HAL
open science

SOURCES ET DYNAMIQUE DU CHROME DANS LES SOLS ULTRAMAFIQUES DE NIQUELANDIA, BRESIL

Jeremie Ganier

To cite this version:

Jeremie Ganier. SOURCES ET DYNAMIQUE DU CHROME DANS LES SOLS ULTRAMAFIQUES DE NIQUELANDIA, BRESIL. Hydrologie. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT : . tel-00398682

HAL Id: tel-00398682

https://theses.hal.science/tel-00398682v1

Submitted on 24 Jun 2009

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.

Orsay

N° d'ordre

UNIVERSITE PARIS SUD

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir le titre de :

DOCTEUR EN SCIENCES, spécialité SCIENCES DE LA TERRE

le 21 novembre 2008

par

Jérémie GARNIER

SOURCES ET DYNAMIQUE DU CHROME DANS LES SOLS ULTRAMAFIQUES DE NIQUELANDIA, BRESIL

Soutenance publique prévue devant le jury composé de :

Marc BENEDETTI	Rapporteur
Emmanuel FRITSCH	Rapporteur
Thierry BECQUER	Examinateur
Geraldo RESENDE BOAVENTURA	Examinateur
Christelle MARLIN	Président
Cécile QUANTIN	Directrice
Edi MENDES GUIMARÃES	Co-Directrice

«La notion d'anthropie selon laquelle les lois mêmes de la physique ou les constantes fondamentales de l'univers résultent d'un agencement subtil et bien calculé qui conduit au bout du compte à l'existence de l'humanité. Cette façon de voir les choses ne relève pas de la vanité. Elle ne signifie pas nécessairement que l'univers a été délibérément fait pour que nous existions, mais seulement que nous sommes là, et que nous ne pourrions pas nous trouver dans un univers qui n'aurait pas la capacité de nous produire»

R. Dawkins.

Cet univers ayant heureusement la capacité de nous produire, veillons à ce que celle-ci perdure pour les générations futures…

«Nous n'héritons pas de la Terre de nos parents, nous l'empruntons à nos enfants»

A. Saint-Exupéry.

"L'espoir de l'avenir, il est dans la nature et dans les hommes qui restent fidèles à la nature."

F.-A. Savard

Tu me dis, j'oublie
Tu m'enseigne, je me souviens
Tu m'implique, j'apprends

B. Franklin

"o risco que corre a árvore, corre o machado"

Remerciements

Ayant en générale du mal à faire transparaître ma gratitude, je profite de cette occasion et j'espère n'oublier personne.

***i) Comme lors d'extractions séquentielles, on commence toujours par les éléments «disponibles» à vrai dire ici indispensables*:**
Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes directrices de choc qui ont fait plus que tenir le choc m'apportant leurs lumières, soutien et amitié: Cécile Quantin pour m'avoir fait confiance et guider tout au long de ce travail, et Edi Guimarães, simplesmente minha mãe do Brasil…
Un ultrabasique remerciement à quelqu'un qui ne l'est pas, Thierry Becquer, le numéro 10 de l'équipe.
Je vous remercie tous les trois de m'avoir proposé ce travail et accompagné sur et en dehors de ce site magnifique.

ii) L'analyse en composante principale met en lumière le compartiment «Famille»:
-Je tiens premièrement à remercier ma mère qui m'a donné le goût des sciences et plus particulièrement celle de la Terre.
-Un modèle de merci à mon Père qui m'a contaminé à la géochimie puis montré le chemin (pas uniquement celui du 504).
-J'ai une énorme pensée pour la personne possédant l'antidote, ma Sœur, Double-sweet et Laly-bellule.
-Un remerciement à toute la Famille Garnier et plus particulièrement à mon grand-père chiffonnier-ferrailleur et chimiste à ses heures…
-Un remerciement à toute la famille Roche pour leur soutien et son patriarche qui avec un nom pareil aurait du être géologue, Pierre Roche.
-Un remerciement du diable vauvert par l'extérieur aux Saint-Lary, à mon oncle incarné.
-Une spécial dédicace à mes deux «frères» Jonathan et Guillaume.
Merci, à tous, d'être la…

iii) je remercie dans la fraction associée à la phase inoxydable, les «Amis»:
la Dalle, les Zous, Marcoussis, Brasilia, a galera do Alojamento, et la Fac.
Un grand merci pour leur soutien, leur encouragement à ali, amanda, ann katrin, bapson, beubass, cat des Zous, che, diogo, doroT, erika, fernanda, laurent, linda, marion, ouss, vins, vlad …

iv) Cette spéciation ne serait pas complète sans le dernier compartiment, pourtant pas réfractaire, sans qui je n'aurais pas pu mener à bien cette thèse:
-mes collègues alban, bernard, christelle, manuëlla, norton (o verdade Chefe), pedro, sébastien, sophie, thierry, vanessa, virgile…..
-les collaborateurs directs ou indirects: R. Reeves, Garg, Vojtek, L. Chery, G. Echevarria, E. Martins, Leide, Fabiana, Dermeval, E. Montarges, Dr Dre, C. Ferreira-Filho, P. Seyler, M. Brossard…

- les secrétaires et techniciens pour l'aide dans les démarches administratives et les nombreuses heures passées dans les labo à mes cotés: janine, marc, kim, gaël, philippe, rémy, aurélie, marie-line, …
-les chercheurs et professeurs de l'Université Paris Sud et de l'UnB qui m'ont donné envie parmi eux j'ai une pensée particulière pour J. Braud, P. Massard, L. Mercury, Bergo, C. Marlin, J-L Michelot, F. Barbecot, P-Y Gillot, G. Siani, A. Hildenbrand…
-les organismes ayant soutenus techniquement et financièrement mes travaux: l'école doctorale ED143, IDES, l'UnB, l'IRD, Embrapa Cerrados, Votorantim Metais, CEREGE, ENSAIA, EGIDE, les ministères de l'enseignement et de la recherche et des affaires étrangères, l'université de Toulon, l'université de Prague,…
-Je remercie mon jury de thèse M. Benedetti, E. Fritsch et G. R. Boaventura.

