Dordrecht, D. Riedel Publ. Comp. 779-797.

Hibbett, D. S., Gilbert, L.-B. et Donoghue, M. J. (2000). Evolutionary instability of ectomycorrhizal symbioses in basidiomycetes. Nature, **407**, 506-508.

Hill, R. S. et Dettmann, M. E. (1996). Origin and diversification of the genus *Nothofagus*. *In* The Ecology and Biogeography of *Nothofagus* forest. T. T. Veblen, R. S. Hill and J. Read (Eds). New Haven, CT., Yale University Press. 11-24.

Hixon, A. W. et Crowell, J. H. (1931). Dependence of reaction velocity upon surface and agitation. Ind. Eng. Chem., **23** (8), 923.

Homer, F. A., Morrison, R. S., Brooks, R. R., Clemens, J. et Reeves, R. D. (1991). Comparative studies of nickel, cobalt and copper uptake by some nickel hyperaccumulators of the genus *Alyssum*. Plant and Soil, **138**, 195-205.

Hope, G. et Pask, J. (1998). Tropical vegetation change in the late Pleistocene of New Caledonia. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, **142**, 1-21.

Horton, T. R. et Bruns, T. D. (2001). The molecular revolution in ectomycorrhizal ecology: peeking into the black-box. Molecular Ecology, **10**, 1855-1871.

Huguenin, B. (1969). Les Nodules mycorrhiziens du *Casuarina deplancheana* de Nouvelle-Calédonie. Université de Rouen. pp. 56.

Jaffré, T. (1974). La végétation d'un massif de roches ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie: le Koniambo. Candollea, **29**, 427-456.

Jaffré, T. et Schmid, M. (1974). Ecophysiologie-Accumulation du nickel par une Rubiacée de Nouvelle-Calédonie, *Psychotria douarrei* (G. Beauvisage) Däniker. C. R. Acad. Sc. Paris, **278** (Série D), 1727-1730.

Jaffré, T., Brooks, R. R., Lee, J. et Reeves, R. D. (1976). *Sebertia acuminata*: a hyperaccumulator of nickel from New Caledonia. Science, **193**, 579-580.

Jaffré, T. (1980). Etude écologique du peuplement végétal des sols dérivés de roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie. Travaux et Documents ORSTOM n°124. pp. 273.

Jaffré, T. (1992). Floristic and ecological diversity of the vegetation on ultramafic rocks in New Caledonia. *In* The vegetation of ultramafic (serpentine) soils. A. J. M. Baker, J. Proctor and R. D. Reeves (Eds). Andover, Intercept Ltd. 101-107.

Jaffré, T. et Pelletier, B. (1992). Plantes de Nouvelle-Calédonie permettant de revégétaliser des sites miniers. Nouméa, Société Le Nickel, pp. 114.

Jaffré, T., Morat, P., Veillon, J.-M., Rigault, F. et Dagostini, G. (2001). Composition et caractérisation de la flore indigène de Nouvelle-Calédonie. IRD Nouméa, pp. 121.

Jasper, D. A., Robson, A. D. et Abbott, L. K. (1988). Revegetation in an iron-ore mine-Nutrient requirements for plant growth and the potential role of vesicular arbuscular (VA) mycorrhizal fungi. Australian Journal of Botany, **26**, 497-507.

Jasper, D. A., Abbott, L. K. et Robson, A. D. (1989). Soil disturbance reduces the infectivity of external hyphae of vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi. New Phytologist, **112**, 93-99.

Jasper, D. A. et Davy, J. A. (1993). Root characteristics of native plant species in relation to the benefit of mycorrhizal colonization for phosphorus uptake. Plant and Soil, **155/156**, 281-284.

Join, J.-L., Coudray, J. et Longworth, K. (1997). Using principal components analysis and Na/Cl ratios to trace groundwater circulation in a volcanic island: the example of Reunion. Journal of Hydrology, **190** (1-2), 1-18.

Joner, E. J., Briones, R. et Leyval, C. (2000). Metal-binding capacity of arbuscular mycorrhizal mycelium. Plant Soil, **226** (2), 227-234.

Jonsson, L., Dahlberg, A., Nilsson, M. C., Karen, O. et Zackrisson, O. (1999). Continuity of ectomycorrhizal fungi in self-regenerating boreal Pinus sylvestris forests studied by comparing mycobiont diversity on seedlings and mature trees. New Phytol, **142** (1), 151-162.

Kabai, J. (1973). Determination of specific activation energies of metal oxides and metal oxide hydrates by measurement of the rate of dissolution. Acta Chem. Acad. Sci. Hung., **78**, 57-73.

Kelly, E. F. (1991). Methods for extracting opal phytoliths from soil and plant material. Colorado State University, Department of Agronomy,

Kendrick, B. (1985). The fifth kingdom. Waterloo, Ontario, Mycologue Publications, pp. 371.

Kersten, W. J., Brooks, R. R., Reeves, R. D. et Jaffré, T. (1979). Nickel uptake by New Caledonian species of *Phyllanthus*. Taxon, **28** (5/6), 529-534.

Kersten, W. J., Brooks, R. R., Reeves, R. D. et Jaffré, T. (1980). Nature of nickel complexes in *Psychotria douarrei* and other nickel-accumulaing plants. Phytochemistry, **19**, 1963-1965.

Khan, A. G., Kuek, C., Chaudhry, T. M., Khoo, C. S. et Hayes, W. J. (2000). Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. Chemosphere, **41** (1-2), 197-207.

Kirman, S. (2003). Cycles Biogeochimiques et Biodiversité en Milieu Tropical Humide. Université Aix-Marseille III. Marseille. pp. 163.

Klug, H. P. et Alexander, L. E. (1974). X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, John Wiley & Sons, pp. 966.

Koske, R. E. et Gemma, J. N. (1989). A modified procedure for staining roots to detect VA Mycorrhizas. Mycol. Res., **92** (4), 486-505.

Krämer, U., Cotter-Howells, J. D., Charnock, J. M., Baker, A. J. M. et Smith, J. A. C. (1996). Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel. Nature, **379**, 635-638.

Krämer, U., Pickering, I. J., Prince, R. C., Raskin, I. et Salt, D. E. (2000). Subcellular localization and speciation of nickel in hyperaccumulator and non-accumulator *Thlaspi* species. Plant Physiology, **122** (4), 1343-1354.

Krämer, U. (2005). Phytoremediation: novel approaches to cleaning up polluted soils. Current Opinion in Biotechnology, **16**, 1-9.

L'Huillier, L. (1996). Biodisponibilité du nickel dans les sols ferrallitiques ferritiques de Nouvelle-Calédonie. Effets toxiques de Ni sur le développement et la physiologie du maïs. Thèses et Documents Microfiches ORSTOM 153. pp. 250.

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

Landeweert, R., Leeflang, P., Kuyper, T. W., Hoffland, E., Rosling, A., Wernars, K. et Smit, E. (2003). Molecular identification of ectomycorrhizal mycelium in soil horizons. Applied and Environmental Microbiology, **69** (1), 327-333.

Latham, M. (1972). Etude préliminaire du potentiel agropédologique de la région Koné-Voh-Témala. Rapport Ronéo, ORSTOM Nouméa, pp.12

Latham, M. (1985). Altération et Pédogenèse sur Roches Ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie. Etudes et Thèses ORSTOM. Paris. pp. 331.

Lebart, L., Morineau, A. et Fenelon, J. P. (1979). Traitement des Données Statistiques. Paris, Dunod, pp. 510.

Lebart, L., Morineau, A. et Piron, M. (1995). Statistique exploratoire multidimensionnelle. Paris, France, Dunod, pp. 439.

Lee, J., Reeves, R. D., Brooks, R. R. et Jaffré, T. (1977). Isolation and identification of a citrato-complex of nickel from nickel-accumulating plants. Phytochemistry, **16**, 1503-1505.

Leyval, C., Turnau, K. et Haselwandter, K. (1997). Effect of heavy metal pollution on mycorrhizal colonization and function: physiological, ecological and applied aspects. Mycorrhiza, **7** (3), 139-153.

Lim-Nunez, R. et Gilkes, R. J. (1985). Acid dissolution of synthetic metal-containing goethites and hematites. Proc. Int. Clay Conf. Clay Mineral Soc. Am., 197-204.

Linchenat, A. et Shirakova, I. (1974). Individual characteristics of the nickeliferous iron (laterite) deposits of the north eastern part of Cuba (Pinares de Mayari, Nicaro and Moa). International Geology Congress, **24th Session**, 172-187.

Lindsay, W. L. et Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. Soil Sci. Soc. Am. J., **42**, 421-428.

Llorca, S. et Monchoux, P. (1991). Supergene cobalt minerals from New Caledonia. Canadian Mineralogist, **29**, 149-161.

Lucas, Y., Luizão, F. J., Chauvel, A., Rouiller, J. et Nahon, D. (1993). The relation between biological activity of the rain forest and mineral composition of soils. Science, **260**, 521-523.

Malajczuk, N., Dell, B. et Bougher, N. L. (1987). Ectomycorrhiza formation in Eucalyptus III- superficial ectomycorrhizas initiated by Hysterangium and Cortinarius species. New Phytol., **105**, 421-428.

Manceau, A., Schlegel, M. L., Musso, M., Sole, V. A., Gauthier, C., Petit, P. E. et Trolard, F. (2000). Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. Geochimica et Cosmochimica Acta, **64** (21), 3643-3661.

Marschner, H. et Dell, B. (1994). Nutrient uptake in mycorrhizal fungi. Plant and Soil, **159**, 89-102.

Marschner, H. (2002). Mineral Nutrition of Higher Plants. London, Academic Press, pp. 889.

Martin, F., Selosse, M.-A., Di Battista, C., Gherbi, H., Delaruelle, C., Vairelles, D., Bouchard, D. et Le Tacon, F. (1998). Molecular markers in ecology of ectomycorrhizal fungi. Genetics, Selection, Evolution, **30 (Sup 1)**, 333-355.

Mc Coy, S., Jaffré, T., Rigault, F., Ash, J.E. (1999). Fire and succession in the ultramafic maquis of New Caledonia. Journal of Biogeography, **26**, 579-594.

McCann, K. S. (2000). The diversity-stability debate. Nature, **405**, 228-233.

McKenzie, E. H. C., Buchanan, P. K. et Johnston, P. R. (2000). Checklist of fungi on *Nothofagus* species in New Zealand. New Zealand Journal of Botany, **38** (4), 635-720.

Mehmann, B., Egli, S., Bravs, G. H. et Brunner, I. (1995). Coincidence between molecurlarly or morphologically classified ectomycorrhizal morphotypes and fruitbodies in a Spruce forest. *In* Biotechnology of Ectomycorrhizae: Molecular Approaches. V. P. Stocchi, P. Bonfante and M. Nuti (Eds). London, Plenum Press. 41-52.

Mesjasz-Przybylowicz, J., Przybylowicz, W. J., Prozesky, V. M. et Pineda, C. A. (1997). Quantitative micro-PIXE comparison of elemental distribution in Ni-hyperaccumulating and non-accumulating genotypes of *Senecio coronatus*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **130**, 368-373.

Mesjasz-Przybylowicz, J., Przybylowicz, W. J. et Pineda, C. A. (2001). Nuclear microprobe studies of elemental distribution in apical leaves of the ni hyperaccumulator *Berkheya coddii*. South African Journal of Science, **97**, 591-593 NP.

Meteo-France (2004). Bilan des mesures météorologiques effectuées pour le projet Koniambo. Rapport Interne, pp.pp 70

Meunier, J. D., Colin, F. et Alarcon, C. (1999). Biogenic silica storage in soils. Geology, **27** (9), 835-838.

Minguzzi, C. et Vergnano, O. (1948). Il contenuto di nichel neele ceneri di *Alyssum bertolonii*. Atti della Societa Toscana di Scienze Naturali, **55**, 49-74.

Moyersoen, B., Becker, P. et Alexander, I. J. (2001). Are ectomycorrhizas more abundant than arbuscular mycorrhizas in tropical heath forests? New Phytol, **150** (3), 591-599.

Mullis, K. B. et Faloona, F. A. (1987). Specific synthesis of DNA *in vitro* via a polymerase-catalyzed chain reaction. Methods in Enzymology, **155**, 335-350.

Murrill, W. A. (1912). *Agaricaceae* of tropical North America. Mycologia, **4**, 72-83.

Muthukumar, T., Udaiyan, K. et Shanmughavel, P. (2004). Mycorrhiza in sedges, an overview. Mycorrhiza, **14** (2), 65-77.

Myers, N., Mittermeier, R. A., Mittermeier, C. G., da Fonseca, G. A. B. et Kent, J. (2000). Biodiversity hotspots for conservation priorities. Nature, **403**, 853-858.

Nahon, D. et Colin, F. (1982). Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions. Amer. J. Sci., **282**, 1232-1243.

Nahon, D., Paquet, H. et Delvigne, J. (1982). Lateritic Weathering of Ultramafic Rocks and the Concentration of Nickel in the Western Ivory Coast. Economic Geology, **77**, 1159-1175.

Nalovic, L. J. et Quantin, P. (1972). Évolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites. Interprétations d'observations à l'aide de la microsonde Castaing. Cah. ORSTOM Sér.Pédol., **10**, 389-410.

Naono, H. et Fujiwara, R. (1980). Micropore formation due to decomposition of acicular microcrystals of α-FeOOH. J. Colloid Interface Sci., **73**, 404-415.

Nicolas, A. (1989). Structures of Ophiolites and Dynamics of Oceanic Lithosphere. Kluwer Academic Publishers, pp. 367.

Norrish, K. et Hutton, J. T. (1969). An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. Geochimica et Cosmochimica Acta, **33** (4), 431-453.

Novak, G. A. et Colville, A. A. (1989). A practical interactive least-squares cell-parameter program using an electronic spreadsheet and a personal computer. American Mineralogist, **74** (3-4), 488-490.

Oliveira, S. M. B. d., Partiti, C. S. d. M. et Enzweiler, J. (2001). Ochreous laterite: a nickel ore from Punta Gorda, Cuba. Journal of South American Earth Sciences, **14** (3), 307.

Ouangrawa, M., Trescases, J. J. et Ambrosi, J.-P. (1996). Evolution des oxydes de fer au cours de l'altération supergène de roche ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie. C. R. Acad. Sc. Paris, **323** (Série II a), 243-249.

Panaccione, D. G., Sheets, N. L., Miller, S. P. et Cumming, J. R. (2001). Diversity of *Cenococcum geophilum* isolates from serpentine and non-serpentine soils. Mycologia, **93** (4), 645-652.

Paris, J. P. (1981). Géologie de la Nouvelle-Calédonie. Mémoires BRGM n°113. pp. 278.

Parisot, J.-C., Paugam, A., Ritz, M., Robineau, B. et Beauvais, A. (2004). Essais de tomographie de résistivité électrique sur les zones de Trazy et Centre du Massif du Koniambo. IRD Nouméa, UMR 161, pp.16

Pedro, G. (1966). Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération superficielle. C. R. Acad. Sc. Paris, **262**, 1828-1831.

Pedro, G. (1968). Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. Présentation d'une esquisse géographique. Revue Géographie Physique et Géologie Dynamique, **10** (5), 457-470.

Peintner, U., Moser, M. M., Thomas, K. A. et Manimohan, P. (2003). First Records of ectomycorrhizal *Cortinarius* species (Agaricales, Basidiomycetes) from tropical India and their phylogenetic position based on rDNA ITS sequences. Mycol Res, **107** (4), 485-494.

Perrier, N., Ambrosi, J.-P., Gilkes, R. J. et Colin, F. The geochemistry of the laterite mantle of the New Caledonian Koniambo ultramafic massif in relation to plant available metals. Chemical Geology, **submitted.**

Perrier, N., Amir, H. et Colin, F. Occurence of mycorrhizal symbioses in the metal rich ultramafic soils of the Koniambo Massif, New Caledonia. Mycorrhiza, **submitted.**

Perrier, N., Ducousso, M., Tassin, J., Moulin, L., Dumontet, V., Rivière, T., Contesto, C., Colin, F., Dreyfus, B. et Prin, Y. Ectotrophic associations dominate ultramafic ecosystems of New Caledonia. Appl. Environ. Microbiol., **submitted.**

Perrier, N., Colin, F., Jaffré, T., Ambrosi, J.-P., Rose, J. et Bottero, J.-Y. (2004). Nickel speciation in *Sebertia acuminata*, a plant growing on a lateritic soil of New Caledonia. Comptes Rendus Geosciences, **336** (6), 567-577.

Powell, C. L. (1974). Effect of P fertilizer on root morphology and P uptake of *Carex coriacea*. Plant and Soil, **41**, 661-667.

Powell, C. L. (1975). Rushes and sedges are non-mycotrophic. Plant and Soil, **42**, 481-484.

Prinzhofer, A., Nicolas, A., Cassard, D., Moutte, J., Leblanc, M., Paris, J. P. et Rabinovitch, M. (1980). Structures in the New Caledonian peridotites-gabbros: implications for oceanic mantle and crust. Tectonophysics, **69**, 85-115.

Proctor, J. et Woodell, S. R. J. (1975). The ecology of serpentine soils. Advances in Ecological Research, **9**, 255-366.

Purvis, A. et Hector, A. (2000). Getting the measure of biodiversity. Nature, **405**, 212-219.

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. (2002a). Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. Comptes Rendus Geosciences, **334** (4), 273-278.

Quantin, C., Becquer, T., Rouiller, J. H. et Berthelin, J. (2002b). Redistribution of metals in a New Caledonia ferralsol after microbial weathering. Soil Sci. Soc. Am. J., **66**, 1797-1804.