Une pensée pour Jules Garnier (1839-1904).

Finalizo agradecendo o Brasil inteiro pela receptividade e a Capital do Níquel, Saudades…

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I - Etat de l'art

I- Le chrome au sein des sols 5

1- Principales caractéristiques du chrome 5

2- Dynamique du chrome dans les sols 7

3- Toxicité et notion de biodisponibilité du chrome 14

II- Les sols développés sur roches ultramafiques 18

1- Pédogenèse des roches ultramafiques 18

2- Occurrence du chrome dans les roches ultramafiques et leurs produits d'altération 23

Chapitre II - Présentation du site d'étude – le complexe ultramafique de Niquelândia, Goiás, Brésil

I- Présentation du site d'étude - le complexe ultramafique de Niquelândia

1- Contexte géologique du massif 25

2- Climat 29

3- Végétation 30

4- Echantillonnage 31

II- Matériels et méthodes 35

1- Caractérisation des sols 35

2- Minéralogie et la compartimentation du chrome dans les sols 36

3- Cinétique d'échange isotopique 41

4- Mobilité *in situ* et en colonne des éléments 45

Chapitre III – Caractérisation préliminaire du site 49

Chapitre IV - Minéralogie, compartimentation des métaux et fonctionnement des sols développés sur le massif de Niquelândia

I- Minéralogie des chromites de Niquelândia 56

II- Minéralogie et fonctionnement des sols de Niquelândia 61

III- Compléments sur la minéralogie des sols de Niquelândia 89
- **1- Compartimentation de l'aluminium du nickel et du manganèse** 89
- **2- Pédogenèse du sol CHR IV** 95

IV- Synthèse de l'étude minéralogique et pédologique 101

Chapitre V - Disponibilité du chrome dans les sols de Niquelândia

I- Disponibilité du chrome au sein des sols de Niquelândia 105
- **1- Disponibilité du chrome dans les sols NIQ II et NIQ III** 105
- **2- Disponibilité du chrome des sols NIQ I et CHR IV** 114

II- Paramètres de contrôle de la mobilité du chromate 118
- **1- Déroulement de l'expérience** 118
- **2- Evolution de la composition des solutions** 120
- **3- Dynamique des éléments en solution** 133

III- Discussion générale de la disponibilité du chrome 136

Chapitre VI - Mobilité du Cr au sein des sols de Niquelândia 139

Chapitre VII - Synthèse générale et conclusions 163

Bibliographie 173
Résumé de thèse étendu en portugais 203
Liste des figures 215
Liste des tableaux 218
Résumé de thèse et abstract 219

Introduction générale

Les sols ou les couvertures d'altération constituent un des principaux compartiments des écosystèmes continentaux. Ces écosystèmes sont situés à l'interface entre la lithosphère, l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère (Robert, 1996). Le sol est à la fois source et système accumulateur de contaminants, issus soit du fond géochimique soit de pollutions anthropiques. De nombreuses réactions de transformations, de mobilisation et de transfert des éléments chimiques vers les eaux et les plantes faisant intervenir ou non les organismes vivants ont lieu dans les sols et contribuent ainsi à les considérer comme des «réacteurs biogéochimiques» (Bourrelier et Berthelin, 1998). A la suite de ces transformations, des contaminants peuvent devenir non toxiques et inversement. Par conséquent, les sols ont un rôle fondamental dans le fonctionnement des cycles biogéochimiques et sur la qualité des eaux souterraines. Ils jouent donc un rôle crucial sur le transfert des contaminants vers la chaîne trophique. Le sol a une capacité accumulatrice, par rétention des polluants, et épuratrice limitée, par transformation qui rend les sols sensibles à l'accroissement des pollutions (Bourrelier et Berthelin, 1998). Il s'agit donc d'un environnement très sensible aux pollutions qu'il faut mieux connaître dans le but de limiter les impacts des pollutions dans l'espace et dans le temps. En effet, dans certaines régions, les teneurs naturelles en métaux de certains sols ou les multiples contaminations que subissent les sols depuis le début de l'ère industrielle ont rendu nécessaire l'évaluation des risques.

Les éléments en traces métalliques (ETM) appelés également métaux lourds, dont le chrome fait partie, sont présents naturellement dans les roches magmatiques, sédimentaires et métamorphiques avec, parfois, des concentrations importantes comme dans les roches ultramafiques. L'altération chimique de ces roches, conduit à la libération et à la redistribution de ces métaux naturellement présents dans les roches mères, qui se retrouvent ainsi dans les sols. Les processus de dissolution, précipitation, sorption et désorption sont responsables de la dynamique des ETM dans les sols et donc des risques écotoxicologiques (Brown et al., 1999). Cependant, ce n'est pas seulement la présence d'un ETM qui induit un impact sur l'écosystème mais sa biodisponibilité[1]. Elle est reliée à la fraction interagissant avec la solution et les organismes vivants et à sa mobilité au sein des sols. De nombreux paramètres interviennent sur les processus qui contrôlent la mobilité et la biodisponibilité: les facteurs édaphiques (pH, Eh, salinité, contenu en argiles, matières organiques, oxydes…), la compartimentation des métaux dans la phase solide, les réactions chimiques aux interfaces solide-solution, le statut de l'élément, la spéciation en solution des métaux, l'activité microbienne et les processus physiologiques.

[1] En pédologie, biodisponibilité est un terme permettant de décrire la fraction assimilable d'un élément par les organismes vivants depuis la solution du sol (Alexander, 2000).

La stabilité géologique des cratons des zones intertropicales, ainsi que le climat chaud et humide favorisant l'altération hydrolytique des roches, ont permis le développement de puissants manteaux d'altération latéritiques pouvant atteindre plus de cent mètres d'épaisseur (Pedro, 1968; Tardy, 1993). Ces manteaux d'altération représentent les principaux gîtes métallifères de la Terre, comme dans les environnements ultramafiques (Ni, Co, Pt). Les roches ultramafiques, comme les péridotites, sont des roches mantelliques qui affleurent principalement au niveau des grands accidents tectoniques. Les sols développés sur ces roches sont connus pour être très riches en métaux et plus particulièrement en nickel et en chrome, donnant à ces écosystèmes une grande partie de son originalité. C'est en raison de ces caractéristiques particulières et plus particulièrement des ressources potentielles en nickel, que les géologues ont initialement portés leur attention aux écosystèmes ultramafiques et notamment au complexe de Niquelândia, Brésil.

Les caractéristiques chimiques particulières de ces sols ont entraîné le développement d'écosystèmes spécifiques, à fort endémisme[2], adaptés aux métaux et à la faible fertilité des sols (Jaffré, 1980 ; Proctor J., 2003). Une flore et une faune particulières se sont adaptées au cours des temps géologiques à ces sols riches en métaux, pauvres en nutriments et présentant un fort déséquilibre Ca:Mg. Ils sont intimement liés puisque la biodiversité est le fruit du développement des stratégies d'adaptation spécifiques aux conditions particulières (Brooks, 1987) et que cette végétation stabilise ces écosystèmes (Chapin et al., 2000). Par la suite, d'autres secteurs de la recherche se sont intéressés à ces écosystèmes particuliers. Ainsi des études ont porté sur de la dynamique et l'impact du nickel sur l'environnement, notamment dans le cadre d'études d'impact et de réhabilitation des sites miniers et de leurs déchets (Becquer et al., 1995; Quantin et al., 2002; Perrier et al., 2004 et 2006). En revanche, la mobilité et la toxicité du chrome sont encore mal connues dans ces types de sols et très peu d'études ont été menées sur son transfert aux interfaces solide-solution. Le chrome s'exprime généralement à l'état de trace au sein des sols, mais des teneurs de 125 000 mg kg^{-1} rapportées dans les sols ultramafiques par Adriano (1986) montrent qu'il peut représenter un élément important de ces sols. Le chrome étant présent dans l'environnement de manière ubiquitaire, l'étude de sa dynamique dans les sols impose de s'intéresser aux différents compartiments du sol, i.e. la matrice solide, la solution et les organismes. Dans l'environnement, il est présent sous deux valences: le chrome trivalent [Cr(III)] et le chrome hexavalent [Cr(VI)], connu pour sa forte toxicité et les problèmes environnementaux qu'il engendre (Barlett et James, 1996). On peut citer le cas de la pollution des eaux potables par la société *Pacific Gas and Electric Company* de Californie en 1993 ayant engendré de nombreux problèmes toxicologiques sur la population locale et par la suite un procès retentissant, qui a fait l'objet d'un livre et d'un film[3] à succès.

[2] L'endémisme caractérise la présence naturelle d'un groupe biologique exclusivement dans une région géographique. Le taux d'endémisme est un indicateur d'appréciation de la biodiversité.
[3] «Erin Brockowich, seule contre tous» film de P.Soderberg, 2000. Basé sur une histoire vraie.

A l'heure actuelle, les écosystèmes ultramafiques comme celui de Niquelândia sont en danger du fait de l'activité anthropique galopante liée à une exigence en matière première grandissante. Il devient donc fondamental de mieux connaître leur fonctionnement, pour mieux conserver et protéger ces écosystèmes. Le site de Niquelândia est ainsi un cas d'étude exceptionnel dans le challenge «développement de l'exploitation minière, préservation du milieu naturel et restauration écologique». La connaissance de ces écosystèmes a déjà permis de nombreuses avancées dans la gestion des sites miniers et industriels pollués, comme l'utilisation de la végétation native dans la réhabilitation des déchets miniers et même des applications commerciales, comme le «phytomining[4]» (Robinson et al., 1997; Reeves et al., 2003). Ainsi dans un objectif de gestion durable et de réhabilitation des sites miniers, la connaissance de ces écosystèmes revêt d'un intérêt primordial.

Dans ce contexte, cette thèse vise à: i) connaître les sources et comprendre la variabilité des teneurs en chrome au sein des sols du massif ultramafique de Niquelândia (Goiás, Brésil), ii) l'occurrence et les mécanismes de séquestration du chrome dans les sols et les solutions du sol, iii) à quantifier et caractériser la biodisponibilité et la mobilité du chrome dans le continuum eau-sol-plante, afin d'évaluer les risques de mobilisation potentielle.