Quantin, P., Bourdon, E. et Becquer, T. (1995). Minéralogie et contraintes édaphiques des sols "ferritiques" dérivés de roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie: relations en constituants minéraux et disponibilité en certains éléments (Al, Fe, Si, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Zn et Mo) facilement solubles.

In The Ecology of Ultramafic and Metalliferous Areas. T. Jaffré, R. D. Reeves and T. Becquer (Eds). Nouméa, ORSTOM Nouméa. Special. 13-26.

Raskin, I. et Ensley, B., Eds. (2000). Phytoremediation of Toxic Metals. New York, John Wiley, pp. 304

Reeves, R. D. (1992). The hyperaccumulation of nickel by serpentine plants. *In* The vegetation of ultramafic (serpentine) soils. A. J. M. Baker, J. Proctor and R. D. Reeves (Eds). Andover, UK, Intercept Ltd. 253-277.

Reeves, R. D., Baker, A. J. M., Borhidi, A. et Berazain, R. (1996). Nickel-accumulating plants from the ancient serpentine soils of Cuba. New Phytologist, **133**, 217-224.

Reeves, R. D. (2003). Tropical hyperaccumulators of metals and their potential for phytoextraction. Plant and Soil, **249** (1), 57-65.

Rendon, J. L., Cornejo, J., Dearambarri, P. et Serna, C. J. (1983). Pore structure of thermally treated goethite (α-FeOOH). J. Colloid Interface Sci., **92**, 508-5116.

Rivers, J. M., Nyquist, J. E., Roh, Y., Terry, D. O. et Doll, W. E. (2004). Investigation into the origin of magnetic soils on the Oak Ridge Reservation, Tennessee. Soil Science Society of America Journal, **68** (5), 1772-1779.

Roche (2001). Koniambo Project Environmental Baseline Study. pp.2000

Rouiller, J., Guillet, B. et Bruckert, S. (1980). Cations acides échangeables et acidités de surface: approche analytique et incidences pédogénétiques. Sci. Sol, **2**, 161-175.

Ruan, H. D. et Gilkes, R. J. (1995). Dehydroxylation of aluminous goethite: unit cell dimensions, crystal size and surface area. Clays and Clay Minerals, **43** (2), 196-211.

Sagner, S., Kneer, R., Wanner, G., Cosson, J.-P., Deus-Neumann, B. et Zenk, M. H. (1998). Hyperaccumulation, complexation and distribution of nickel in *Sebertia acuminata*. Phytochemistry, **47** (3), 339-347.

Saitou, N. et Nei, M. (1987). The neighbor joining method: a new method for reconstructing phylogenetic trees. Mol. Biol. Evol., **4** (4), 406-425.

Sawyer, N. A., Chambers, S. M. et Cairney, J. W. G. (1999). Molecular investigation of genet distribution and genetic variation of *Cortinarius rotundisporus* in eastern Australian sclerophyll forests. New Phytol, **142** (3), 561-568.

Schlegel, H. G., Cosson, J.-P. et Baker, A. J. M. (1991). Nickel-hyperaccumulating plants provide a niche for nickel-resistant bacteria. Botanica Acta, **104**, 18-25.

Schnürer, J. et Rosswall, T. (1982). Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total microbial activity in soil and litter. Applied and Environmental Microbiology, **43**, 1256-1261.

Schulze, 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** (1), 36-44.

Schulze, D. G. et Schwertmann, U. (1984). The influence of aluminium on iron oxides X. Properties of Al-substituted goethites. Clay Minerals, **19**, 521-539.

Schulze, D. G. et Schwertmann, U. (1987). The influence of aluminium on iron oxides XIII. Properties of goethites synthesised in 0.3 M KOH at 25°C. Clay Minerals, **22**, 83-92.

Schwertmann, U., Fitzpatrick, R. W., Taylor, R. M. et Lewis, D. G. (1979). The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. Clays and Clay Minerals, **27**, 105-112.

Schwertmann, U. (1984). The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6M HCl. Clay Minerals, **19**, 9-19.

Schwertmann, U. et Fechter, H. (1984). The influence of aluminium on iron oxides. XI. Aluminium-substituted maghemite in soils and its formation. Soil Sci. Soc. Am. J., **48**, 1462-1463.

Schwertmann, U. (1985). Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. *In* Iron in Soils and Clay Minerals. J. W. Stucki, A. B. Goodman and U. Schwertmann (Eds). Dordrecht, The Netherlands, D. Reidel Publishing Company. 203-308.

Schwertmann, U. et Latham, M. (1986). Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols. Geoderma, **39**, 105-123.

Schwertmann, U., Gasser, U. et Sticher, H. (1989). Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. Geochimica et Cosmochimica Acta, **53** (6), 1293-1297.

Schwertmann, U. et Taylor, R. M. (1989). Iron Oxides. *In* Minerals in Soil Environments. J. B. Dixon and S. B. Weed (Eds). Madison, Wisconsin, USA, Soil Science Society of America. 379-438.

Schwertmann, U. (1991). Solubility and dissolution of iron oxides. Plant and Soil, **130**, 1-25.

Schwertmann, U. et Cornell, R. M. (1991). Iron Oxides in the laboratory. Preparation and characterization. Weinheim, VCH, pp. 137.

Schwertmann, U. et Pfab, G. (1994). Structural vanadium in synthetic goethite. Geochimica et Cosmochimica Acta, **58** (20), 4349-4352.

Sidhu, P. S., Gilkes, R. J. et Posner, A. M. (1980). The behavior of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cr in magnetite during alteration to maghemite and hematite. Soil Sci. Soc. Am. J., **44**, 135-138.

Sidhu, P. S., Gilkes, R. J., Cornell, R. M., Posner, A. M. et Quirk, J. P. (1981). Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. Clays and Clay Minerals, **29**, 269-276.

Singer, R., Araujo, I. et Ivory, M. H. (1983). The ectotrophically mycorrhizal fungi of the neotropical lowlands, especially Central Amazonia. Beihefte zur Nova Hedwigia, **77**, 1-339.

Singh, B. (1991). Mineralogic and chemical characteristics of soils from South-Western Australia. University of Western Australia. Perth. pp. 200.

Singh, B. et Gilkes, R. J. (1991). Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. Australian Journal of Soil Science, **43**, 77-98.

Singh, B. et Gilkes, R. J. (1992). XPAS: an interactive computer program for analysis of powder x-ray diffraction patterns. Powder Diffraction, **7**, 6-10.

Singh, B., Sherman, D. M., Gilkes, R. J., Wells, M. A. et Mosselmans, J. F. W. (2000). Structural chemistry of Fe, Mn and Ni in synthetic hematites as determined by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Clays and Clay Minerals, **48** (5), 521-527.

Singh, B., Sherman, D. M., Gilkes, R. J., Wells, M. A. et Mosselmans, J. F. W. (2002). Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite: mechanism from extended X-ray absorption spectroscopy. Clay Minerals, **37**, 639-649.

Slankis, V. (1974). Soil factors influencing formation of mycorrhizae. Annual Review of Phytopathology, **12**, 437-457.

Smith, F. A. et Smith, S. E. (1997). Structural diversity in (vesicular)-arbuscular mycorrhizal symbioses. New Phytologist, **137** (3), 373-388.

Smith, S. E., Read, D. J. et Harley, J. L. (1997). Mycorrhizal Symbiosis, 2nd Edition. London, Academic Press, pp. 605.

Stahl, P. D., Williams, S. E. et Christensen, M. (1988). Efficacy of native vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi after severe soil disturbance. New Phytol, **110**, 347-354.

Swenson, U., Hill, R. S. et McLoughlin, S. (2000). Ancestral area analysis of *Nothofagus* (Nothofagaceae) and its congruence with fossil record. Aust Systematic Botany, **13**, 469-478.

Swenson, U., Backlund, A., McLoughlin, S. et Hill, R. S. (2001a). *Nothofagus* biogeography revisited with special emphasis on the enigmatic distribution of subgenus *Brassospora* in New Caledonia. Cladistics, **17**, 28-47.

Swenson, U., Hill, R. S. et McLoughlin, S. (2001b). Biogeography of *Nothofagus* supports the sequence of Gondwana break-up. Taxon, **50**, 1025-1041.

Swofford, D. L. (2000). PAUP*. Phylogenetic analysis using parsimony (*and other methods) version 4. Sunderland, MA, Sinauer.

Tardy, Y. (1993). Pétrologie des latérites et des sols tropicaux. Paris, Mason, pp. 460.

Taylor, R. M. et Schwertmann, U. (1974). Maghemite in soils and its origin I. Properties and observations on soil maghemites. Clay Minerals, **10**, 289-298.

Thompson, J. D., Gibson, T. J., Plewniak, F., Jeanmougin, F. et Higgins, D. G. (1997). The clustal-X windows interface: flexible strategies for multiple sequence alignement aided by quality tools. Nucl. Acids Res., **25**, 4876-4882.

Tilman, D. (2000). Causes, consequences and ethics of biodiversity. Nature, **405**, 208-211.

Tommerup, I. C. et Kidby, D. K. (1979). Preservation of spores of vesicular-arbusciular endophytes by L-drying. Applied and Environmental Microbiology, **37**, 831-835.

Torti, S. D. et Coley, P. D. (1999). Tropical monodominance: A preliminary test of the ectomycorrhizal hypothesis. Biotropica, **31** (2), 220-228.

Traoré, D. (2005). Serpentinisation hydrothermale et altération latéritique des roches ultrabasiques en milieu tropical: Évolution géochimique et minéralogique de la minéralisation en platine de la Rivière des Pirogues (Nouvelle-Calédonie). Université de la Nouvelle-Calédonie. Nouméa. pp. 193.

Trescases, J. J. (1975). L'Evolution Géochimique Supergène des Roches Ultrabasiques en Zone Tropicale. Mémoires ORSTOM n°78. Paris. pp. 260.

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.

Trouvelot, A., Kough, J. L. et Gianinazzi-Pearson, V. (1986). Mesure du taux de mycorhization VA d'un système radiculaire. Recherche de méthodes d'estimation ayant une signification fonctionnelle. *In* Physiological and genetical aspects of mycorrhizae. V. Gianinazzi-Pearson and S. Gianinazzi (Eds). Paris, INRA Edition. 217-221.

Turnau, K. (1993). Mycorrhiza in toxic polluted sites. Wiadomosci Botaniczne, **37**, 43-58.

Turnau, K., Przybylowicz, W. J. et Mesjasz-Przybylowicz, J. (2001). Heavy metal distribution in *Suillus luteus* mycorrhizas - as revealed by micro-PIXE analysis. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **181**, 649-658.

Turnau, K. et Mesjasz-Przybylowicz, J. (2003). Arbuscular mycorrhiza of *Berkheya coddii* and other Ni-hyperaccumulating members of Asteraceae from ultramafic soils in South Africa. Mycorrhiza, **13** (4), 185-190.

Vacchina, V., Mari, S., Czernic, P., Marquès, L., Pianelli, K., Schaumlöffel, D., Lebrun, M. et Lobinski, R. (2003). Speciation of nickel in a hyperaccumulating plant by High-Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Electrospray MS/MS assisted by cloning using yeast complementation. Anal. Chem., **75**, 2740-2745.

Valenzuela, E., Moreno, G., Garnica, S., Godoy, R. et Ramirez, C. (1999). Mycosociology in native forests of *Nothofagus* of the X region of Chile, diversity and ecological role. Mycotaxon, **72**, 217-226.

VanTichelen, K. K., Colpaert, J. V. et Vangronsveld, J. (2001). Ectomycorrhizal protection of *Pinus sylvestris* against copper toxicity. New Phytol, **150** (1), 203-213.

Veevers, J. J. (1986). Breakup of Australia and Antarctica estimated as Mid-Cretaceous (95±5 Ma) from magnetic and seismic data at the continental margin. Earth and Planetary Science Letters, **77** (1), 91-99.

Veevers, J. J., Powell, C. M. et Roots, S. R. (1991). Review of seafloor spreading around Australia. 1. Synthesis of the patterns of spreading. Australian Journal of Earth Science, **38**, 373-389.

Vergnano Gambi, O., Gabbrielli, R. et Pancaro, L. (1982). Nickel, chromium and cobalt in plants from Italian serpentine areas. Acta OEcologia, **3** (17), 291-306.

Villeneuve, N., Grandtner, M. M. et Fortin, J. A. (1989). Frequency and diversity of ectomycorrhizal and saprophytic macrofungi in the Laurentide Moutains of Quebec. Canadian Journal of Botany, **67**, 2616-2629.

Watari, F., van Landuyt, J., Delavignette, P. et Amelinckx, S. (1983). Electron microscopic study of dehydration transformations III. High resolution observation of the reaction process FeOOH-Fe_2O_3. J. Solid State Chem., **48**, 49-64.

Weiersbye, I. M., Straker, C. J. et Przybylowicz, W. J. (1999). Micro-PIXE mapping of elemental distribution in arbuscular mycorrhizal roots of the grass, *Cynodon dactylon*, from gold and uranium mine tailings. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **158** (1-4), 335-343.

Weissenhorn, I., Mench, M. et Leyval, C. (1995). Bioavailability of heavy metals and arbuscular mycorrhiza in a sewage-sludge-amended sandy soil. Soil Biology and Biochemistry, **27** (3), 287-296.

Wenger, M. et Mathonet, H. (2002). Gendoc: A flexible software documentation generator. *In* Astromical Data Analysis Software and Systems XI, ASP Conference Proceedings. D. A. Bohlender, D. Durand and T. H. Handley (Eds). San Francisco, Astronomical Society of the Pacific. 462.

Whittaker, R. H., Walker, R. B. et Kruckerberg, A. R. (1954). The ecology of serpentine soils: a symposium. Ecology, **35** (2), 258-288.

Wilcox, H. E. (1991). Mycorrhizae. *In* Plant Roots: the Hidden Half. Y. Waisel, A. Eshel and U. Kafkafi (Eds). New York, Marcel Dekker. 731-765.

Xie, J. et Dunlop, A. C. (1998). Dissolution rates of metals in Fe oxides: implications for sampling ferruginous materials with significant relict Fe oxides. Journal of Geochemical Exploration, **61**, 213-232.

Zeissink, H. E. (1969). The mineralogy and geochemistry of a nickeliferous laterite profile (Greenvale, Queensland, Australia). Mineralium Deposita, **4**, 132-152.

Zelles, L., Scheunert, I. et Kreutzer, K. (1987). Bioactivity in limed soils of spruce forest. Biology and Fertility of Soils, **3**, 211-216.

Annexes

Annexe 1 – Chapitre 3

Tableau d'analyses d'extraits des échantillons de fosses analysés par ICP-AES (A) pH, Ntotal, Ctotal, somme des Cations échangeables, CEC et extractions par KCl (B) extractions par DTPA

Tableau des analyses totales des échantillons de fosses par ICP-AES après fusion alcaline