Cette thèse s'appuie et s'intègre au sein d'une collaboration de l'Université Paris Sud avec l'IRD (Institut de recherche pour le développement), l'ENSAIA (Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et de l'Industrie Alimentaire), l'Université de Brasilia (Brésil) et l'Embrapa Cerrados. Ce projet vise à apporter des connaissances fondamentales dans la gestion de ces milieux particuliers et plus largement à mieux appréhender l'étude des sols contaminés suite à l'activité anthropique.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de six parties. La première dresse un état de l'art sur le chrome et les sols ultramafiques. Le complexe ultramafique de Niquelândia et ses caractéristiques sont ensuite présentés, ainsi que les méthodes utilisées pour réaliser cette étude. La troisième partie présente les résultats de l'étude préliminaire menée sur le complexe qui a dressé les bases de cette thèse et la problématique. L'étude de la compartimentation des principaux métaux au sein des sols et des processus pédologiques a été effectuée sur la toposéquence, elle permet la connaissance de la composition chimique et minéralogique du compartiment solide de ces sols. La quatrième partie présente les résultats des recherches menées sur la disponibilité du chrome au sein des sols. La dernière partie porte sur l'étude des eaux du sol et de surface à l'échelle du bassin versant afin de connaître la mobilité et la disponibilité *in situ* du chrome et ainsi d'évaluer son impact potentiel sur l'environnement. Enfin, la conclusion générale discute l'ensemble des résultats, propose un modèle sur la dynamique du chrome à l'échelle du sol et de la toposéquence et expose les principales connaissances apportées par cette étude sur les processus régissant la mobilité et la disponibilité du chrome au sein des sols de Niquelândia.

[4] Le phytomining consiste à utiliser des plantes accumulatrices de métaux pour extraire le métal des sols ou résidus miniers puis de récupérer celui-ci en récoltant les plantes.

Chapitre I
Etat de l'art

Ce premier chapitre s'articule autour de deux grandes parties. Tout d'abord, un état des connaissances des caractéristiques et des propriétés physico-chimiques du chrome, indispensables à la compréhension de cette étude, est présenté. La deuxième partie présente ensuite les principales caractéristiques des sols développés sur les roches ultramafiques en milieu intertropical et les principaux processus régissant la pédogenèse sur ces roches.

I- Le chrome au sein des sols

1- Principales caractéristiques du chrome

Le chrome, découvert en 1798 par le chimiste Français N.L. Vauquelin en Sibérie (Crocoïte), est un métal du groupe VI-B de la série des éléments de transition. Il s'agit du 21ème élément le plus abondant dans la croûte terrestre et le 10ème dans le manteau. Il est principalement présent dans les roches ignées et plus particulièrement les roches ultramafiques où il est souvent substitué au Fe (Bariand et al., 1977). Le Cr possède 9 états d'oxydation de -2 à +6, mais seules deux formes sont stables dans les conditions de surface: le chrome III [Cr(III)] et le chrome VI [Cr(VI)] (Fendorf, 1995). Ces deux formes du Cr ont une toxicité et des propriétés chimiques différentes.

Le Cr(III) présent sous forme cationique est stable en conditions réductrices. Dans les conditions physico-chimiques des sols, le Cr trivalent est présent sous plusieurs formes: Cr^{3+}, $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^{+}$, $Cr(OH)_3$ et $Cr(OH)_4^{-}$ comme le montre le diagramme de stabilité du Cr (Fig. I_1). Dans les sols, le Cr(III) est peu mobile et peu disponible, étant donné sa faible solubilité ($Ks_{(Cr(OH)3)}$= 6,7x10^{-31}) et sa tendance à être retenu à la surface des solides (Oze et al., 2004b). La formation de différents oxy-hydroxydes de Fe, Mn et de Cr limite la solubilité du Cr(III) (Fendorf et Zasoski, 1992; Fendorf et al., 1993; Fendorf, 1995). Le Cr(III) est probablement l'élément de transition le plus analogue au Fe(III) (Manceau et al., 2000): ils sont tous deux trivalents, ont un rayon ionique très proche (0.615 contre 0.645 Å, Shannon, 1976) et des propriétés comparables, expliquant l'association privilégiée entre le Cr(III) et les oxydes de Fe dans les sols (développés sur les roches ultramafiques). Enfin, c'est un micro-nutriment essentiel pour la synthèse de l'acide Cr(III)-picolinique, indispensable dans le métabolisme du sucre humain (Barlett et James, 1996).

Le Cr(VI) est un oxy-anion ($Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$ et CrO_4^{2-}), fortement toxique: c'est un puissant oxydant qui présente des toxicités à l'inhalation, l'ingestion et l'exposition cutanée, et est cancérigène (classe A) (WHO). Dans les sols, des effets létaux vis-à-vis des vers de terre ont été observés à des concentrations de Cr total de 6,2 mg kg^{-1} (Bourrelier et Berthelin, 1998). Toutes ses formes étant anioniques, le chromate est fortement retenu par les phases minérales chargées positivement au sein des sols, comme les oxydes de Fe présentant une charge de surface positive dans une grande gamme de pH dans les sols tropicaux.

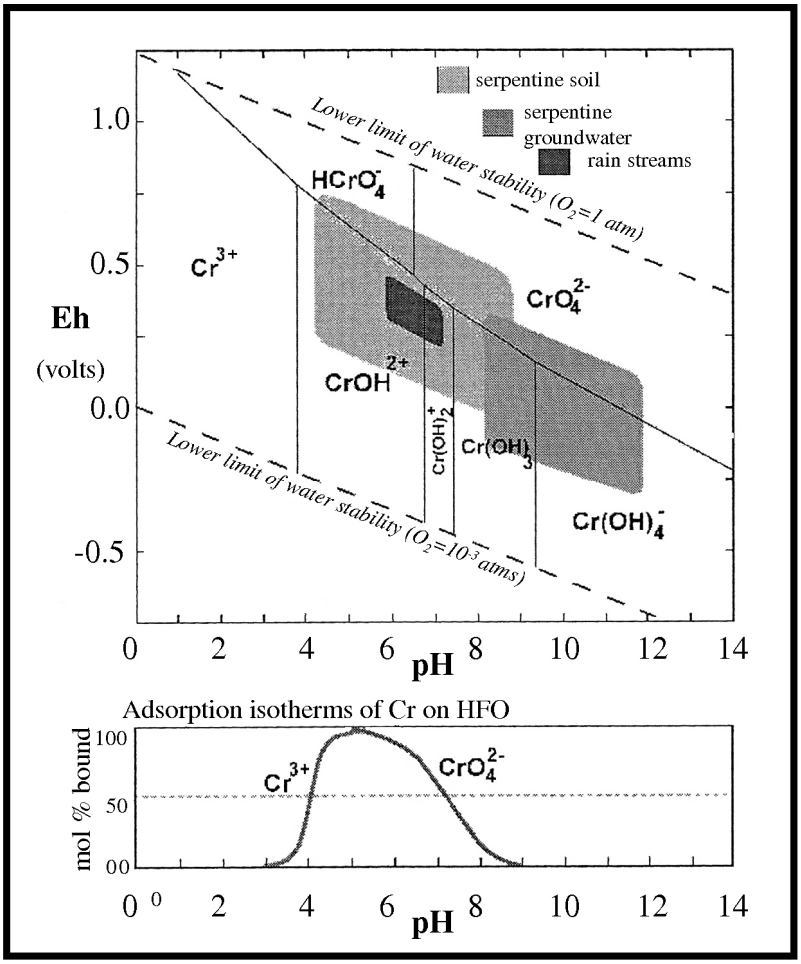

Figure I_1 – Diagramme Eh-pH de stabilité du chrome et isotherme d'adsorption du Cr sur les oxy-hydroxydes de Fe. (log Cr^{3+}=-16 et log H2O= 0) *(modifié à partir de Ball et Nordstrom (1998))*

Le chrome peut être présent en forte quantité de manière naturelle suite à l'altération des massifs riches en ETM, mais également suite aux activités anthropiques comme la prospection minière, le traitement du bois, la métallurgie, la chimie (catalyseur) et l'industrie (tannerie, chromage) (Henderson, 1994; Baron et al., 1996; Barnhart, 1997; Berthelin et Leyval, 2000; Shtiza et al., 2005). En 1996, la direction de la prévention des pollutions et des risques a établi que 15 % des sites pollués en France l'étaient par le chrome (http://www.environnement.gouv.fr:basol). Il n'existe pas de norme en France de teneur

maximale ou potentiellement toxique en ETM dans les sols. Il existe uniquement des normes françaises et européennes, fixant la concentration maximale de métaux dans les sols au-delà de laquelle l'épandage de boues est interdit en agriculture. Pour le Cr, les teneurs maximales sont respectivement de 150 mg kg^{-1} de sol sec (NF U44-041, France 1985) et de 200 mg kg^{-1} de sol sec (directive CEE 1986-1988).

Etant donnée sa toxicité, l'organisation mondiale de la santé a proposé en 1993 une concentration limite de Cr total dans les eaux potables 50 $\mu g.L^{-1}$, ainsi qu'en Cr(VI) pour les eaux vives (10$\mu g.L^{-1}$) (WHO). Au Canada, une directive sur le Cr recommande une concentration maximale de 8 $\mu g\ L^{-1}$ pour les eaux d'irrigation afin de protéger les plantes des effets nocifs du Cr(VI) (Pawlisz et al., 1996).

2- Dynamique du chrome dans les sols

La dynamique des éléments au sein du sol fait largement intervenir la notion d'ions facilement "échangeables" ou labiles, i.e. aux ions qui peuvent être aisément lixiviés par une solution d'électrolytes. Il s'agit d'un concept empirique (Sposito, 1992).

Le Cr(III) est considéré comme peu mobile au sein des sols étant donné sa faible solubilité ($Ks_{(Cr(OH)3)}$= $6,7x10^{-31}$). Il a tendance à être retenu à la surface des solides et, en présence de MO à pH>4, il est fortement adsorbé (Rai et Zachara, 1988; Rai et al., 1989; Fendorf, 1995; Oze et al., 2004b). L'adsorption du Cr(III) sur les oxyhydroxydes de Fe est fonction du pH et maximale à pH=4 (Fig. I_1) (Leckie et al., 1984; Stumm, 1992). Le Cr(III) est sorbé à la surface des oxydes de Fe par la formation de complexes de sphère internes (Manceau et Charlet, 1992). De plus le Cr(III) présente une forte énergie de stabilisation lorsqu'il est intégré dans un réseau cristallin, rendant les phases porteuses substituées en Cr plus stables. Ainsi, le Cr(III) associé à ces oxydes est considéré comme non disponible dans les environnements de surface. En revanche, en présence de ligands organiques, le Cr(III) peut former des complexes organiques solubles, pouvant augmenter sa disponibilité et mobilité au sein des sols (James et Bartlett, 1983b; Fendorf, 1995).