	Profondeur	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	CaO	MgO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	Cr2O3	NiO	LOI	Total	Co	Cu	Zn	V
Echant	cm	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
T1 1-1	10	1.5	5.9	74.9	0.07	0.07	0.49	0.12	0.15	0.15	0.06	3.4	0.3	13.17	100.28	34	40	203	290
T1 1-2	35	1.6	6.03	76.7	0.06	0.08	0.52	0.11	0.13	0.26	0.05	3.95	0.27	10.53	100.29	32	45	197	360
T1 1-3	65	1.77	7.4	71.8	0.14	0.05	0.48	0.01	0.01	0.1	0.05	2.05	1.13	14.83	99.82	35	38	317	270
T1 1-4	95	1.72	6.51	71.36	0.16	0.09	0.31	0.02	0.01	0.05	0.05	1.93	1.39	15.94	99.54	54	37	315	234
T1 1-5	125	2.04	6.37	72.56	0.15	0.06	0.24	0.08	0.08	0.06	0.03	1.89	0.88	15.6	100.04	93	40	293	205
T1 1-6	155	1.81	7,00	72.35	0.15	0.01	0.4	0.01	0.02	0.03	0.01	1.13	0.85	15.81	99.58	35	25	288	221
T1 1-7	185	1.68	6.66	72.4	0.12	0.01	0.54	0.01	0.01	0.03	0.01	1.42	0.8	15.47	99.16	50	17	287	203
T1 1-8	215	1.81	6.55	71.89	0.13	0.02	0.31	0.02	0.04	0.05	0.01	1.77	1.12	16.02	99.74	39	17	252	188
T1 1-9	245	1.62	5.14	72.74	0.1	0.05	0.27	0.01	0.03	0.04	0.01	1.47	0.9	15.84	98.22	26	19	198	156
T1 1-10	275	1.72	6.08	72.14	0.16	0.01	0.25	0.01	0.02	0.04	0.01	1.24	1.12	16.03	98.83	33	25	268	180
T1 1-11	300	1.7	5.45	71.16	0.15	0.04	0.27	0.01	0.02	0.03	0.01	1.55	1.1	16.92	98.41	31	8	230	144
T1 2-1	7.5	0.5	5.91	72.15	0.04	0.05	0.54	0.01	0.01	0.18	0.12	2.38	0.06	16.08	98.03	34	25	175	260
T1 2-2	32.5	0.4	6.94	72.53	0.04	0.05	0.56	0.01	0.01	0.16	0.04	2.75	0.08	15.52	99.09	28	24	172	280
T1 2-3	67.5	0.82	8.76	69.87	0.07	0.05	0.98	0.01	0.01	0.26	0.06	3.23	0.19	14.43	98.74	44	24	240	313
T1 2-4	97.5	0.79	7.77	71.15	0.08	0.07	0.83	0.01	0.01	0.2	0.07	2.51	0.26	14.74	98.49	50	28	236	278
T1 2-5	122.5	1.08	6.7	71.08	0.21	0.06	0.48	0.01	0.01	0.09	0.12	2.28	0.77	15.19	98.08	72	32	323	277
T1 2-6	147.5	1.26	6.58	72.31	0.26	0.06	0.22	0.03	0.01	0.08	0.01	2.18	1.08	15.78	99.86	72	32	334	264
T1 2-7	173.5	1.18	6.64	73.63	0.24	0.05	0.24	0.04	0.01	0.09	0.06	2.36	0.84	15.48	100.86	83	28	322	292
T1 2-8	198.5	1.21	6.38	72.78	0.24	0.05	0.27	0.03	0.01	0.08	0.04	2.07	0.78	15.53	99.47	85	34	328	273
T1 2-9	225.5	0.59	7.16	70.97	0.14	0.09	0.19	0.03	0.02	0.14	0.16	3.1	0.37	15.71	98.67	49	32	221	257
T1 2-10	261	0.47	7.35	71.64	0.13	0.05	0.34	0.04	0.02	0.14	0.1	2.53	0.28	15.65	98.74	52	30	228	267
T1 2-11	290	1.02	6.58	72.26	0.22	0.06	0.21	0.03	0.01	0.09	0.06	1.9	0.65	15.64	98.73	66	36	300	257
T2 1-1	15	6.2	4.42	65.91	0.4	0.3	1.3	0.02	0.03	0.09	0.05	1.74	0.61	18.8	99.87	520	41	200	299
T2 1-2	30	9.8	7.57	64.02	0.26	0.11	2.08	0.03	0.02	0.1	0.07	2.2	0.88	12.97	100.11	540	47	360	268
T2 1-3	40	12.46	6.12	60.93	0.27	0.21	5.93	0.03	0.02	0.08	0.01	1.76	0.88	11.87	100.57	583	42	205	300
T2 1-4	65	42.01	0.98	8.6	0.12	0.44	43.28	0.03	0.01	0.02	0.02	0.43	0.47	4.42	100.83	126	16	35	68
T2 1-5	95	8.72	5.67	66.56	0.28	0.11	2.64	0.02	0.01	0.07	0.03	1.2	0.94	12.25	98.5	680	42	186	286
T2 1-6	120	20.37	4.56	52.37	0.64	0.11	2.51	0.02	0.01	0.03	0.01	1.57	2.63	13.03	97.86	1509	41	182	434
T2 1- 7	150	40.44	0.98	10.16	0.12	0.44	41.68	0.04	0.02	0.02	0.01	0.61	1.11	5.68	101.31	133	13	40	150
T2 2-1	7.5	7.12	5.62	65.63	0.31	0.04	1.5	0.01	0.04	0.09	0.04	1.99	0.56	16.63	99.58	510	55	450	331
T2 2-2	20	8.84	4.54	67.08	0.28	0.03	2.85	0.02	0.03	0.08	0.01	1.82	0.66	13.33	99.57	470	48	397	263
T2 2-3	30	8.49	5.74	68.3	0.25	0.04	1.53	0.01	0.01	0.08	0.06	2.04	0.71	13.17	100.43	590	65	490	339
T2 2-4	40	7.14	5.07	70.4	0.21	0.01	1.23	0.01	0.02	0.08	0.07	2.12	0.64	12.73	99.73	470	50	436	302
T2 2-5	50	7.54	5.69	69.04	0.23	0.05	1.4	0.02	0.08	0.09	0.06	2.1	0.7	12.5	99.5	509	68	470	333
T2 2-6	60	7.29	5.48	69.57	0.24	0.04	1.3	0.01	0.02	0.08	0.1	1.93	0.7	11.9	98.66	478	51	332	450
T2 2-7	70	7.15	5.76	70.63	0.22	0.01	1.12	0.03	0.03	0.09	0.01	1.71	0.59	10.76	98.11	409	46	281	390
T2 2-8	80	7.23	6	71.96	0.26	0.01	1.3	0.01	0.04	0.09	0.01	2.06	0.78	10.23	99.98	500	79	346	460
T2 2-9	90	7.22	7.7	69.3	0.15	0.05	0.96	0.02	0.02	0.11	0.06	2.05	0.74	10.98	99.36	323	69	234	300
T2 2-10	100	6.57	7.35	69.7	0.16	0.05	0.72	0.02	0.02	0.11	0.03	1.8	0.84	10.98	98.35	288	47	264	297
T3 1-1	7.5	10.28	4.84	60.4	0.32	0.21	1.32	0.05	0.04	0.09	0.02	2.19	0.53	26.85	107.14	430	50	182	303
T3 1-2	22.5	6.92	6.21	66.19	0.29	0.06	1.65	0.03	0.01	0.11	0.05	1.99	0.7	16.1	100.31	590	60	231	357

Echant	Profondeur	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	CaO	MgO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	Cr2O3	NiO	LOI	Total	Co	Cu	Zn	V
	cm	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
T3 1-3	40	4.71	5.9	71.15	0.37	0.07	1.13	0.01	0.01	0.09	0.03	1.76	1.02	14.66	100.91	917	60	232	370
T3 1-4	65	4.13	5.12	70.34	0.65	0.03	1.02	0.02	0.01	0.06	0.02	1.73	1.7	15.54	100.37	1750	66	239	462
T3 1-5	95	6.78	4.55	67.68	0.68	0.03	1.03	0.03	0.01	0.05	0.02	1.75	1.96	15.43	100,00	1928	63	214	440
T3 1-6	125	14.78	4.26	60.4	0.71	0.08	1.64	0.02	0.02	0.03	0.01	2.39	2.28	14.24	100.86	2120	51	207	430
T3 1-7	157.5	21.38	3.23	51.38	0.66	0.27	6.44	0.02	0.02	0.04	0.01	1.87	2.4	12.46	100.18	2107	45	158	440
T3 1-8	180	38.7	0.75	8.65	0.13	0.48	45.35	0.01	0.01	0.02	0.01	0.46	0.92	5.23	100.72	290	12	32	131
T3 1-9	200	35.06	2.34	42.37	0.4	0.19	4.7	0.01	0.01	0.02	0.01	1.66	2.04	10.8	99.61	1214	26	125	334
T3 2-1	10	7.2	4.42	55.91	0.4	0.3	1,00	0.04	0.02	0.08	0.01	1.74	0.59	28.8	100.51	444	42	171	286
T3 2-2	27.5	7.35	5.82	66.12	0.36	0.07	1.33	0.03	0.01	0.1	0.04	1.93	0.65	16.77	100.58	638	57	230	378
T3 2-3	25.5	3.8	5.88	69.08	0.49	0.04	0.78	0.01	0.01	0.08	0.08	1.82	1.11	15.3	98.48	1111	76	258	467
T3 2-4	85	2.83	4.71	70.31	0.88	0.05	0.52	0.02	0.01	0.05	0.03	1.59	1.64	15.7	98.34	2300	66	237	493
T3 2-5	115	5.15	4.2	68.81	0.75	0.03	0.72	0.01	0.01	0.04	0.01	1.46	1.88	15.27	98.34	2208	59	221	451
T3 2-6	145	10.52	4.08	65.25	0.74	0.04	0.74	0.01	0.01	0.04	0.03	1.56	2.03	14.5	99.55	2396	57	193	412
T3 2-7	175	11.95	4.22	63.65	0.74	0.06	1.11	0.04	0.03	0.04	0.11	1.39	2.18	14.41	99.93	2765	78	211	525
T3-3-1	7.5	10.45	5.05	59.62	0.6	0.25	1.5	0.04	0.04	0.11	0.19	1.86	1.31	17.9	98.92	905	60	349	192
T3-3-2	25	7.05	5.8	64.46	0.35	0.06	1.38	0	0.01	0.09	0.01	2.12	0.84	16.76	98.93	718	79	416	221
T3-3-3	45	4.73	6.26	67.26	0.27	0.07	0.91	0	0.04	0.09	0	1.82	0.96	15.75	98.16	705	73	374	223
T3-3-4	65	3.7	5.53	68.41	0.54	0.02	0.68	0	0	0.1	0	1.72	1.64	17.05	99.39	1221	86	417	244
T3-3-5	85	4.2	5.18	67.57	0.74	0.16	0.81	0	0	0.16	0	1.73	1.96	16.51	99.02	1820	78	424	236
T3-3-6	105	5.92	5	68.54	0.67	0.1	0.82	0	0.01	0.07	0	1.82	1.6	14.42	98.97	1362	87	384	224
T3-3-7	130	7.15	5.7	68.38	0.43	0.03	1.02	0	0.01	0.09	0.24	2.04	0.93	14.52	100.54	672	62	327	242
T3-3-8	150	14.55	5.13	58.76	0.64	0.01	0.97	0	0	0.04	0.06	1.6	1.84	14.42	98.02	1256	82	324	193
T4-1-1	10	1.93	5.58	68.88	0.62	0.04	0.47	0	0	0.15	0	2	0.3	18.5	98.47	571	71	334	183
T4-1-2	20	1.94	8.92	69.1	0.8	0.03	0.5	0	0.01	0.13	0.21	1.66	0.47	15.13	98.9	700	87	425	191
T4-1-3	60	1.9	6.5	72.37	1.21	0.01	0.4	0	0	0.08	0	1.33	0.91	14.54	99.25	844	82	498	202
T4-1-4	110	2.45	6.07	70.62	1.25	0.01	0.33	0	0.02	0.07	0	0.83	0.87	15.8	98.32	625	68	387	166
T4-1-5	180	1.9	5.5	70.62	0.98	0.04	0.47	0	0	0.11	0.1	1.64	0.46	14.51	96.33	734	66	459	166
T4-1-6	200	2.3	5.2	72.22	0.75	0.03	0.48	0	0.01	0.05	0.01	1.35	1.14	14.54	98.08	537	52	386	158
T4-2-1	7.5	3.5	6.25	64.75	0.47	0.04	0.96	0	0.02	0.09	0.18	2.05	0.62	18.55	97.48	677	57	418	218
T4-2-2	22.5	3.51	7.4	67.27	0.45	0.04	0.86	0	0.02	0.08	0.02	1.98	0.7	16.25	98.58	730	74	236	447
T4-2-3	45	2.53	7.35	69.07	0.4	0.01	0.65	0	0	0.07	0	1.38	1.2	15.95	98.61	977	62	245	520
T4-2-4	65	2.4	6.45	70.64	0.53	0.03	0.55	0	0.01	0.06	0.1	1.76	1.47	15.44	99.44	1405	70	268	558
T4-2-5	110	4.3	5.75	67.22	0.63	0.3	0.85	0	0	0.02	0	1.67	2	15.6	98.34	1917	60	280	567
T4-2-6	130	4.7	5.35	68.22	0.65	0.02	1.15	0	0	0.02	0.16	1.74	2.37	15.95	100.33	2146	54	276	565
T4226/27	150	8.62	5	61.97	0.6	0.08	6.17	0	0.01	0.03	0	2.06	1.56	13.38	99.48	1528	51	224	450
T4-2-7	160	42.23	0.67	6	0.12	0.34	44.6	0	0	0.01	0.15	0.28	0.46	5.41	100.27	114	8	37	88
T4-3-1	10	2.12	5.62	72.63	0.3	0.02	0.37	0	0	0.09	0	2.24	0.46	14.63	98.48	469	45	203	340
T4-3-2	40	2.06	7.6	70.2	0.34	0	0.73	0	0	0.11	0.04	1.77	0.66	14.87	98.38	616	67	243	471
T4-3-3	80	2.02	7.42	70.03	0.3	0.01	0.8	0	0.04	0.12	0	1.98	0.73	14.35	97.8	600	73	270	507
T4-3-4	120	2.26	6.37	71.63	0.41	0	0.7	0.1	0.27	0.08	0	1.76	0.94	14.68	99.2	779	55	251	492
T4-3-5	160	2.15	6.5	69.55	0.41	0	0.7	1.7	2.18	0.09	0.2	1.41	0.75	14.7	100.34	600	53	220	426
T4-3-6	200	2.65	6.1	68.1	0.41	0	0.7	0.66	3.57	0.05	0	1.59	1.27	15.25	100.35	991	56	257	518
T4-3-7	230	40.03	0.68	8.48	0.14	0.31	43.97	0.01	1.3	0.01	0	0.34	0.47	5.17	100.91	114	9	35	91

Annexe 2 – Chapitre 3

Tableau d'analyses d'extraits des échantillons de fosses analysés par ICP-AES (A) pH, N total, C total, somme des Cations échangeables, CEC et extractions par KCl (B) extractions par DTPA

Tableau d'analyses d'extraits des échantillons de fosses analysés par ICP-AES (A) pH, Ntotal, Ctotal, somme des Cations échangeables, CEC et extractions par KCl (B) extractions par DTPA

A	**pH**	**pH**	**N total**	**C total**	somme C	CEC	KClNi	KClFe	KClAl	KClCr	KClMn	KClTi	KClCo	KClMg	KClCu
Echant	**H_2O**	**KCl**	**mg/g**	**mg/g**	***mé/100g***	***mé/100g***	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**
T1 1.1	4,6	4,6	3,2	96,5	7,3	17,7	1,5	52,1	3,7	1,1	61,8	0,1	0,6	80,0	0,2
T1 1.2	4,5	4,7	0,8	17,1	0,4	7,4	0,8	78,5	5,1	2,1	1,1	0,3	0,0	6,7	0,1
T1 1.3	4,3	5,6	0,1	6,0	0,1	1,7	0,2	28,8	0,9	0,5	0,0	0,0	0,0	1,4	0,2
T1 1.4	4,3	5,8	0,1	3,1	0,0	2,1	0,0	18,1	0,8	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
T1 1.5	4,4	5,9	0,0	3,0	0,0	1,4	0,5	58,3	2,1	1,0	0,0	0,2	0,0	0,6	0,1
T1 1.6	4,5	5,9	0,1	3,1	0,0	1,4	0,0	4,7	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,5
T1 1.7	4,3	5,9	0,1	2,7	0,0	1,4	0,0	18,6	0,5	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
T1 1.8	4,4	5,9	0,1	3,3	0,0	1,6	0,0	17,9	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,4	0,1
T1 1.9	4,4	5,9	0,0	2,8	0,1	1,4	0,0	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3
T1 1.10	4,2	5,9	0,0	2,9	0,1	1,4	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
T1 1.11	4,3	5,9	0,0	2,6	0,0	1,3	0,1	18,5	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
T1 2.3	4,4	5,2	0,2	6,7	0,1	2,0	0,0	27,8	1,5	0,7	0,0	0,1	0,0	1,1	0,2
T1 2.4	4,5	5,7	0,1	5,6	0,2	1,7	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,0	0,3
T1 2.5	4,2	5,8	0,0	3,6	0,1	1,3	0,0	13,0	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,2
T1 2.6	4,5	5,9	0,0	3,2	0,1	1,2	2,4	190,6	9,6	3,4	0,5	0,5	0,0	0,3	0,3
T1 2.7	4,5	5,9	0,1	3,4	0,1	1,2	0,0	2,0	0,4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,3
T1 2.9	4,5	6,0	0,1	4,4	0,1	1,9	0,0	1,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,4
T1 2.10	4,0	5,8	0,1	5,2	0,0	2,1	0,0	1,9	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,4
T1 2.11	4,1	5,6	0,1	3,7	0,0	1,3	0,0	2,7	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3
T2 1.1	4,8	4,6	2,0	47,5	5,3	16,3	24,0	0,8	0,8	0,0	254,9	0,0	10,3	192,8	0,5
T2 1.2	5,3	6,3	0,7	11,9	0,5	6,1	0,5	1,2	0,1	0,0	2,5	0,0	0,0	24,0	0,3
T2 1.3	5,9	6,6	0,5	10,2	0,5	5,2	0,7	11,3	0,9	0,0	0,3	0,0	0,0	34,8	0,5
T2 1.5	6,2	6,8	0,4	7,2	0,6	5,5	0,4	8,5	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	33,4	0,4
T2 1.6	6,5	6,7	0,2	4,7	2,1	8,9	2,3	0,5	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	199,1	0,2
T2 2.1	5,1	4,9	2,3	55,2	5,9	18,4	44,9	1,1	0,7	0,0	271,7	0,2	11,6	374,3	0,5
T2 2.2	5,5	6,0	0,8	14,0	0,7	6,9	3,2	1,0	0,0	0,0	10,3	0,0	0,1	58,7	0,3
T2 2.3	5,6	6,3	0,6	10,3	0,5	5,3	0,1	0,8	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	21,6	0,3
T2 2.4	5,6	6,5	0,5	8,5	0,3	4,8	0,0	4,9	0,1	0,0	0,2	0,0	0,0	11,5	0,3
T2 2.5	5,3	6,4	0,5	9,4	0,3	4,7	0,0	1,5	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	10,7	0,3
T2 2.6	5,4	6,5	0,4	7,7	0,2	4,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	6,3	0,2
T2 2.7	5,3	6,6	0,2	4,7	0,2	3,2	0,1	32,8	1,8	0,3	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0
T2 2.8	5,2	6,5	0,2	4,3	0,1	3,1	0,0	21,0	0,9	0,2	0,0	0,0	0,0	1,0	0,1
T2 2.9	5,1	6,5	0,2	4,4	0,2	2,8	0,0	11,4	0,4	0,1	0,0	0,2	0,0	0,9	0,2
T2 2.10	5,0	6,5	0,2	4,8	0,1	2,9	0,0	19,0	0,9	0,2	0,0	0,1	0,0	1,4	0,1
T3 1.1	4,9	4,8	2,5	62,3	6,4	17,9	19,5	12,0	1,0	0,1	201,3	0,0	9,4	260,1	0,3
T3 1.2	4,9	5,6	1,0	17,5	0,9	6,7	4,5	9,1	0,4	0,0	11,9	0,0	0,5	58,2	0,2

A	pH	pH	N total	C total	somme C	CEC	KClNi	KClFe	KClAl	KClCr	KClMn	KClTi	KClCo	KClMg	KClCu
Echant	**H_2O**	**KCl**	**mg/g**	**mg/g**	***mé/100g***	***mé/100g***	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**
T3 1.3	5,3	6,5	0,4	8,5	0,2	4,1	0,0	10,6	0,3	1,0	0,0	0,0	0,0	15,9	0,1
T3 1.4	5,0	6,7	0,2	4,0	0,2	4,2	0,1	14,1	0,3	5,8	0,0	0,0	0,0	8,9	0,1
T3 1.5	5,1	6,7	0,1	3,0	0,1	5,1	0,1	12,5	0,3	13,0	0,0	0,0	0,0	12,2	0,0
T3 1.6	5,5	6,9	0,1	2,9	0,2	6,2	0,0	8,5	0,2	19,0	0,0	0,0	0,0	15,7	0,1
T3 1.7	6,3	6,5	0,1	3,2	2,1	7,6	1,5	4,8	0,0	4,0	0,0	0,0	0,1	207,5	0,1
T3 1.9	6,3	6,5	0,2	5,7	2,8	8,6	3,9	6,1	0,0	2,4	0,0	0,2	0,4	303,8	0,1
T3 2.1	5,2	5,0	3,0	71,6	8,8	19,7	9,7	4,5	0,4	0,0	280,1	0,0	6,6	308,2	0,3
T3 2.2	4,8	5,2	1,4	24,4	1,9	9,2	16,4	10,7	0,4	0,1	22,3	0,0	1,2	106,6	0,2
T3 2.3	5,1	6,3	0,4	8,4	0,2	4,2	0,1	9,0	0,1	2,1	0,1	0,0	0,0	19,7	0,1
T3 2.4	4,6	6,2	0,1	3,3	0,0	4,8	0,1	11,4	0,1	4,7	0,0	0,0	0,0	10,5	0,2
T3 2.5	4,9	6,4	0,1	2,8	0,1	4,8	0,0	9,6	0,1	10,6	0,0	0,0	0,0	6,2	0,1
T3 2.6	4,8	6,6	0,1	2,8	0,2	5,7	0,0	8,1	0,0	19,5	0,0	0,0	0,0	6,8	0,1
T3 2.7	5,6	6,8	0,1	2,6	0,2	6,3	0,5	21,5	0,4	16,9	0,0	0,0	0,0	10,2	0,1
T3 3.1	5,0	5,5	1,2	22,5	2,5	9,2	6,3	12,2	0,3	1,0	43,3	0,0	1,7	131,5	0,3
T3 3.2	4,8	5,4	1,1	19,9	1,5	8,3	8,8	13,0	0,5	0,1	42,7	0,0	2,0	85,5	0,3
T3 3.3	5,0	6,1	0,5	8,6	0,2	4,1	0,1	8,4	0,2	0,1	1,1	0,2	0,0	16,9	0,1
T3 3.4	4,9	6,2	0,2	3,6	0,2	3,7	0,1	12,7	0,3	2,6	0,0	0,1	0,0	10,8	0,1
T3 3.5	4,6	6,2	0,1	3,1	0,2	4,4	0,0	6,4	0,0	4,4	0,0	0,0	0,0	13,6	0,1
T3 3.6	4,8	6,3	0,1	3,0	0,2	4,3	0,0	11,4	0,2	5,0	0,0	0,0	0,0	13,2	0,1
T3 3.7	4,8	6,1	0,1	3,9	0,1	3,1	0,0	11,1	0,3	1,7	0,0	0,0	0,0	4,0	0,1
T3 3.8	4,9	6,2	0,1	2,7	0,6	4,7	0,0	7,0	0,0	5,3	0,0	0,0	0,0	14,8	0,2
T4 1.1	4,5	5,4	0,6	7,2	0,4	4,8	0,8	8,2	0,4	-0,1	32,0	-0,8	0,7	11,0	0,2
T4 1.2	4,4	5,8	0,2	4,8	0,1	1,8	0,1	20,4	1,3	0,0	0,9	0,0	0,0	0,2	0,2
T4 1.3	4,4	6,1	0,1	2,8	0,0	0,8	0,1	17,3	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
T4 1.4	4,4	6,1	0,1	2,2	0,1	0,7	0,1	14,2	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
T4 1.5	4,4	5,9	0,1	2,3	0,1	1,6	0,0	10,1	0,2	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
T4 1.6	4,6	6,1	0,0	2,1	0,2	1,2	0,0	7,5	0,0	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
T4 2.1	4,7	5,5	1,1	25,0	0,8	6,9	6,7	8,5	0,2	0,0	13,5	0,0	0,9	16,2	0,2
T4 2.2	5,1	5,9	0,7	13,4	0,3	4,9	2,8	29,4	1,3	0,2	3,6	0,0	0,2	15,6	0,1
T4 2.3	5,3	6,6	0,3	5,7	0,1	2,6	0,3	20,9	1,0	0,4	0,0	0,0	0,0	5,8	0,1
T4 2.4	5,0	6,6	0,2	4,6	0,2	2,9	0,1	9,9	0,5	2,6	0,0	0,0	0,0	5,4	0,1
T4 2.5	5,1	6,6	0,1	3,8	0,2	3,8	0,0	7,5	0,2	7,6	0,0	0,0	0,0	7,1	0,1
T4 2.6	5,4	6,8	0,1	4,6	0,2	4,7	0,3	14,8	0,2	7,8	0,0	0,0	0,0	8,3	0,1
T4 3.1	5,7	5,3	0,6	19,7	0,5	6,2	2,7	20,4	0,7	0,2	16,4	0,0	0,9	20,6	0,1
T4 3.2	4,8	6,0	0,3	6,1	0,1	2,2	0,2	21,9	0,9	0,1	0,2	0,0	0,0	2,2	0,1
T4 3.3	4,7	6,0	0,4	4,0	0,0	2,4	0,1	15,3	0,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,7	0,2
T4 3.4	4,8	6,1	0,2	3,9	0,0	2,7	0,0	10,3	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	1,8	0,1
T4 3.5	4,7	6,1	0,1	3,8	0,0	2,7	0,1	12,2	0,3	0,5	0,0	0,0	0,0	1,1	0,1
T4 3.6	5,0	6,3	0,2	4,7	0,1	3,1	0,1	12,3	0,3	0,8	0,0	0,0	0,0	4,5	0,1

B	DTPANi	DTPAFe	DTPAAl	DTPACr	DTPAMn	DTPATi	DTPACo	DTPAMg	DTPACu
Echant	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**
T1 1.1	1,5	47,0	5,9	0,4	19,4	0,0	0,7	6,5	0,9
T1 1.2	0,4	29,6	10,8	0,8	0,2	0,0	0,0	1,1	0,7
T1 1.3	0,1	13,3	2,0	0,1	0,0	0,0	0,0	1,4	0,4
T1 1.4	0,1	14,0	1,4	0,1	0,0	0,0	0,0	1,3	0,6
T1 1.5	0,1	15,1	1,3	0,2	0,0	0,0	0,0	1,2	0,5
T1 1.6	0,1	16,5	1,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,9	0,5
T1 1.7	0,1	15,8	1,4	0,2	0,0	0,0	0,0	1,1	0,5
T1 1.8	0,1	13,4	1,2	0,2	0,0	0,0	0,0	1,3	0,5
T1 1.9	0,1	13,6	1,4	0,2	0,0	0,0	0,0	0,8	0,5
T1 1.10	0,0	11,3	1,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,8	0,5
T1 1.11	0,1	15,3	1,4	0,2	0,0	0,0	0,0	1,3	0,6
T1 2.3	0,0	14,1	4,8	0,2	0,0	0,0	0,0	0,8	0,7
T1 2.4	0,0	12,9	2,0	0,2	0,0	0,0	0,0	1,1	0,5
T1 2.5	0,0	13,6	1,3	0,2	0,0	0,0	0,0	1,5	0,7
T1 2.6	0,0	8,1	1,4	0,1	0,0	0,0	0,0	1,1	0,5
T1 2.7	0,0	10,7	1,4	0,1	0,0	0,0	0,0	1,3	0,5
T1 2.9	0,0	16,5	1,9	0,4	0,0	0,0	0,0	1,3	0,6
T1 2.10	0,0	15,4	2,3	0,6	0,0	0,0	0,0	1,0	0,5
T1 2.11	0,0	13,4	1,7	0,2	0,0	0,0	0,0	0,7	0,6
T2 1.1	37,6	50,7	21,5	0,0	262,9	0,0	34,8	17,1	1,2
T2 1.2	11,1	26,3	8,3	0,0	61,4	0,0	11,7	6,0	0,8
T2 1.3	28,9	26,0	6,3	0,1	22,6	0,0	6,6	13,8	0,9
T2 1.5	27,6	22,6	5,9	0,1	8,6	0,0	3,6	17,1	0,7
T2 1.6	58,5	19,2	3,6	0,1	7,1	0,0	3,5	40,9	0,7
T2 2.1	76,2	67,9	31,9	0,1	307,8	0,0	43,2	24,4	1,3
T2 2.2	19,4	29,4	9,4	0,0	104,9	0,0	16,3	6,8	0,7
T2 2.3	8,2	21,0	6,9	0,0	23,4	0,0	5,4	7,5	0,7
T2 2.4	4,2	27,9	7,2	0,2	12,2	0,0	3,3	5,7	0,6
T2 2.5	2,6	19,6	6,8	0,0	13,9	0,0	3,7	5,6	0,6
T2 2.6	1,7	18,3	6,4	0,1	10,8	0,0	2,9	5,2	0,6
T2 2.7	0,8	24,4	5,7	0,2	3,9	0,0	1,4	3,0	0,2
T2 2.8	0,6	21,5	6,8	0,2	3,6	0,0	1,1	2,2	0,2
T2 2.9	0,8	35,8	7,2	0,4	1,9	0,0	0,6	1,9	0,2
T2 2.10	0,7	18,8	5,7	0,1	2,3	0,0	0,9	1,8	0,2
T3 1.1	35,3	84,6	12,3	0,4	284,6	0,0	34,3	16,4	0,8
T3 1.2	20,3	43,2	5,7	0,0	292,7	0,0	50,1	5,2	0,6
T3 1.3	6,9	38,4	3,6	0,5	39,1	0,0	16,7	11,1	0,4
T3 1.4	2,6	34,1	1,4	1,0	8,1	0,0	6,5	10,7	0,1

B	DTPANi	DTPAFe	DTPAAl	DTPACr	DTPAMn	DTPATi	DTPACo	DTPAMg	DTPACu
Echant	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**	**ppm**
T3 1.5	2,3	27,1	0,7	1,8	3,8	0,0	4,2	10,6	0,2
T3 1.6	8,2	43,3	2,1	2,5	4,8	0,0	5,9	12,3	0,2
T3 1.7	38,2	36,8	3,2	0,9	15,4	0,0	13,7	38,6	0,3
T3 1.9	39,9	23,3	2,9	0,5	14,4	0,0	12,0	39,6	0,4
T3 2.1	32,3	96,4	10,5	0,4	485,7	0,0	37,4	19,6	0,8
T3 2.2	31,8	60,3	11,8	0,1	449,2	0,0	59,0	4,7	0,7
T3 2.3	2,9	30,0	3,1	1,1	72,8	0,0	29,3	5,6	0,3
T3 2.4	0,7	24,6	0,9	1,6	6,0	0,0	6,0	4,2	0,2
T3 2.5	1,6	32,7	1,0	2,4	3,7	0,0	4,6	4,0	0,1
T3 2.6	3,3	27,1	0,9	2,6	3,3	0,0	4,7	6,2	0,2
T3 2.7	11,7	27,9	1,1	1,8	2,8	0,0	7,3	10,5	0,2
T3 3.1	18,6	55,9	7,9	2,6	292,8	0,0	58,6	8,4	0,5
T3 3.2	22,5	54,5	8,8	0,2	341,0	0,0	55,6	5,9	0,8
T3 3.3	2,8	22,9	3,2	0,1	35,9	0,0	12,8	4,1	0,3
T3 3.4	0,9	22,0	1,4	0,9	14,7	0,0	13,0	3,8	0,3
T3 3.5	0,9	22,7	1,0	1,2	8,6	0,0	8,1	5,5	0,2
T3 3.6	1,2	24,0	1,8	1,3	15,0	0,0	11,9	5,0	0,2
T3 3.7	0,6	20,2	7,8	0,9	24,2	0,0	9,9	1,5	0,2
T3 3.8	1,0	31,5	1,8	1,9	12,8	0,0	9,7	4,6	0,2
T4 1.1	0,8	48,0	10,0	0,1	133,4	0,0	8,0	0,9	0,3
T4 1.2	0,2	26,6	11,6	0,2	13,1	0,0	2,0	0,4	0,3
T4 1.3	0,2	13,2	6,0	0,1	1,4	0,0	0,5	0,6	0,1
T4 1.4	0,2	13,1	4,4	0,1	1,6	0,0	0,3	1,7	0,1
T4 1.5	0,3	26,8	4,7	0,4	15,4	0,0	0,6	0,4	0,1
T4 1.6	0,2	12,6	2,5	0,5	5,4	0,0	0,6	0,7	0,2
T4 2.1	8,6	60,9	12,7	0,3	213,1	0,0	28,2	0,6	0,3
T4 2.2	17,9	54,3	9,4	0,2	298,2	0,0	43,8	0,8	0,2
T4 2.3	3,9	27,3	2,2	0,5	24,1	0,0	12,9	8,9	0,0
T4 2.4	6,4	72,3	7,9	0,8	40,1	0,0	15,5	5,6	0,2
T4 2.5	3,2	34,3	1,9	1,1	7,1	0,0	6,1	9,2	0,1
T4 2.6	6,4	37,6	1,8	1,0	4,5	0,0	5,1	11,4	0,1
T4 3.1	2,9	82,7	9,2	0,6	109,8	0,0	12,4	1,4	0,2
T4 3.2	1,3	23,5	7,8	0,1	57,3	0,0	10,8	0,5	0,2
T4 3.3	0,5	23,6	6,4	0,1	12,7	0,0	2,5	0,7	0,2
T4 3.4	1,1	24,3	5,4	0,4	50,2	0,0	13,0	2,6	0,1
T4 3.5	0,9	24,2	6,8	0,3	31,8	0,0	8,4	0,9	0,1
T4 3.6	1,7	21,5	3,8	0,3	30,2	0,0	14,9	2,7	0,1

Annexe 3 – Chapitre 4

Analyses totales par Fluorescence X après fusion alcaline

	Al2O3	SiO2	TiO2	Fe2O3	MnO	CaO	MgO	P2O5	Cr2O3	NiO	LOI
Echantillon	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
A1NM	3,26	0,43	0,23	86,47	0,10	0,02	1,09	0,07	2,58	0,14	4,47
A2NM	5,92	4,34	0,08	71,88	0,35	0,03	1,26	0,02	2,28	0,49	12,79
A3NM	4,56	1,85	0,09	76,11	0,44	0,01	1,06	0,03	2,64	0,51	12,20
B1NM	4,17	0,47	0,19	79,99	0,68	0,02	0,80	0,07	2,64	0,08	10,89
B2NM	5,64	1,10	0,16	77,40	0,33	0,02	0,75	0,05	2,45	0,23	10,79
B3NM	5,34	18,56	0,13	51,03	0,49	0,34	8,66	0,01	2,26	0,50	12,74
C1NM	8,59	1,35	0,30	73,01	1,06	0,01	0,70	0,12	2,38	0,27	12,00
C2NM	10,24	9,88	0,23	62,18	0,79	0,04	0,79	0,03	2,17	0,55	13,37
C3NM	5,59	14,74	0,14	62,70	0,89	0,06	1,00	0,04	2,41	0,75	11,47
E1NM	4,66	0,36	0,19	84,12	0,20	0,02	0,90	0,10	2,13	0,11	7,90
E2NM	6,47	5,04	0,06	67,36	0,79	0,06	2,38	0,01	2,20	0,67	14,76
A1M	2,99	0,39	0,20	88,84	0,10	0,02	1,05	0,06	2,62	0,11	2,35
A2M	5,35	4,28	0,09	78,01	0,28	0,03	1,38	0,02	2,31	0,39	7,88
A3M	4,06	2,01	0,10	79,99	0,36	0,02	1,08	0,03	2,57	0,37	7,65
B1M	3,23	0,38	0,17	84,72	0,53	0,02	0,79	0,06	2,56	0,07	5,18
B2M	2,95	0,60	0,18	88,30	0,20	0,02	0,88	0,08	2,61	0,10	2,75
B3M	4,92	7,27	0,10	72,69	0,41	0,11	3,35	0,02	2,36	0,52	8,90
C1M	7,70	1,14	0,34	77,47	1,06	0,02	0,77	0,11	2,09	0,21	7,72
C2M	10,12	9,21	0,23	64,11	1,03	0,05	0,74	0,03	2,13	0,60	11,48
C3M	10,26	9,51	0,24	64,98	1,05	0,05	0,93	0,02	2,16	0,60	9,63
E1M	3,43	0,35	0,20	88,93	0,17	0,02	0,91	0,08	2,39	0,07	3,90
E2M	4,49	3,28	0,07	79,80	0,53	0,03	1,38	0,02	2,26	0,40	7,55