Le Cr(VI) est connu pour être mobile dans certaines conditions. L'isotherme d'adsorption montre que le maximum d'adsorption des chromates sur les oxyhydroxydes de Fe se situe à environ pH=5 (Fig. I_1) (Leckie et al., 1984; Stumm, 1992). Au sein des sols, il est faiblement adsorbé à la surface des phases secondaires formant des complexes très labiles (Zacharra et al., 1989). Le Cr ainsi adsorbé est facilement déplacé par des anions comme les phosphates et les sulfates (Rai et Zachara, 1988, Fendorf, 1995; Ball et Norstrom, 1998; Becquer et al., 2003), le Cr(VI) est par conséquent considéré comme disponible au sein des sols. Cependant, Oze (2004b) note qu'au sein de certains profils d'altération, une fois oxydé, le Cr devenu hexavalent est préférentiellement transporté par l'eau de percolation et évacué du système, limitant ainsi sa disponibilité. L'adsorption du Cr(VI) au sein des sols est fonction du type de phases porteuses, qui contrôlent donc en partie sa mobilité (Zachara et al., 1987, 1988 et 1989).

La disponibilité du Cr au sein des sols et sa mobilité sont donc fortement dépendantes de son état d'oxydation. Les réactions d'oxydoréduction ont donc une grande importance dans la dynamique du Cr.

Oxydation du chrome trivalent

L'oxydation de Cr(III) par l'oxygène dissous est trop lente pour être considérée comme significative (Schroeder et Lee, 1975; Eary et Rai, 1987). Les oxydes de manganèse (MnO_2) sont les seules espèces assez puissantes pour oxyder le Cr(III) en Cr(VI) (Barlett et James, 1979; Nakayama et al., 1981; Eary et Rai, 1987; Fendorf et Zasoski, 1992; Jardine et al., 1999; Kozuh et al., 2000; Kim et al., 2002; Tebo et al., 2005; Murray et Tebo., 2007; Oze et al., 2007) (Eq.1). La réaction est dépendante du type d'oxydes de Mn: plus l'oxyde est riche en Mn(IV) plus l'oxydation semble efficace (Kim et al., 2002), et la capacité de sorption est fonction de la surface spécifique de l'oxyde (Weaver et Hochella, 2003). La réaction est également dépendante du pH de la suspension. Elle est maximale à pH=5 et diminue lorsque le pH augmente. Enfin comme attendu, la concentration en Cr(III) disponible est un paramètre clé (Fendorf et Zasoski, 1992; Oze et al., 2007). La production de Cr(VI) par oxydation de la chromite en présence de birnessite a été étudié par Oze et al. (2007): quelles que soient les conditions expérimentales, les vitesses de production sont très lentes (0.5 – 4.1 nM h^{-1}).

$$\text{(Eq.1)} \quad Cr^{3+} + 1{,}5\delta MnO_2 + H_2O \leftrightarrow HCrO_4^- + 1{,}5\ Mn^{2+} + H^+$$

La cinétique de la réaction d'oxydation par le Mn a été étudiée en détail par Manceau et Charlet (1992). La première étape implique l'adsorption du Cr(III) à la surface du site réactif ou dans des lacunes cristallographiques de l'oxyde de Mn. Puis, l'oxydation de Cr(III) par transferts d'électrons a lieu avec la formation d'espèces intermédiaires comme le Mn(III), Cr(IV) et le Cr(V). La dernière étape correspondant à la désorption des produits de réaction Mn(II) et Cr(VI) a une cinétique lente. Ainsi, Manceau et Charlet (1992) notent que la réaction est fortement dépendante de la structure du sorbant et plus spécialement de la densité des sites octaédriques vacants. En outre, Manceau et Charlet (1992) montrent que la réaction entre le Mn(IV) et le Cr(III) n'est effective que lorsque la solution du sol a été enlevée, mettant en évidence une dépendance vis-à-vis de l'activité de l'eau, ce qui pourrait expliquer la faible cinétique mesurée en laboratoire par l'ensemble des auteurs (Eary et Rai, 1987; Fendorf et Zasoski, 1992; Oze et al., 2007).

La réaction d'oxydation est accélérée (catalysée) en présence de bactéries Mn(II)-oxydantes car productrices d'oxydes de Mn (Murray et Tebo, 2007). La vitesse de réaction s'est révélée 7 fois plus rapide en présence d'oxydes de Mn biogéniques et 25 fois plus rapide en présence de Mn(II) et de spores bactériennes. Enfin, l'oxydation du Cr(III) est limitée voire nulle en présence d'acide carboxylique (citrique et salicylique) (Johnson et Xyla, 1991; Nakayama et al., 1981). En effet, en présence de substances organiques, le Cr(III) étant rapidement complexé par ces derniers, l'oxydation n'est pas possible (Kozuh et al.; 2000; Puzon et al., 2005).

En général, en présence d'oxydes de Mn, même si on se place dans les conditions d'humidité et de pH optimales, une large proportion de Cr(III) ne sera pas oxydé car ce dernier n'est pas disponible (Barlett, 1991). En effet, la compétition entre les oxydes de Mn et les autres phases porteuses est un processus clé dans l'oxydation du Cr(III), ce dernier formant des complexes très stables avec de nombreux constituants des sols: smectites (Corker et al., 1991), goethite (Manceau et Charlet, 1992) et Si-colloïdes (Fendorf et al., 1994). Stepniewska et al. (2004) démontrent que la quasi-totalité (97-99%) du Cr(III) introduit au sein d'une suspension sol/solution est adsorbée après 2h de mélange. La formation de précipités d'hydroxydes de Cr(III) mais aussi d'Al sur les surfaces actives des oxydes de Mn limite fortement la capacité d'oxydation de ces derniers. En revanche, la compétition d'ions comme Al et Mn(II) pour l'adsorption ne semble pas avoir d'effets significatifs (Fendorf et Zasoski, 1992; Fendorf et al., 1993; Fendorf, 1995).