	V	Co	Zn
Echantillon	(ppm)	(ppm)	(ppm)
A1NM	430	95	100
A2NM	286	657	258
A3NM	230	969	328
B1NM	205	328	133
B2NM	244	467	248
B3NM	123	662	274
C1NM	248	371	239
C2NM	215	669	344
C3NM	211	872	282
E1NM	402	179	80
E2NM	213	938	342
A1M	462	133	73
A2M	282	576	231
A3M	238	717	248
B1M	204	267	105
B2M	279	198	102
B3M	169	722	292
C1M	228	412	198
C2M	199	999	401
C3M	216	993	397
E1M	405	160	56
E2M	219	663	254

Annexe 4 – Chapitre 4

Analyse totale par ICP-MS après attaque à l'eau régale

	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
Echantillon	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
A1M	52,0	8112,1	701,8	359,5	13584,3	220,1	579133,9	10,2
A2M	184,1	16268,6	279,1	178,6	8226,2	1476,4	473996,6	315,2
A3M	265,2	13112,9	322,1	142,5	9878,0	1915,8	483253,8	411,3
B1M	48,3	11412,4	668,6	161,2	16265,5	2935,3	508879,1	113,5
B2M	50,3	10614,9	676,9	209,7	18476,9	971,7	565173,4	67,9
B3M	3992,3	15569,6	224,5	99,4	8249,4	2272,3	437374,7	439,6
C1M	89,8	29153,2	1146,9	193,8	13436,5	6815,8	497795,6	229,5
C2M	433,4	31607,0	853,1	185,6	8238,0	7364,4	444814,5	747,5
C3M	1913,2	22702,7	688,1	144,9	10690,8	5035,7	413585,5	406,1
E1M	49,0	10684,4	731,4	317,4	10739,0	805,0	547716,9	34,9
E2M	392,0	15240,2	227,6	143,7	10104,6	3082,8	497347,6	420,7
A1NM	34,2	10293,6	773,4	324,6	13619,7	268,1	558931,8	14,1
A2NM	431,4	20663,3	264,6	191,4	9576,2	2106,3	463510,5	402,6
A3NM	230,1	15855,4	302,7	136,5	10837,0	2463,7	466711,5	616,5
B1NM	89,8	16744,0	634,2	168,5	18890,1	4272,4	527979,8	191,7
B2NM	171,8	20491,7	510,1	175,7	14662,5	1745,9	469718,7	232,6
B3NM	10630,8	19719,4	317,8	83,7	6350,2	2855,7	306660,7	418,1
C1NM	86,9	32267,3	934,2	190,6	15231,2	6637,1	446510,8	211,8
C2NM	344,5	30472,3	799,7	187,5	9778,8	5012,8	385386,8	419,0
C3NM	991,4	20033,2	427,6	153,2	13385,5	5536,6	386311,1	574,3
E1NM	46,4	15337,3	773,3	328,3	11569,8	970,3	498220,8	56,1
E2NM	2504,6	22050,8	160,2	134,6	9491,0	4950,4	422840,2	624,4

	Ni	Cu	Zn
Echantillon	ppm	ppm	ppm
A1M	816,2	4,8	42,8
A2M	2718,1	13,5	113,7
A3M	2540,2	18,2	148,4
B1M	502,2	14,6	74,1
B2M	698,7	5,5	63,5
B3M	3561,8	6,0	162,4
C1M	1445,2	20,9	123,9
C2M	4578,2	30,7	238,6
C3M	5249,4	12,5	194,6
E1M	512,4	5,2	35,8
E2M	2867,3	13,9	164,0
A1NM	955,3	6,0	50,7
A2NM	3490,5	20,1	145,3
A3NM	3558,9	27,5	197,7
B1NM	634,4	27,7	120,2
B2NM	1454,7	10,9	116,3
B3NM	3379,7	6,9	173,6
C1NM	1792,7	25,1	149,4
C2NM	3763,7	29,3	195,8
C3NM	5205,8	12,8	166,4
E1NM	716,9	12,0	56,1
E2NM	4761,1	28,6	219,4

Annexe 5 – Chapitre 4

Tableau d'analyses par ICP-MS des dissolutions dans de l'HCl 1N d'échantillons de sols après 1 heure, 2 heures, 5 heures, 20 heures, 45 heures, 80 heures, 165 heures, 300 heures

Tableau d'analyses par ICP-MS des dissolutions dans de l'HCl 1N d'échantillons de sols après 1 heure, 2 heures, 5 heures, 20 heures, 45 heures, 80 heures, 165 heures, 300 heures

1 Heure	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
A1NM	5,6	20,2	148,7	6,8	27,0	5,4	978,5	0,3	0,1	1,1	6,8	0,7	0,4	0,3	-0,7
A2NM	39,3	375,9	159,7	23,8	29,1	383,3	1691,2	47,4	44,7	1,2	18,3	0,6	0,4	0,1	-0,2
A3NM	12,6	84,8	172,6	31,9	30,7	66,3	1172,2	5,2	7,1	2,0	6,7	0,5	0,3	0,2	-0,6
B1NM	17,2	148,0	176,4	35,8	50,6	207,8	1156,0	10,0	3,5	3,0	5,9	0,4	0,3	0,3	0,0
B2NM	1,7	416,6	176,9	39,4	46,4	90,1	1232,1	5,5	2,3	1,0	0,2	0,4	0,2	0,3	1,8
B3NM	1405,3	636,4	190,8	48,7	46,7	814,4	3104,3	80,9	304,8	3,6	9,1	1,0	0,3	0,3	0,0
C1NM	44,5	737,7	183,6	48,6	44,4	698,3	1218,9	21,1	16,4	145,4	23,5	0,7	0,2	0,3	4,2
C2NM	106,1	1563,4	192,6	62,8	42,4	1512,4	1146,0	128,1	80,1	51,3	24,5	0,7	0,2	0,2	1,6
C3NM	309,7	1508,1	190,0	52,7	66,8	1282,9	1593,5	109,0	297,0	2,9	12,7	0,5	0,2	0,4	0,1
E1NM	10,1	44,7	194,1	48,5	29,6	8,3	998,1	0,7	2,5	1,4	4,0	0,5	0,2	0,3	1,4
E2NM	181,6	669,4	173,6	48,7	74,0	410,9	2817,6	36,3	40,2	1,7	3,6	0,3	0,1	0,5	0,8
A1M	-0,9	12,3	171,6	47,0	39,7	6,0	1360,5	0,4	-0,4	1,2	1,3	0,2	0,1	0,5	-0,6
A2M	26,9	355,3	177,5	46,4	24,4	277,1	1574,6	33,9	23,1	1,1	5,5	0,3	0,1	0,4	3,4
A3M	21,6	169,0	195,5	48,2	32,1	86,5	1839,6	6,4	6,9	7,5	19,8	0,4	0,2	0,4	3,9
B1M	-0,6	103,1	180,8	53,7	42,6	207,0	1176,5	7,4	-0,5	0,7	2,8	0,2	0,1	0,3	0,7
B2M	-3,0	48,3	181,3	52,3	37,1	78,2	1074,2	2,7	0,0	1,7	2,3	0,2	0,2	0,5	2,6
B3M	738,6	345,2	176,3	49,6	35,1	451,1	2167,1	54,5	213,8	1,0	6,8	0,2	0,1	0,4	1,4
C1M	10,3	784,9	189,4	56,1	49,4	754,1	1905,3	23,8	16,1	2,4	6,8	0,4	0,1	0,3	2,3
C2M	127,3	1896,5	177,2	53,3	19,1	1549,1	1078,0	136,1	70,0	5,6	15,7	0,4	0,1	0,2	1,6
C3M	512,3	2734,6	199,8	59,7	24,7	2026,1	1646,9	147,1	409,7	4,0	17,9	0,3	0,1	0,1	1,1
E1M	2,8	25,9	185,6	52,8	20,1	20,2	1017,3	1,3	-0,8	0,4	1,4	0,4	0,0	0,2	1,3
E2M	60,1	332,2	180,2	53,6	64,4	231,3	2749,5	18,3	24,0	-0,6	5,4	0,3	0,1	0,2	0,1
A1NMB	11,4	141,6	179,3	72,3	920,8	5,9	2026,5	0,8	13,7	-0,1	9,6	0,4	0,0	0,3	0,0
A2NMB	79,3	2377,6	152,9	54,9	1893,0	205,8	4964,0	62,7	249,1	4,3	41,2	0,5	0,0	0,2	1,1
A3NMB	82,7	1093,5	138,7	38,3	2381,6	58,3	4312,8	51,1	194,3	5,2	44,6	0,3	0,0	0,3	0,8
B1NMB	35,9	951,3	138,3	36,5	2705,3	122,4	3503,9	18,5	18,1	4,5	26,2	0,4	0,0	0,2	1,2
B2NMB	78,5	1509,0	166,7	53,2	2473,3	63,1	3549,8	23,0	71,3	1,1	24,8	0,4	0,0	0,2	-0,3
B3NMB	943,8	3037,6	170,6	46,9	981,8	585,4	5135,3	121,8	423,9	2,9	61,4	0,4	0,0	1,0	1,6
C1NMB	51,3	2804,8	126,0	40,7	3269,2	382,1	4929,8	27,5	102,6	11,9	36,6	1,1	0,1	0,3	4,1
C2NMB	156,5	4203,1	85,9	29,5	2194,2	828,5	5484,2	120,3	342,8	17,0	64,9	1,2	0,1	0,3	3,9
C3NMB	258,2	3321,5	191,6	88,6	2455,3	1028,2	3780,6	139,6	563,5	3,1	47,6	0,6	0,0	0,5	1,6
E1NMB	17,1	432,2	172,2	53,6	1550,0	9,1	2249,9	2,7	17,8	0,4	12,0	0,2	0,0	0,2	-0,3
E2NMB	219,1	3720,9	168,2	56,9	2077,6	577,3	6234,6	115,3	441,9	11,7	71,9	0,4	0,0	0,1	2,0
A1NMC	22,0	297,5	131,1	32,7	38,9	26,0	2269,8	1,7	43,3	5,7	12,8	0,4	0,0	0,3	1,2
A2NMC	109,9	3641,5	171,8	54,9	65,5	892,0	7401,5	146,4	756,9	14,3	69,8	0,5	0,0	0,3	1,4
A3NMC	69,1	2173,0	159,6	48,2	43,1	631,8	6916,1	84,1	544,3	15,5	47,1	0,5	0,0	0,3	0,7
B1NMC	37,0	1448,5	161,5	36,1	23,0	1276,2	4780,4	45,9	84,4	12,1	30,1	0,7	0,0	0,4	0,8
B2NMC	82,1	2333,0	171,0	42,7	37,7	593,7	5444,2	55,5	247,6	5,0	40,3	0,3	0,0	0,4	0,3
B3NMC	750,2	3553,2	167,8	39,4	64,9	1539,8	10989,6	181,9	595,4	3,5	76,3	0,3	0,0	0,2	0,6

1 Heure	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
C1NMC	44,4	4033,5	172,8	44,9	63,7	2324,5	5768,7	62,4	274,5	15,3	50,1	0,7	0,0	0,6	4,0
C2NMC	156,2	6114,4	183,5	55,9	178,9	2908,0	7664,0	279,3	852,6	21,0	111,7	1,1	-0,1	0,5	3,1
C3NMC	322,0	6190,8	157,7	39,3	55,8	4589,3	9975,3	528,3	1465,1	13,9	97,4	0,8	0,0	0,7	5,3
E1NMC	41,3	777,8	95,9	13,7	15,0	150,6	4027,1	10,3	72,5	12,4	22,6	0,3	0,1	0,4	2,4
E2NMC	304,5	5382,2	162,1	60,4	236,1	2701,1	11426,4	260,3	1153,9	22,5	114,5	0,7	0,0	0,3	0,9

2 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
A1NM	8,2	72,4	141,3	0,1	43,6	8,4	1882,6	0,9	6,6	3,4	10,5	0,6	0,3	0,3	-1,1
A2NM	38,5	553,7	166,6	10,8	42,6	393,8	2705,5	52,8	59,7	1,1	52,6	0,6	0,3	0,1	-1,4
A3NM	12,3	166,5	160,3	9,9	42,3	68,4	1893,6	5,9	14,4	1,9	3,1	0,6	0,3	0,1	-1,5
B1NM	24,8	300,1	120,4	-4,2	78,5	239,9	1693,8	12,8	5,9	7,0	50,5	0,6	0,3	0,4	0,9
B2NM	7,2	697,2	173,9	16,8	72,7	116,2	2084,3	7,4	8,4	2,7	78,7	0,5	0,3	0,5	2,2
B3NM	1725,2	906,0	170,6	11,2	76,6	809,3	4433,7	89,0	365,7	0,6	11,0	0,5	0,2	0,2	-1,7
C1NM	41,4	956,3	152,6	10,5	51,7	654,3	1531,0	21,6	21,6	124,6	16,5	0,7	0,2	0,3	2,6
C2NM	81,9	1826,3	164,3	20,3	46,6	1451,5	1413,3	129,6	92,5	44,1	89,4	0,8	0,2	0,4	0,3
C3NM	328,4	1911,1	151,1	13,1	79,7	1363,1	2248,4	122,3	349,3	1,4	67,8	1,0	0,2	0,3	-1,0
E1NM	4,2	76,1	143,8	5,9	29,0	9,8	1445,2	0,9	6,7	0,1	44,2	0,3	0,1	0,2	1,1
E2NM	330,8	962,6	144,8	0,9	109,8	476,0	4691,3	45,4	58,3	0,6	4,8	0,3	0,1	0,2	0,3
A1M	2,0	35,1	139,1	2,3	49,3	6,7	1891,0	0,5	5,8	-0,2	1,9	0,3	0,1	0,4	-1,8
A2M	13,4	501,7	133,2	-5,1	31,6	269,5	2385,7	35,0	30,7	0,0	-1,6	0,3	0,2	0,3	3,6
A3M	1,8	162,2	129,8	-1,5	43,4	64,4	1956,6	5,2	9,5	-1,1	2,0	0,4	0,1	0,2	0,7
B1M	-1,9	176,6	125,8	-0,8	47,5	216,2	1367,9	7,9	4,2	-0,6	22,5	0,3	0,2	0,3	0,1
B2M	18,1	121,8	114,4	-9,3	46,3	84,2	1589,5	3,3	8,1	-0,8	1,0	0,3	0,1	0,5	1,7
B3M	948,2	500,1	112,1	-10,9	49,2	467,2	3316,9	60,2	274,4	-0,5	27,8	0,2	0,1	0,2	1,4
C1M	2,1	1171,2	117,3	1,9	62,3	783,2	2667,9	26,5	22,8	0,9	5,6	0,6	0,1	0,2	1,9
C2M	47,0	2673,5	120,5	-0,6	22,9	1662,8	1592,9	157,8	99,8	4,7	64,6	0,7	0,1	0,3	2,1
C3M	477,3	3385,5	112,2	-5,0	34,3	2015,7	2295,1	152,9	469,6	2,3	19,2	0,8	0,2	0,2	1,8
E1M	0,0	68,7	113,0	-9,2	28,3	21,4	1528,8	1,6	6,4	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	2,1
E2M	64,3	473,9	102,1	-13,7	80,0	245,1	4154,6	21,0	30,1	-1,1	2,3	0,3	0,1	0,1	0,6
A1NMB	-0,6	248,7	161,3	12,6	996,5	4,7	3239,2	0,6	23,9	-1,3	50,4	0,8	0,0	0,1	0,1
A2NMB	105,7	3406,0	148,9	24,8	2011,3	255,8	7993,7	71,4	313,3	4,3	40,5	0,9	0,0	0,1	0,4
A3NMB	68,2	1475,5	143,3	17,7	2622,9	68,6	6109,5	55,4	233,5	4,7	85,8	0,8	0,0	0,3	0,7
B1NMB	27,4	1327,3	154,6	18,0	3005,8	151,1	5033,3	20,5	29,5	3,5	69,1	0,8	0,1	0,2	1,0
B2NMB	73,8	2110,6	155,6	19,1	2721,4	82,8	5155,0	25,7	92,8	1,5	109,4	0,8	0,1	0,2	0,3
B3NMB	1161,3	4071,7	155,3	17,7	1059,9	688,0	7474,0	141,4	528,9	1,3	157,2	0,6	0,1	0,2	1,1
C1NMB	34,1	3993,9	160,7	24,9	3584,4	488,9	7519,0	32,2	128,8	4,5	73,4	1,6	0,0	0,2	2,8
C2NMB	126,7	5258,5	157,4	31,0	2147,0	946,6	5599,4	148,7	390,5	6,2	89,6	1,5	0,0	0,2	1,3
C3NMB	275,2	4353,2	152,1	24,3	2733,4	1326,3	5314,6	183,0	725,2	2,3	49,7	1,2	0,1	0,3	1,1
E1NMB	11,4	641,0	149,6	9,6	1653,9	11,4	3117,0	3,0	27,4	0,5	10,5	0,5	0,0	0,2	-0,7
E2NMB	332,2	5044,9	147,4	20,0	2213,5	703,1	9320,9	132,3	545,1	12,2	141,6	0,9	0,0	0,1	1,6
A1NMC	19,2	460,4	159,9	18,8	59,5	28,2	3575,1	1,8	59,1	-0,4	35,1	0,6	0,1	0,3	2,0
A2NMC	93,1	4956,3	143,0	11,4	109,0	897,7	11041,0	150,2	905,7	12,7	73,4	0,7	0,0	0,3	1,8

2 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
A3NMC	68,1	3081,8	155,9	12,5	84,0	659,5	11437,4	97,4	716,9	15,5	135,1	0,7	0,1	0,2	0,0
B1NMC	34,2	2238,2	151,0	6,7	48,8	1449,8	7807,7	56,7	117,5	13,3	82,5	0,8	0,1	0,3	0,2
B2NMC	77,0	3286,9	141,1	12,3	68,0	615,9	8391,9	62,7	313,9	5,6	46,8	0,6	0,0	0,4	0,6
B3NMC	958,5	5154,3	153,7	4,6	132,6	1705,7	16650,2	212,7	843,1	3,5	91,5	0,5	0,0	0,2	0,7
C1NMC	43,1	5953,6	175,2	20,5	103,2	2689,1	9183,8	73,9	378,0	15,9	93,5	1,2	0,1	0,3	4,3
C2NMC	158,8	8401,8	164,2	22,9	222,2	3279,3	11278,3	339,5	1087,2	21,4	122,3	1,6	0,0	0,4	2,9
C3NMC	324,1	7457,4	148,2	11,3	93,9	4742,6	12777,7	567,5	1723,2	10,1	175,5	1,1	0,1	0,6	3,8
E1NMC	11,2	1092,9	142,2	12,8	36,3	154,5	6205,3	11,3	84,6	2,9	16,1	0,4	0,0	0,1	-0,1
E2NMC	435,0	7436,0	145,2	15,7	308,5	2978,9	16063,3	295,0	1483,1	24,6	127,7	0,6	0,0	0,2	0,7

5 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
A1NM	5,8	75,8	-14,7	-20,3	51,1	4,2	2788,2	0,3	4,3	-0,3	18,3	1,2	0,3	0,0	-3,1
A2NM	79,4	845,7	-11,0	-4,9	98,5	468,7	6402,3	63,6	85,2	1,3	29,9	1,0	0,3	-0,3	-2,5
A3NM	16,6	264,5	-8,8	-7,9	89,3	79,8	3958,7	7,4	20,1	0,5	-6,5	0,8	0,3	-0,2	-3,0
B1NM	23,4	429,0	7,4	19,6	97,6	280,5	2508,3	16,4	6,8	0,8	2,2	3,6	0,4	-0,1	-2,1
B2NM	2,1	861,5	12,9	11,0	119,0	131,6	3785,7	8,6	11,8	-0,8	-6,0	5,1	0,1	-0,2	1,4
B3NM	2870,1	1101,8	20,5	9,9	130,8	943,6	6863,7	106,0	490,0	-0,9	-3,0	0,3	0,2	-0,2	-2,9
C1NM	39,3	1380,9	16,2	20,5	85,1	811,7	2954,9	26,2	27,7	129,4	3,9	0,7	0,1	0,0	2,1
C2NM	93,8	2202,8	8,2	25,2	75,8	1597,3	2581,2	157,1	122,1	42,4	9,9	0,9	0,2	-0,2	-1,1
C3NM	490,7	2283,7	8,9	24,5	128,2	1604,8	4098,0	145,4	489,8	0,5	13,7	0,5	0,1	-0,1	-1,7
E1NM	3,9	149,6	12,4	31,8	58,5	9,9	4448,1	0,8	6,2	0,0	-7,7	0,2	0,1	0,0	1,6
E2NM	712,2	1222,5	6,4	22,2	201,6	645,4	8749,9	60,7	82,7	0,1	2,6	0,2	0,1	-0,2	-0,2
A1M	2,2	67,9	20,5	29,5	90,6	7,6	3948,6	0,5	8,7	-0,3	-7,6	0,1	0,1	0,1	-2,7
A2M	19,5	800,9	15,4	24,2	84,8	305,1	6351,0	40,5	45,3	-0,5	-8,3	0,2	0,1	-0,1	3,1
A3M	6,8	290,6	16,0	23,2	105,1	79,1	4859,9	7,0	16,6	-0,4	-6,3	0,2	0,1	-0,3	-0,2
B1M	3,4	368,7	39,6	60,4	92,2	281,4	3009,5	10,3	5,9	1,8	-4,9	0,3	0,0	0,1	0,6
B2M	-0,7	165,5	36,0	30,8	79,0	99,9	2843,2	3,1	6,8	1,3	-6,6	0,1	0,1	3,0	0,9
B3M	1847,4	715,8	31,3	25,5	105,7	523,4	6662,6	69,3	380,8	-0,5	2,9	0,0	0,1	1,5	1,8
C1M	15,6	1719,9	55,1	35,1	117,9	928,8	5712,4	31,6	34,8	0,5	2,9	0,7	0,0	-0,1	1,6
C2M	54,7	3455,4	55,0	43,4	51,2	2153,7	3859,8	219,7	180,2	6,9	20,1	0,6	0,0	-0,1	2,5
C3M	688,5	4069,0	51,7	33,9	83,1	2406,2	5622,1	193,1	712,8	2,7	21,7	0,3	0,1	-0,2	1,0
E1M	3,4	111,3	44,1	27,3	56,5	25,7	3548,5	2,0	8,6	-0,6	-1,2	0,0	0,0	0,1	1,3
E2M	111,6	694,0	39,8	31,9	180,0	303,7	9969,2	25,9	44,7	-0,9	-0,3	0,0	0,0	-0,2	0,6
A1NMB	12,8	404,4	71,0	50,6	1169,6	7,7	7699,3	0,8	35,2	-1,5	-2,0	0,5	0,0	0,0	0,6
A2NMB	138,1	4404,6	44,9	55,1	2228,2	387,4	17340,4	87,5	424,1	4,1	47,6	1,0	0,0	-0,2	0,3
A3NMB	84,2	1994,4	43,9	48,4	3062,5	123,3	12810,3	67,2	332,6	4,7	39,8	0,7	0,1	0,1	0,0
B1NMB	48,2	1883,0	41,1	53,0	3622,4	257,5	10450,5	26,0	43,7	5,4	16,7	1,1	0,0	0,0	0,6
B2NMB	91,7	2970,5	38,0	48,7	3110,6	140,0	10780,7	30,8	124,2	1,1	21,5	0,9	0,0	1,3	-0,1
B3NMB	2077,5	4914,6	39,5	40,1	1285,8	981,5	15427,9	174,1	767,9	1,5	60,6	0,7	-0,1	-0,1	0,2
C1NMB	60,2	5592,9	102,3	66,4	4047,1	871,7	17042,9	42,4	187,4	5,5	25,2	2,5	0,0	-0,1	3,6
C2NMB	174,9	6489,7	66,9	70,5	2466,7	1543,6	11567,5	229,2	579,1	8,0	62,1	2,1	0,0	0,0	0,8
C3NMB	463,3	5451,9	54,3	72,6	3237,9	2184,6	10949,9	307,4	1143,4	3,2	47,8	1,6	0,0	0,0	1,3

5 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
E1NMB	29,7	1006,2	51,4	61,1	2031,6	26,6	7011,2	5,2	44,1	0,3	3,5	0,4	0,0	-0,2	-1,0
E2NMB	967,3	6654,4	36,2	67,6	2654,7	1195,3	21750,9	175,2	801,5	12,7	73,6	1,4	0,0	-0,1	1,6
A1NMC	18,1	706,1	49,4	49,1	117,7	35,9	8721,9	2,2	82,1	125,2	117,2	0,7	0,0	1,7	19,2
A2NMC	185,8	6288,9	15,2	51,7	312,9	1066,1	25534,1	178,4	1158,0	14,3	62,9	1,0	0,0	-0,1	2,8
A3NMC	111,2	4550,5	52,3	81,4	285,3	899,9	29408,8	144,5	1052,0	19,4	64,1	1,6	0,0	0,0	0,1
B1NMC	74,7	2978,8	29,0	38,6	125,2	1682,3	16193,9	68,3	145,3	14,7	29,5	0,9	-0,1	0,0	-0,7
B2NMC	132,0	4217,4	36,8	44,0	182,3	721,1	17531,4	80,7	412,1	5,5	38,5	0,6	-0,1	0,0	0,3
B3NMC	1700,8	6047,1	42,9	43,0	352,1	1862,3	29619,2	248,1	1242,3	3,4	89,9	0,5	0,0	0,0	0,1
C1NMC	75,3	7612,7	65,9	62,1	250,2	3339,2	19162,9	94,7	508,3	17,3	65,6	2,2	0,1	0,1	5,2
C2NMC	217,9	9424,3	67,9	60,3	357,7	3770,3	19900,1	387,0	1390,6	23,5	122,4	2,6	0,0	-0,1	4,1
C3NMC	477,1	8003,8	50,4	47,0	211,8	5327,2	21181,3	624,1	2178,0	9,8	103,3	1,5	0,0	0,1	3,7
E1NMC	51,7	1599,9	37,4	56,5	104,4	201,7	15592,0	15,8	121,7	3,3	10,9	0,3	0,0	-0,2	0,2
E2NMC	1209,0	8873,5	12,8	56,4	586,0	3334,0	30687,3	341,4	1907,1	25,9	122,0	0,6	-0,1	0,0	1,3

20 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
A1NM	11,1	158,1	-20,1	56	185,2	6,5	12600	0,4	5,0	-0,3	-10,9	0,0	0,1	0,0	-0,5
A2NM	264,2	2257,1	-38,2	60	482,1	685,8	29100	87,8	177,1	0,1	-1,0	7,9	0,3	0,0	-0,7
A3NM	22,3	788,0	-30,9	63	403,7	148,5	18100	14,7	43,8	1,3	4,4	13,0	0,1	-0,1	-0,6
B1NM	29,6	988,9	-19,1	66	263,5	442,6	9400	26,5	9,3	0,9	-3,8	7,0	0,2	-0,1	-0,4
B2NM	-5,9	1669,4	-26,8	66	327,9	193,8	11600	12,4	16,7	0,1	-14,7	-5,1	0,1	-0,2	-0,6
B3NM	5744,3	2444,9	-2,6	70	398,5	1242,3	18900	136,8	811,9	-0,7	-7,9	-0,3	-0,1	-0,2	-0,7
C1NM	40,2	3002,8	-2,4	78	252,8	1206,2	11500	38,4	50,5	137,9	-6,1	0,7	1,0	-0,2	-0,4
C2NM	122,4	3692,8	-11,2	57	206,4	2060,6	11100	209,4	239,8	47,6	9,1	18,0	1,0	-0,1	-0,6
C3NM	982,0	3659,4	5,4	64	327,6	2131,0	14200	206,1	821,0	4,4	3,4	13,3	0,6	-0,2	-0,4
E1NM	19,3	455,1	128,8	89	256,4	28,9	22300	2,1	18,1	2,4	-1,5	-5,7	0,2	-0,1	-0,1
E2NM	2345,1	2757,5	176,1	50	654,3	1029,9	32100	98,8	200,5	4,4	29,7	15,3	0,2	-0,1	-0,2
A1M	16,0	252,8	208,7	60	360,0	11,6	19400	0,7	41,2	236,5	37,2	24,6	0,1	-0,1	-0,1
A2M	39,9	2461,4	163,5	54	589,8	393,7	42000	64,9	226,3	2,7	18,0	5,2	0,4	-0,2	-0,2
A3M	26,9	1258,9	160,2	51	702,2	210,1	35400	30,0	138,3	4,0	13,6	3,2	0,5	-0,2	-0,2
B1M	9,0	1008,1	146,4	43	327,3	397,1	15000	17,8	20,5	3,1	3,5	-6,7	0,4	-0,2	0,8
B2M	6,6	538,4	135,1	36	353,6	156,3	15300	5,5	28,4	1,4	4,4	-5,3	0,2	-0,2	0,0
B3M	3602,6	1866,7	130,3	42	496,4	660,7	29200	96,6	701,6	2,0	38,7	30,6	0,1	-0,2	-0,2
C1M	24,1	4045,3	190,3	55	498,4	1412,5	27000	49,6	115,3	4,9	17,8	10,8	2,2	-0,1	-0,2
C2M	88,9	5648,8	276,8	58	347,9	2927,6	25000	340,8	507,4	11,4	76,2	55,6	1,7	-0,1	0,2
C3M	1563,9	7298,1	261,5	50	739,2	3200,0	43800	293,8	1717,2	8,2	115,0	97,8	1,1	-0,1	0,1
E1M	14,6	521,6	210,8	39	416,3	47,6	30500	3,5	33,6	1,9	33,6	16,6	0,1	-0,1	0,0
E2M	218,5	2157,5	161,6	35	865,5	623,9	51200	65,0	241,5	2,5	30,1	17,4	0,3	-0,1	-0,1
A1NMB	24,2	1094,5	194,5	49	1496,3	18,5	29900	1,4	95,9	1,1	18,4	14,9	1,0	-0,2	-0,2
A2NMB	370,8	12433,6	179,1	159,3	3210,8	943,9	90000	183,3	1119,9	27,2	105,4	2,5	0,2	0,5	9,9
A3NMB	142,3	5319,7	127,8	35	3857,5	539,3	73100	139,5	737,5	21,9	92,7	87,2	2,3	-0,1	38,0
B1NMB	74,5	5557,0	185,3	41	4710,0	1028,5	57500	58,3	97,0	12,4	30,2	31,2	3,6	-0,2	0,2
B2NMB	145,9	9105,6	197,3	110,6	4093,6	489,5	60100	66,1	301,6	20,2	61,5	3,3	0,2	0,4	9,9

20 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
B3NMB	5479,7	10564,0	139,8	25	2250,7	1819,7	80200	270,4	1580,7	5,8	103,4	101,4	1,8	-0,1	0,1
C1NMB	85,3	16577,4	405,9	157,5	5534,8	3037,8	82100	98,4	401,3	30,2	73,7	8,7	0,2	0,8	11,3
C2NMB	284,6	11259,0	218,6	47	3139,7	2709,3	59500	346,7	1150,7	13,7	94,6	87,5	4,5	-0,2	-0,2
C3NMB	1044,0	9223,9	150,8	47	4197,2	3650,3	51000	515,0	2061,9	20,4	103,3	106,7	3,6	-0,2	0,9
E1NMB	42,0	2852,2	156,1	45	2451,7	75,8	38300	9,0	97,5	3,3	12,2	9,7	1,0	-0,2	-0,2
E2NMB	3472,8	16540,9	132,3	60	4521,2	3265,9	146000	362,0	2228,9	26,0	138,5	140,6	2,3	-0,1	-0,2
A1NMC	36,7	2108,9	185,8	67	1083,8	65,4	55900	4,1	230,1	2,8	13,8	8,9	1,5	-0,2	0,2
A2NMC	415,2	13300,8	137,6	78	2024,1	1580,9	131000	289,4	1987,9	24,8	134,6	132,5	2,7	-0,1	-0,1
A3NMC	421,6	19510,4	282,4	54,9	5059,1	3421,7	327883	769,3	4156,4	80,5	322,6	341,0	5,9	0,8	0,6
B1NMC	38,2	2820,1	80,5	55,3	475,9	1004,6	72400	46,0	87,4	15,3	31,4	1,1	0,1	0,2	1,9
B2NMC	255,0	12159,8	239,1	189,4	1847,3	1316,6	101000	219,8	924,8	34,8	112,9	2,4	0,3	0,6	9,9
B3NMC	5127,6	14354,2	220,1	159,2	2078,1	2461,4	117000	398,8	2458,5	23,8	173,7	1,4	0,2	0,4	7,8
C1NMC	105,1	17082,3	338,3	179,7	1437,7	5220,6	83100	156,7	894,4	42,0	111,3	6,7	0,2	0,5	13,8
C2NMC	329,7	16526,8	299,9	187,0	1046,6	4613,9	59100	457,6	2068,2	46,9	179,1	5,7	0,2	0,4	10,8
C3NMC	996,5	13418,4	191,9	163,2	998,1	6165,7	63300	701,2	3249,2	30,8	155,5	3,4	0,2	0,4	10,4
E1NMC	56,3	4460,7	226,5	204,3	896,7	289,1	73300	24,0	215,0	23,6	43,9	0,7	0,2	0,4	7,9
E2NMC	3356,1	18052,6	165,0	187,1	2260,0	4178,3	114000	482,2	2934,2	49,7	199,0	1,5	0,2	0,4	9,8