En laboratoire, en réacteurs de type batch et dans la gamme de pH du sol (pH>5), la vitesse d'oxydation mesurée est très lente ($2.0 \pm 1.6\ 10^{-13}$ mol m^{-2} s^{-1}) (Eary et Rai, 1987). De plus, celle-ci semble peu efficace puisque lors d'incubations (2h, température ambiante, mélange en suspension de chlorure de Cr(III), d'oxyde de Mn et de 20g de sol) Stepniewska et al. (2004) mettent en évidence qu'au maximum 2.66% du Cr(III) aqueux initialement présent a été oxydé.

Les observations d'oxydation du Cr(III) par les oxydes de Mn ont été réalisées en laboratoire dans des conditions mieux contrôlées. Les conditions utilisées favorisent souvent la genèse du Cr(VI) et sont ainsi pas très représentatives de celle existant *in situ*. Le facteur le plus limitant semble être la présence de Cr(III) en solution, or ces expériences utilisent souvent un sel de Cr(III) soluble.

Réduction du chrome hexavalent

Le Cr(VI) peut être réduit en présence de nombreux constituants du sol: matière organique notamment les acides fulviques, sulfures et les minéraux contenant du Fe(II) (Eary et Rai, 1988; Fendorf et Zasoski, 1992; Wittbrodt et Palmer, 1995; Fendorf et Li, 1996; Loyaux-Lawniczak et al., 1999; Mullet et al., 2007), mais aussi par l'activité bactérienne (Ishibashi et al., 1990; Pattanapipitpaisal et al., 2001; Desjardin et al., 2002; Cummings et al., 2007).

Dans le cas du fer ferreux, la réaction possible lorsque le pH est inférieur à 10, conduit à la production de Cr(III) et de Fe(III) (Eq-2). Les deux espèces peuvent alors coprécipiter en oxyhydroxydes Fe-Cr ce qui diminue le potentiel de retransformation en Cr(VI) toxique (Eary et Rai, 1988). Ilton et al. (2000), ainsi que Brigatti et al. (2000) indiquent que certains phyllosilicates peuvent fournir des sites pour la réduction du Cr(VI).Le Cr(VI) est sorbé puis réduit en Cr(III) par les argiles contenant du Fe(II). Les résultats de Brigatti et al. (2000) ont montré que la réaction est fortement dépendante du type d'argile, i.e. de la quantité de Fe(II), et plus dépendante du pH que de la température. Parthasarathy et al. (2003) ont mis en évidence la capacité d'adsorption et de réduction du Cr(VI) par la Fe(II)-saponite. Après un traitement de

l'échantillon de saponite avec une solution de dichromate de potassium, le Cr(VI) n'est pas seulement immobilisé par sorption, mais plus de 60% du Cr(VI) initialement présent a été réduit en Cr(III). Brigatti et al. (2000) ont également mis en évidence la forte capacité d'adsorption de Cr(III) par les saponites. Le Cr(III) est fortement retenu et son relarguage s'est avéré difficile même en condition acide.

(Eq.2) $$H_xCrO_4^{X-2}{}_{(aq)} + 3Fe^{2+}{}_{(aq)} \leftrightarrow Cr(OH)_Y^{3-Y}{}_{(aq)} + 3Fe(OH)_z^{3-z}{}_{(aq)} + jH^+$$

Plus généralement, au sein des sols, les chromates sont réduits par les phases porteuses de Fe(II) comme certaines argiles et la pyrite. Cette réaction est dépendante du pH, de la disponibilité du Fe(II), de sa réactivité donc du type de phases porteuses de Fe(II) et enfin de la présence de matières organiques, de ligands organiques solubles ou insolubles (Barlett et Kimble, 1976; James et Barlett, 1983; Fendorf et Li, 1996; Buerge et al., 1997; Sedlak et al., 1997; Loyaux-Lawniczak et al., 1999). Le pH est le facteur le plus important, la réduction étant plus efficace à pH acide, puisque la disponibilité en Fe(II) est plus importante (Zayed et Terry, 2003). La réduction par les hydroxydes de Fe(II) rend d'autant plus immobile le Cr au sein des sols que le Fe(III), produit de la réaction, précipite et peut incorporer de grandes quantités du Cr(III) (Loyaux-Lawniczak et al., 1999).

La réduction par la MO est également plus rapide et plus importante à pH acide (Eary et Rai, 1989, 1991). Les ligands organiques stabilisant le Fe(III) augmentent la vitesse de réduction du Cr(III). Le carbone organique dissous, fournissant une source d'énergie pour les micro-organismes hétérotrophes, facilite la réduction du Cr(VI) dans les sols (Bolan et al., 2003).

La texture des sols joue aussi un rôle important pour la réduction du Cr(VI). A l'échelle de l'agrégat, Tokunaga et al. (2001) observent que la faible diffusion de l'O_2 combinée à la respiration microbienne peut engendrer une élévation de la concentration en Fe(II) aqueux et ainsi la réduction du Cr(VI). La texture joue ainsi un rôle important car celle-ci contrôle la diffusion d'oxygène.

Banks et al. (2007) mettent en évidence une diminution de la réduction du Cr(VI) lorsque les échantillons ont été stérilisés par irradiation γ, suggérant une contribution microbienne importante dans la réduction de Cr(VI). La réduction du Cr(VI) étant fortement accélérée en présence de matières organiques, Tokunaga et al. (2003 et 2007) suggèrent que la dépendance envers la voie microbienne est dominante. Desjardin et al. (2002) confortent cette hypothèse et confirment même une réduction bactérienne.