45 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
A1NM	72,0	278,1	1490,4	264,5	367,4	31,6	17100	0,9	39,0	19,9	204,0	1,7	3,5	3,0	6,4
A2NM	397,7	3745,7	-72,5	42,5	878,5	910,5	51200	113,2	287,7	4,6	7,6	0,8	0,2	-0,7	-7,4
A3NM	58,9	1298,8	127,9	141,2	618,2	172,9	26200	18,7	64,4	20,2	37,7	0,5	0,1	0,4	2,8
B1NM	58,9	1385,1	-23,9	98,2	395,2	545,8	21000	32,6	13,5	9,5	27,5	1,0	0,3	-0,2	-2,6
B2NM	-29,7	-43,2	-227,4	-232,7	-22,4	-1,1	55200	-0,2	-7,1	-18,4	-44,3	-0,5	-0,2	-0,9	-11,6
B3NM	6164,4	3091,2	109,6	47,4	478,8	1217,7	43400	132,9	862,5	7,6	39,7	0,6	0,2	0,0	-2,5
C1NM	62,1	3655,1	139,2	126,4	333,8	1314,9	46000	38,9	63,8	141,1	39,7	2,0	0,2	0,2	4,5
C2NM	194,9	5894,1	310,5	113,9	372,6	2989,5	20000	299,7	385,0	73,0	82,6	2,1	0,1	0,0	-1,9
C3NM	1106,0	4747,1	234,9	47,2	479,2	2671,6	21800	244,4	1037,2	8,6	68,7	1,1	0,0	-0,1	-4,3
E1NM	19,4	607,9	187,5	33,3	377,6	39,5	32400	2,7	25,4	2,2	20,1	-0,1	0,0	-0,2	1,9
E2NM	2868,2	3621,3	148,7	23,8	908,7	1257,1	44900	112,6	263,1	5,0	31,5	0,1	0,0	-0,2	-1,2
A1M	30,5	399,0	188,9	39,0	608,2	17,3	31100	0,9	74,1	2,3	28,9	0,1	0,0	-0,1	-5,6
A2M	55,1	3755,0	149,0	32,6	1106,1	495,1	76200	88,3	431,8	3,6	38,1	0,5	0,0	-0,1	5,0
A3M	47,2	2068,2	149,8	26,1	1265,8	342,3	66100	58,3	310,7	3,9	45,0	0,6	0,0	0,0	0,1
B1M	19,0	1344,4	141,1	12,7	562,1	499,6	25200	23,5	35,1	2,8	14,4	0,6	0,0	0,1	2,1
B2M	48,9	768,7	126,0	14,9	615,8	202,0	26600	7,5	52,4	4,1	16,5	0,3	0,0	-0,1	3,3
B3M	4275,5	2737,5	101,3	103,5	840,4	800,0	87500	120,2	922,7	9,4	43,6	0,4	0,0	0,0	8,9
C1M	66,2	5538,0	250,0	51,7	863,6	1842,9	46700	61,8	194,1	6,3	41,1	2,8	0,0	-0,2	1,7
C2M	133,4	7914,5	216,5	48,2	671,5	3872,0	42200	412,0	778,1	12,8	93,7	2,1	0,0	-0,1	4,8
C3M	1908,9	10084,4	225,1	47,2	1552,1	4088,3	81500	352,4	2435,6	8,2	131,0	1,5	0,0	-0,1	4,8
E1M	20,1	880,6	289,0	-1,0	743,8	73,4	53900	5,0	54,6	1,6	45,8	-0,1	0,0	0,1	2,6
E2M	263,3	3315,8	76,5	150,2	1473,0	908,5	91234	96,3	409,7	13,4	65,4	1,0	0,3	0,2	10,6
A1NMB	33,0	1375,7	451,1	111,7	1818,0	30,1	43300	2,2	149,1	3,5	28,5	0,9	0,0	0,2	1,7

45 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
A2NMB	450,6	12639,7	157,4	250,1	4077,0	1358,5	149456	244,3	1633,5	25,6	103,7	3,6	0,5	0,2	8,0
A3NMB	183,8	7016,3	345,5	131,2	4615,1	983,1	125000	221,8	1151,6	16,9	103,8	2,3	0,0	-0,3	3,2
B1NMB	109,7	8612,6	424,8	164,5	6677,3	2261,7	113000	110,1	155,0	22,7	65,9	5,2	0,0	-0,1	4,1
B2NMB	210,9	10469,9	217,4	243,2	5259,3	863,2	113918	110,7	513,2	18,2	78,2	5,0	0,4	0,2	9,5
B3NMB	7487,1	17293,7	226,2	187,5	3075,5	2438,0	130000	366,5	2238,2	24,6	171,8	2,6	0,2	0,5	12,0
C1NMB	115,6	16841,8	577,1	143,3	6436,0	4523,4	127000	135,4	565,9	18,5	82,3	9,0	0,0	-0,1	3,4
C2NMB	341,6	13607,8	409,0	144,3	3945,2	3736,4	104000	423,4	1771,5	17,6	123,1	6,2	0,0	-0,2	1,3
C3NMB	1270,6	11430,3	226,4	220,4	5575,1	5072,6	96925	658,8	2821,7	17,6	110,1	5,7	0,1	0,3	9,0
E1NMB	109,7	9428,3	386,8	317,1	5596,1	226,3	120336	24,7	267,9	38,0	63,9	2,3	0,5	0,7	18,5
E2NMB	4119,6	19777,6	126,2	269,9	6392,9	5082,5	253412	537,1	3610,6	41,8	188,6	3,8	0,7	0,2	10,7
A1NMC	54,1	2694,5	261,8	267,0	1968,1	102,6	89251	6,9	327,5	11,2	22,7	2,0	0,1	0,1	8,2
A2NMC	439,7	13443,4	161,9	179,9	2913,2	1789,6	165000	323,6	2245,9	21,1	113,4	2,4	0,0	-0,3	11,3
A3NMC	227,6	11204,6	190,1	136,4	4202,4	2169,1	238000	537,0	2749,4	30,6	166,2	2,8	0,0	-0,3	-1,0
B1NMC	112,5	9563,3	227,6	199,6	2230,1	3064,2	109000	143,1	277,5	43,9	95,0	3,1	0,2	0,3	5,5
B2NMC	235,6	9551,0	140,7	102,1	2470,8	1286,3	124000	207,6	900,8	9,6	69,9	2,1	0,0	-0,3	0,6
B3NMC	7764,2	15753,0	175,5	241,0	3524,9	3451,4	195322	519,9	3496,9	17,9	183,8	2,0	0,3	0,0	6,0
C1NMC	135,2	18342,8	399,8	284,5	2698,3	7331,3	143076	209,1	1215,8	39,7	127,8	9,3	0,3	0,1	12,9
C2NMC	501,6	19085,5	404,1	281,2	2025,4	7051,4	108000	658,8	3116,0	46,1	224,4	9,3	0,1	-0,2	6,7
C3NMC	1195,7	11744,9	145,6	126,6	1559,1	6849,7	86700	763,3	3732,1	15,1	142,0	3,9	0,0	-0,3	2,4
E1NMC	59,2	4439,7	178,5	157,6	1453,3	389,7	103000	29,8	281,1	8,2	18,7	0,6	-0,1	-0,3	0,6
E2NMC	5351,4	22461,6	123,7	247,2	4550,9	6674,4	224000	755,8	4590,3	48,7	245,6	2,4	0,1	0,0	5,9

80 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
A1NM	17,1	406,6	219,6	77,1	613,4	10,3	35700	0,5	19,7	-4,8	20,8	0,3	0,2	-0,3	-6,6
A2NM	416,1	5651,4	52,0	-57,0	1574,6	947,8	87768	113,5	423,2	12,2	55,1	1,1	0,7	0,1	0,8
A3NM	65,4	2285,6	52,0	-53,7	1301,8	290,8	53611	34,0	128,0	11,6	54,5	0,8	0,4	0,1	-0,2
B1NM	54,7	1842,7	122,2	94,5	607,6	626,2	20500	36,1	15,6	-3,6	38,1	0,9	0,1	-0,2	-4,7
B2NM	8,2	3442,4	122,3	92,9	835,5	271,7	31400	18,8	43,3	-5,1	15,9	0,7	0,1	-0,2	5,3
B3NM	9701,4	6309,1	146,9	96,9	911,3	1564,8	47000	150,3	1054,9	-5,4	51,0	0,3	0,1	-0,2	-6,1
C1NM	55,8	6166,8	207,9	106,3	678,2	1919,8	32800	50,7	99,5	119,9	39,4	2,9	0,1	-0,1	-0,6
C2NM	167,3	6555,8	198,1	118,4	529,3	2689,1	27200	255,7	412,4	40,0	42,3	2,2	0,1	-0,3	-3,4
C3NM	1222,0	6274,3	160,6	113,2	842,0	3053,1	36100	271,4	1171,8	-2,4	45,2	1,7	0,1	-0,3	-4,5
E1NM	6,6	1401,1	189,8	132,5	937,2	88,6	64000	5,9	49,0	-5,7	8,7	0,1	0,1	-0,3	2,4
E2NM	3661,6	6947,9	106,9	108,0	1764,3	1873,2	83600	154,3	481,8	-2,5	48,3	0,4	0,1	-0,3	-0,8
A1M	10,6	896,0	214,1	145,1	1425,6	27,8	68800	1,6	150,9	-6,1	12,1	0,4	0,1	-0,2	-5,7
A2M	70,1	7401,0	136,3	135,1	2805,4	748,5	172000	152,4	964,4	-2,5	53,7	1,4	0,2	-0,3	5,8
A3M	51,5	4672,9	119,5	120,8	3044,9	634,9	147000	124,0	686,6	-2,8	41,6	1,4	0,1	-0,3	0,5
B1M	17,8	3740,7	175,6	89,2	1884,0	1047,2	75600	51,4	105,1	2,3	50,9	2,0	0,2	0,0	6,9
B2M	4,6	1533,5	128,2	108,5	1530,6	302,1	58900	14,5	107,4	-5,9	10,2	0,9	0,1	-0,2	3,7
B3M	5289,2	5725,6	79,5	-23,9	2125,6	1110,2	115139	180,4	1342,7	8,1	52,0	1,0	0,4	0,3	11,1
C1M	37,9	10227,0	322,7	151,6	2061,8	2866,5	99200	90,2	342,3	-2,1	38,0	5,5	0,2	-0,2	2,1
C2M	177,3	12959,2	262,7	128,4	1317,8	5341,4	74200	537,4	1140,2	8,2	114,7	3,8	0,1	-0,2	6,1

80 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
C3M	2670,3	16097,5	281,7	151,7	3598,5	5375,2	141000	443,0	3444,6	2,9	170,3	2,8	0,2	-0,1	5,8
E1M	20,3	2219,6	196,7	161,6	1934,7	162,4	124000	10,7	112,0	-6,0	57,3	0,3	0,1	-0,2	3,5
E2M	324,8	6927,9	94,7	129,2	3410,8	1482,1	171000	181,6	865,0	-2,9	61,7	0,9	0,2	-0,4	4,5
A1NMB	25,6	2947,9	266,4	89,7	3144,7	52,6	89700	3,5	277,4	-5,7	16,5	2,1	0,1	-0,3	2,1
A2NMB	496,7	22427,1	116,9	107,2	6335,8	1915,7	252000	339,9	2290,6	9,6	134,8	4,0	0,2	-0,3	1,6
A3NMB	238,1	15477,5	143,1	69,5	7888,2	2085,4	266000	435,1	2109,7	15,4	151,0	4,5	0,2	-0,3	4,8
B1NMB	102,7	14872,7	233,4	60,8	8749,1	3557,9	186000	149,5	220,4	15,4	59,4	6,7	0,2	-0,4	3,2
B2NMB	243,2	18603,2	201,8	72,2	7337,0	1192,4	199000	187,5	908,9	0,5	78,7	5,7	0,1	-0,4	3,4
B3NMB	11028,0	21102,6	129,5	57,9	4748,9	3132,8	200000	426,9	2704,3	-1,4	158,7	3,3	0,1	-0,3	2,6
C1NMB	118,2	33220,1	599,3	101,0	10329,5	7391,4	249000	199,6	972,7	14,9	98,3	14,1	0,3	-0,3	4,7
C2NMB	401,4	25534,3	388,2	119,4	7108,6	5299,1	240000	484,8	3037,2	15,3	199,6	9,2	0,2	-0,4	1,6
C3NMB	1380,0	18521,9	175,5	83,1	8226,0	6015,1	184000	667,2	3658,1	2,4	124,3	6,8	0,1	-0,3	4,5
E1NMB	65,9	8826,0	212,1	-4,5	4503,1	255,2	127132	25,2	261,5	12,4	52,4	1,8	0,5	0,2	5,8
E2NMB	4468,7	31641,1	86,5	126,3	9158,2	6266,7	353000	651,9	4286,3	24,9	227,9	3,3	0,3	-0,3	4,0
A1NMC	39,8	4485,5	230,3	135,9	3401,8	103,1	133000	5,9	366,1	-6,2	24,3	2,3	0,1	-0,4	3,9
A2NMC	483,6	23391,9	71,2	130,9	5735,2	2225,8	280000	374,3	2612,2	12,5	124,7	3,6	0,2	-0,4	12,4
A3NMC	266,2	19312,0	139,2	104,4	7717,8	2918,8	347000	651,2	3206,2	23,0	200,7	4,2	0,3	-0,5	-0,5
B1NMC	116,1	12432,5	115,1	60,3	4601,0	3963,3	163000	161,8	313,0	18,7	72,5	4,2	0,1	-0,6	-2,7
B2NMC	261,7	16680,5	113,2	72,0	4911,5	1345,1	191000	228,2	1004,2	1,4	83,1	3,4	0,1	-0,5	1,3
B3NMC	10812,3	22445,7	81,6	41,3	4806,0	3315,0	225000	459,9	2988,5	-2,2	173,8	1,8	0,1	-0,5	1,4
C1NMC	123,3	27967,6	400,2	83,5	4860,0	7628,0	195000	201,8	1165,3	16,8	107,9	11,4	0,2	-0,4	7,5
C2NMC	439,6	23987,9	348,8	123,5	3698,8	5924,5	172000	492,9	2823,2	21,7	201,0	8,3	0,1	-0,5	2,7
C3NMC	1407,4	18019,1	105,4	75,3	3311,1	7557,4	133000	710,6	3899,5	6,2	167,6	5,1	0,1	-0,3	3,7
E1NMC	54,7	8098,5	171,5	128,4	2962,9	462,5	165000	34,0	333,7	0,2	34,3	0,7	0,1	-0,5	1,2
E2NMC	4565,4	28986,0	33,3	103,1	6541,1	6278,2	278000	633,3	4081,9	25,4	212,9	2,1	0,2	-0,5	3,1

165 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
A1NM	26,0	976,6	329,9	144,4	1370,7	20,6	61500	1,0	60,2	-5,6	24,5	0,7	0,2	-0,3	-8,6
A2NM	385,4	10796,3	118,9	128,1	3330,5	1256,8	150000	189,8	838,8	0,1	54,6	1,6	0,2	-0,4	-7,0
A3NM	74,4	5278,8	103,0	85,0	2965,3	589,6	101000	102,4	392,0	1,0	59,7	1,5	0,2	-0,3	-7,9
B1NM	63,1	3531,6	122,7	63,5	1165,0	875,9	35100	54,9	27,1	-2,5	50,0	1,8	0,1	-0,3	-5,6
B2NM	23,3	6221,3	145,4	89,3	1533,0	363,0	50800	32,0	101,6	-5,1	28,1	1,6	0,1	0,0	7,8
B3NM	11993,6	10893,9	127,1	85,1	1500,7	1900,4	65900	197,5	1183,5	-5,3	58,8	0,7	0,1	0,3	-7,9
C1NM	65,9	10407,1	296,5	93,7	1316,1	2826,0	54600	73,9	160,4	128,1	30,5	5,4	0,1	-0,3	-0,7
C2NM	189,8	10224,6	265,7	105,7	1014,0	3179,7	50100	312,3	662,9	42,9	55,1	3,6	0,1	-0,4	-4,2
C3NM	1202,8	9852,1	182,6	100,8	1683,7	3957,1	65100	380,7	1569,3	-1,5	55,2	2,8	0,1	-0,3	-5,5
E1NM	14,1	3608,1	250,3	151,9	2286,3	181,3	102000	14,2	123,2	-5,8	8,3	0,3	0,2	-0,4	2,7
E2NM	3466,4	12683,5	94,4	119,3	3515,8	2793,8	127000	255,2	943,3	2,2	64,6	0,9	0,2	-0,3	0,5
A1M	29,9	1721,9	304,3	191,7	3182,6	45,2	110000	3,1	242,0	-6,0	13,0	1,0	0,2	-0,2	-7,2
A2M	108,3	12673,0	171,3	159,6	4859,6	960,2	241000	232,7	1339,6	-0,6	77,3	2,6	0,3	-0,3	8,2
A3M	86,0	8241,7	144,7	104,6	5038,9	888,9	202000	202,6	944,4	0,1	76,7	2,4	0,2	-0,3	0,2
B1M	18,6	4885,0	176,1	76,7	3461,1	1039,1	92600	59,9	142,6	-2,5	14,9	2,6	0,1	-0,3	3,0

165 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
B2M	23,2	3321,1	201,2	103,7	4037,2	405,2	106000	31,5	213,9	-6,2	17,1	2,0	0,1	-0,2	4,0
B3M	5364,4	9624,6	134,5	92,4	3720,5	1261,4	160000	279,3	1736,5	-5,6	82,6	1,6	0,2	-0,3	6,9
C1M	53,4	16049,7	520,2	106,3	4470,2	4079,9	147000	137,8	503,0	1,1	63,3	9,5	0,2	-0,2	3,0
C2M	186,3	15786,9	346,6	100,1	1654,1	5533,4	82800	578,2	1216,9	6,5	119,9	5,3	0,1	0,1	5,9
C3M	2379,4	18485,5	350,8	97,6	4763,9	5204,5	148000	453,7	3320,2	3,3	166,9	4,3	0,2	-0,3	5,3
E1M	25,8	4449,2	306,5	165,6	3936,8	252,0	176000	18,1	169,9	-6,2	17,4	0,6	0,2	-0,3	3,8
E2M	326,4	10835,7	121,2	117,3	5315,6	2225,7	213000	262,7	1156,4	-1,8	90,6	1,8	0,2	-0,4	4,5
A1NMB	32,2	5309,5	408,9	116,2	4514,7	81,4	122000	6,6	357,1	-5,1	24,8	3,1	0,2	0,1	3,2
A2NMB	518,3	28429,6	197,9	160,5	8669,9	2411,9	307000	462,2	2705,4	15,0	154,1	5,5	0,3	-0,1	1,8
A3NMB	264,6	22499,6	266,1	116,0	11032,0	2999,5	348000	719,4	2896,3	26,4	220,3	6,3	0,4	-0,1	6,0
B1NMB	112,6	20200,5	378,3	95,5	11937,7	4477,4	233000	205,3	351,9	22,4	91,2	8,8	0,3	-0,2	3,6
B2NMB	257,6	25952,9	366,9	115,9	10226,3	1904,4	253000	295,6	1219,4	3,8	111,7	7,5	0,3	-0,1	4,0
B3NMB	14243,7	27227,8	207,2	75,7	6285,4	3536,8	224000	526,9	2921,6	-0,8	204,8	4,1	0,2	-0,2	2,5
C1NMB	130,9	43502,6	865,7	150,8	13653,4	8404,8	302000	258,3	1358,1	20,8	145,0	17,0	0,4	0,2	5,8
C2NMB	424,9	34834,9	670,0	174,3	10020,6	6276,6	302000	564,4	3455,1	25,0	241,6	11,3	0,3	0,0	2,1
C3NMB	1414,7	26143,7	355,6	123,6	11936,2	7002,8	255000	762,3	4321,2	5,9	169,0	8,9	0,3	-0,1	6,2
E1NMB	58,5	16009,7	392,6	162,1	7140,0	455,9	187000	50,1	456,4	2,1	47,4	2,8	0,1	-0,3	-0,2
E2NMB	4124,0	37585,4	183,6	160,3	11361,0	7106,3	382000	826,5	4563,2	29,9	278,3	4,5	0,4	-0,2	4,4
A1NMC	41,3	6432,6	452,8	187,5	5441,1	123,7	224000	8,6	455,0	-5,3	23,2	3,7	0,2	-0,1	6,2
A2NMC	486,7	30560,6	199,0	196,1	8812,4	2587,1	416000	488,7	2935,6	15,3	163,1	5,1	0,3	-0,3	14,3
A3NMC	278,6	22852,6	256,7	128,4	10068,7	3188,1	435000	753,1	3123,9	25,7	224,1	5,0	0,3	-0,3	0,9
B1NMC	136,3	16746,4	282,2	87,0	7209,0	4467,1	243000	195,1	341,9	22,2	90,1	6,5	0,2	-0,4	-4,3
B2NMC	264,7	22454,3	284,9	103,6	7385,5	1808,7	285000	277,7	1132,3	2,0	101,6	4,7	0,2	-0,4	2,4
B3NMC	13536,1	27773,6	204,3	85,6	6361,9	3571,6	296000	535,9	3020,2	-1,5	203,1	2,4	0,2	-0,4	0,4
C1NMC	132,7	36559,4	715,5	134,6	7738,0	8427,9	292000	244,7	1239,8	21,6	133,0	14,7	0,2	-0,3	9,5
C2NMC	459,8	32640,7	688,8	177,1	7007,2	6397,2	329000	553,3	3215,7	24,0	218,9	11,1	0,3	-0,3	2,6
C3NMC	1426,8	23249,7	293,2	109,3	6524,4	7509,1	261000	755,3	4068,2	5,9	186,8	6,9	0,2	-0,4	3,6
E1NMC	63,0	11632,9	352,4	174,5	4818,3	527,3	251000	45,2	397,6	1,0	34,5	1,1	0,1	-0,5	1,7
E2NMC	4165,1	36240,5	146,5	135,7	9683,9	7028,5	428000	788,9	4390,2	27,8	260,6	2,9	0,3	-0,4	3,7

330 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
A1NM	26	2133	447	167	2786	51	101000	3	178	3	16	1	0	-1	-14
A2NM	455	14726	148	155	4887	1621	222000	291	1677	12	77	2	0	-1	-11
A3NM	109	8147	134	86	4531	1166	163000	210	1003	14	75	2	0	-1	-13
B1NM	69	5032	174	60	2350	1532	56800	82	62	8	42	2	0	-1	-9
B2NM	35	8746	196	104	2971	637	80600	53	257	4	27	2	0	-1	11
B3NM	13073	14037	148	87	2621	2131	99000	270	1842	3	89	1	0	-1	-13
C1NM	74	14227	431	109	2689	3645	90400	108	342	155	36	7	0	-1	-3
C2NM	226	13234	397	125	2027	3612	83000	401	1264	60	71	5	0	-1	-8
C3NM	1673	14872	303	121	4147	5675	143000	652	3357	15	95	5	0	-1	-8
E1NM	12	5601	364	201	3594	364	157000	24	276	4	14	0	0	0	1
E2NM	3662	15695	87	105	4523	3344	173000	368	1833	14	91	1	0	-1	-2

330 Heures	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Mo	Pb
Echant	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
A1M	34	2652	399	240	4318	80	154000	5	407	2	12	1	0	-1	-10
A2M	141	15470	216	197	6130	1461	314000	315	2176	11	89	3	0	-1	11
A3M	115	10600	199	144	6506	1453	270000	290	1573	11	86	3	0	-1	-2
B1M	18	6223	262	94	4999	1697	139000	84	251	8	17	3	0	-1	3
B2M	24	4462	287	118	6056	638	160000	47	382	2	16	3	0	-1	3
B3M	5573	12221	178	107	4822	1803	216000	380	2671	3	103	2	0	-1	7
C1M	45	19686	721	138	6050	4926	202000	183	790	12	61	12	0	-1	3
C2M	232	18203	470	116	2748	5888	121000	716	1991	17	130	7	0	-1	6
C3M	2673	21099	501	137	6141	5518	201000	551	4950	12	192	6	0	-1	7
E1M	27	5872	429	226	5279	449	226000	26	297	2	8	1	0	-1	5
E2M	383	13222	151	140	6756	2649	301000	366	1924	8	114	2	0	-1	4
A1NMB	29	6228	529	164	5750	132	165000	9	554	3	19	4	0	-1	1
A2NMB	591	30569	232	212	10236	2660	381000	583	4078	27	202	6	0	0	0
A3NMB	304	24271	306	146	12491	3295	417000	908	4331	40	274	7	0	0	6
B1NMB	120	21600	452	119	14185	4815	292000	250	557	36	107	9	0	0	3
B2NMB	277	27995	426	141	12036	2119	308000	365	1807	13	142	8	0	-1	2
B3NMB	15742	28752	219	78	7270	3784	265000	642	4222	8	240	5	0	-1	0
C1NMB	112	40241	1065	174	13983	7626	367000	314	2133	36	189	20	1	0	3
C2NMB	407	33203	900	210	10272	6002	346000	661	4947	42	281	13	1	0	-1
C3NMB	1435	26578	528	161	13471	7009	325000	896	6453	18	212	11	0	0	3
E1NMB	48	18076	571	211	8493	733	261000	70	775	14	57	3	0	-1	-5
E2NMB	4118	35694	254	176	11831	6931	429000	996	6547	45	322	5	0	0	1
A1NMC	26	7219	625	233	6698	182	278000	11	715	4	26	4	0	-1	4
A2NMC	502	31217	290	253	10315	2665	499000	609	4380	27	192	5	0	-1	14
A3NMC	292	23416	343	173	11416	3268	499000	926	4539	40	269	6	0	-1	-4
B1NMC	133	18507	411	124	9202	4607	309000	240	527	36	105	7	0	-1	-9
B2NMC	265	24940	412	151	9235	1909	350000	346	1722	12	141	6	0	-1	-2
B3NMC	13840	28212	251	88	7148	3616	343000	633	4238	7	219	3	0	-1	-2
C1NMC	136	40830	958	211	10081	8679	372000	305	1926	34	159	17	0	-1	7
C2NMC	494	35612	925	258	9236	6605	417000	660	4827	39	277	13	0	-1	0
C3NMC	1537	25720	436	187	9525	7558	361000	885	6118	16	211	8	0	-1	4
E1NMC	60	14570	498	269	6539	800	320000	62	668	12	47	1	0	-1	-2
E2NMC	4286	36925	200	197	11386	7105	498000	966	6353	41	304	3	0	-1	2

Table des Matières

SOMMAIRE **7**

INTRODUCTION GENERALE **9**

1. CONTEXTE GENERAL 11
2. CONTEXTE GEOLOGIQUE : MISE EN PLACE DES PERIDOTITES 13
3. ALTERATION DES PERIDOTITES ET MOBILITE DES METAUX 13
4. STRATEGIES D'ADAPTATION DES ORGANISMES BIOLOGIQUES AUX SOLS LATERITIQUES 18
5. PROBLEMATIQUE 21

CHAPITRE 1 : SITE D'ETUDE **23**

1. GEOLOGIE ET MORPHOLOGIE 25
2. FORMATIONS SUPERFICIELLES ET GEOCHIMIE 27
3. SITUATION CLIMATIQUE 27
4. VEGETATION DU MASSIF DU KONIAMBO 29
5. PHYTOSOCIOLOGIE DE LA TOPOSÉQUENCE 34

CHAPITRE 2 : GEOCHEMICAL FINGERPRINTING AND ELEMENT MOBILITY IN A LATERITIC WEATHERING MANTLE : THE NEW CALEDONIAN KONIAMBO ULTRAMAFIC MASSIF **41**

ABSTRACT 44
1. INTRODUCTION 45
2. STUDY SITE 47
3. MATERIALS AND METHODS 48
3.1 Borehole data *48*
3.2 Pit data and soil analysis *51*
3.3 Statistical Analysis *52*
4. RESULTS 52
4.1 Lithological classification of the samples and spatial distribution *52*
4.1.1 Boreholes 52
4.1.2 Soil Pits 53
4.2 Geochemical classification of the borehole samples *54*
4.3 Correlation between borehole and pit samples *57*
4.4 Petrological patterns of geochemical facies *58*
4.5 Chemical extractions in the surface pit samples *58*
5. DISCUSSION 61
5.1 Geochemical differentiation patterns *61*
5.2 Metal Mobility in the surface horizons *61*
6. CONCLUSION AND PERSPECTIVES 65
ACKNOWLEDGEMENTS 66
TRANSITION 67

CHAPITRE 3 : HEATING IRON OXIDE RICH SOILS INCREASES THE DISSOLUTION RATE OF METALS **69**

1. INTRODUCTION 72
2. MATERIALS AND METHODS 73
3. RESULTS AND DISCUSSION 75
3.1 Mineralogical and geochemical properties of iron oxides *75*
3.2 Heating of Samples *80*
3.3 Dissolution Studies *82*
3.3.1 Kinetics of iron dissolution 82
3.3.2 Incorporation of metals within the iron oxides 87
4. CONCLUSIONS 89
TRANSITION 92

CHAPITRE 4 : SPECIATION DES METAUX DANS LES PLANTES HYPERACCUMULATRICES DE NICKEL **95**

1. NICKEL SPECIATION IN *SEBERTIA ACUMINATA*, A PLANT GROWING ON A LATERITIC SOIL OF NEW CALEDONIA 97

Abstract *98*
Résumé *98*
Version française abrégée *98*
1. Introduction *98*
2. Site d'étude et méthodes analytiques *99*
3. Résultats *101*
3.1 Le nickel dans le sol 101
3.2 Le nickel dans *Sebertia acuminata* 101
4. Discussion *102*
5. Conclusion *103*
Full Text *103*
1. Introduction *103*
2. Study Site and field sampling *104*
3. Analytical method *105*
3.1 Soil Analysis 105
3.2 Plant Analysis 105
4. Results *106*
4.1 Nickel in the soil 106
4.2 Nickel in Sebertia acuminata 106
5. Discussion *107*
6. Conclusions, Perspectives *108*
2. SPECIATION DU NICKEL DANS LES HYPERACCUMULATRICES *PHYLLANTHUS FAVIERI* ET *GEISSOIS PRUINOSA* 109
2.1 Résultats *109*
2.2 Discussion *111*
2.3 Conclusion et Perspectives *116*
TRANSITION 118

CHAPITRE 5 : OCCURRENCE OF MYCORRHIZAL SYMBIOSES IN THE METAL RICH ULTRAMAFIC SOILS OF THE KONIAMBO MASSIF, NEW CALEDONIA 119

1. INTRODUCTION 122
2. MATERIALS AND METHODS 123
2.1 Study Site *123*
2.2 Roots *125*
2.3 Soils *127*
3. RESULTS 128
3.1 Mycorrhizal status of the studied plants *128*
3.2 Biogeochemistry of the studied soils *132*
4. DISCUSSION 134
5. CONCLUSION 138

CHAPITRE 6: ECTOTROPHIC MYCORRHIZAL ASSOCIATIONS DOMINATE NATURAL ULTRAMAFIC ECOSYSTEMS OF NEW CALEDONIA 139

1. INTRODUCTION 142
2. MATERIALS AND METHODS 143
2.1 Study Site *143*
2.2 Sampling *145*
2.3 DNA extraction, amplification and sequencing of the fungal nuclear ribosomal region (ITS) *146*
2.4 Sequencing and phylogeny *147*
3. RESULTS 147
3.1 Vegetation distribution along the topographic gradient *147*
3.2 Ectomycorrhizal tree species *149*
3.3 Fungal diversity *150*
3.4 Phylogenetic grouping *151*
4. DISCUSSION 151
4.1 Floristic diversity, dominance and symbioses *151*
4.2 Biogeography and coevolution *156*

CONCLUSIONS GENERALES 159

1. SYNTHESE 161
1.1 Géochimie et disponibilité des métaux *161*
1.2 Minéraux et métaux associés des horizons de surface *162*

1.3 Relation métaux - plantes, stratégies d'adaptation *163*
1.3.1 Spéciation du nickel dans les feuilles d'hyperaccumulatrice 163
1.3.2 Étude de la Mycorhization 164
2. APPLICATIONS 165
2.1 Gestion des sols *165*
2.2 Phytoremédiation *166*
2.3 Traitement du minerai *166*
3. PERSPECTIVES 166
BIBLIOGRAPHIE 169
ANNEXES 185

Résumé

L'archipel de la Nouvelle-Calédonie réunit les caractéristiques de géologie et biodiversité végétale idéale pour étudier les transferts de métaux entre les manteaux d'altération latéritique métallifères typiques de la zone intertropicale et la végétation via les sols. En environnement minier, l'étude des relations entre ces différentes entités, notamment les transferts de métaux entre les sols et les plantes est primordiale pour la connaissance du fonctionnement de ces écosystèmes diversifiés et sensibles, ainsi que pour améliorer les techniques de restauration écologique liée à l'exploitation minière

À l'échelle du paysage, la mobilité du nickel et des métaux associés entre les manteaux d'altération et les sols sus-jacents est contrôlée par la présence d'horizons riches en minéraux primaires possédant des fractions en métaux facilement mobilisables et proches de la surface comme la saprolite grossière Les métaux sont recyclés par les plantes de ces horizons vers la litière des sols. D'un point de vue minéralogique, ces sols sont constitués majoritairement de goethite. Le chauffage de la goethite (simulation des feux de brousse), qui contient des métaux substitués au fer, entraîne la formation d'hématite et de maghémite et une redistribution des métaux en surface de ces minéraux néoformés.

La végétation endémique inféodée à ces sols métallifères a développé des stratégies d'adaptation par une hyperaccumulation des métaux stockés dans les vacuoles des cellules foliaires, c'est le cas pour le nickel chez *Phyllanthus favieri*, *Geissois pruinosa* et *Sebertia acuminata* sous forme de complexes organométalliques de type carboxylate. L'autre stratégie d'adaptation vient des champignons mycorhiziens. En effet toutes les plantes étudiées sont endo et ou ectomycorhiziennes. Les champignons ectomycorhiziens sont dominés par le genre *Cortinarius* généralement caractéristique des zones tempérées. La présence de ces symbiontes est une découverte majeure dans les itinéraires de restauration écologique des sites miniers et une inoculation est impérative pour garantir une meilleure revégétalisation post exploitation minière.

Mots-clés : Nouvelle-Calédonie, biogéochimie, manteau d'altération latéritique, mobilité des métaux, stratégies d'adaptation, endémismes, champignons endomycorhiziens, champignons ectomycorhiziens.

Abstract

The archipelago of New Caledonia presents the ideal geological and biological characteristics to study metal tranfers between lateritic metalliferous weathering mantles of the inter tropical belt, and vegetation via the topsoil, in a setting of a great biodiversity. The study of the interactions between these different compartments, in a mining environment, especially the metal transfer between the topsoil and the plants is fundamental in order to acquire greater knowledge of these endemic and fragile ecosystems and to improve the process of ecological restoration of old mining sites.

At the landscape scale, mobility of nickel and associated metals between the regolith and the topsoil is controlled by the subsurface presence of mineral horizons (e.g. coarse saprolite) containing a fraction of easily mobile metals. These metals with high solubility are recycled by the vegetation and released in the organic litter of the topsoil. In these soils the main mineral constituents are iron oxy-hydroxides. Heating of goethite, which contains metals substituted to iron, results in the formation of hematite and maghemite and a migration of the metals close to the surface of these newly formed phases.

The endemic vegetation, specific to these metalliferous soils, has developed various adaptation strategies, one of which is metal hyperaccumulation. The metals seem to be stored in the vacuoles of the leaf cells; this was shown for nickel in *Phyllanthus favieri*, *Geissois pruinosa* and *Sebertia acuminata*, which probably forms carboxylic organometallic complexes. The other adaptation strategy seems to come from the mycorrhizal fungi. Indeed all studied plants are endo and/or ectomycorrhizal. Ectomycorrhizal fungi are dominated by the genus *Cortinarius* generally found in temperate climates. The presence of these symbionts presents a major discovery for ecological restoration processes and inoculation of these endemic fungi seems a necessity to guarantee a better post-mining revegetation.

Key words: New Caledonia, biogeochemistry, lateritic weathering mantle, metal mobility, adaptation strategy, endemism, vesicular arbuscular mycorrhizal fungi, ectomycorrhizal fungi