En laboratoire, la réduction du Cr(VI) aqueux est une réaction assez lente, une quantité de Cr(VI) micro molaire pouvant être réduite en 24h (Wittbrodt et Palmer, 1995). Fendorf et Li (1996) ont calculé une vitesse de $56.3 \pm 3.7\ 10^{-3}$ mol min^{-1} $L^{0.6}$ (l'exposant 0.6 fait référence à la dépendance de la réaction d'ordre 0.6 pour le Fe(II)) pour la réduction du Cr(VI) par du Fe(II) dissous à pH 6.0-8.0. Mais, quelles que soient les conditions, dans les sols celle-ci semble toujours plus rapide que l'oxydation du Cr(III) (Kozuh et al., 2000).

Adsorption du Cr dans les sols

Le Cr étant présent au sein des sols sous différentes formes dans une grande gamme de pH, il est difficile d'établir une règle unique

Dans la dynamique des métaux et plus particulièrement leur disponibilité, l'adsorption est un processus clé. En première approximation, la sélectivité des sols pour les cations métalliques peut être rationalisée en terme d'adsorption par des complexes de sphères internes et sphères externes (complexation de surface) et les compétitions avec les ions dissous (McBride, 1994; Brown et al., 1999). L'affinité d'un métal pour une phase minérale ou organique augmente avec sa tendance à former des complexes de surface de sphères internes avec les phases porteuses.

Les résultats d'EXAFS de Manceau et Charlet (1992) montre que la sorption du Cr(III) sur la goethite ou les oxyhydroxydes de Fe se réalise *via* la formation de complexes de sphères internes. De plus, ils notent que la coprécipitation (Fe, Cr)$(OH)_3$ est courante dans les systèmes naturels comme les sols. La complexation du Cr(III) avec la matière organique est connue (James et Bartlett, 1983c), ainsi une compétition pour l'adsorption du Cr(III) peut affecter l'affinité du Cr(III) pour les oxydes de Fe. Bolan et al. (2003) ont étudié la mobilité du chrome dans des sols avec ou sans matière organique. L'adsorption du Cr(VI) était négligeable (sol minéral de N-Z, à pH=6-7), alors que celle en Cr(III) s'est révélé presque complète. Enfin, Stepniewska et al. (2004) ont déterminé des capacités de sorption de Cr(III) de 4 sols (Cambisol, Phaeozem soil, Fluvisol et Histosol) , dont les valeurs sont similaires ($9.72\ 10^{-4}$ – $9.95\ 10^{-4}$ mol de Cr(III) par 100g de sol).

Grossl et al. (1997) ont étudié les mécanismes de rétention des chromates sur la goethite par "pressure-Jump relaxation technique"; Ils proposent un mécanisme impliquant deux relaxations. Selon Grossl et al. (1997), les chromates comme les arsenates forment des complexes de sphères internes en deux étapes: i) la première, rapide, conduit à la formation d'un complexe monodentate, ii) la deuxième, plus lente, à la formation d'un complexe bidentate. Ces deux étapes impliquent une réaction d'échange de ligand (OH^-). Ces résultats sont en accord avec l'étude de Barlett et Kimble (1976a et b) qui ont utilisé une approche par échange des ions. De plus, les résultats de Grossl et al. (1997) suggèrent que les chromates sont probablement les plus mobiles des deux oxyanions (arsenate et chromate) dans les sols. L'existence de ces deux types de complexes de surface interne a été confirmée pour expliquer les distances oxyanion-Fe mesurées par d'EXAF lors de l'adsorption des chromates et arsenates sur la goethite (Fendorf et al., 1997). Ils suggèrent également la possibilité de formation de complexes internes bidentates binucléaires.

L'adsorption des chromates dans les horizons de surface de sols est pH dépendante, avec un maximum pour les pH acides (Zachara et al., 1989b; Grossl et al., 1997) et augmente avec la teneur en oxydes de Fe et kaolinite (Zachara et al., 1989b). La majorité des anions s'adsorbent sur les oxydes de Fe amorphes réduisant la charge positive de ces derniers (Zachara et al., 1987). Il y a alors une compétition entre les anions comme PO_4^{2-} et SO_4^{2-} et les chromates pour ces sites (Zachara et al., 1989b). En revanche, les cations ont très peu d'influence sur l'adsorption du Cr(VI). La substitution aluminique des oxydes de Fe a une influence négative

sur l'adsorption des chromates, la constante d'adsorption du CrO_4^{2-} et $HCrO_4^-$ est de trois ordres de grandeur plus grande pour les sites Fe que Al (Zachara et al., 1989a). De plus, lorsque le pH est inférieur au pH de charge nulle (pH zpc) et diminue, l'adsorption à différentes concentrations de Cr(VI) avec différents sorbants augmente. Zachara et al. (1988) suggèrent que les chromates s'adsorbent à la surface des kaolinites en formant des complexes de sphères externes. Zachara et al. (1987) suggèrent également la formation de complexes de sphères externes sur les oxydes de fer amorphes.

Il existe encore beaucoup d'interrogations sur la nature de la rétention des chromates à la surface des oxydes. Selon l'approche choisie, les résultats suggèrent la formation de complexes de sphères internes (EXAFS, pressure-Jump relaxation technique) (Manceau et Charlet, 1992; Fendorf, 1995; Fendorf et al., 1997; Grossl et al., 1997) ou de sphères externes (modélisation, échelle macroscopique, isothermes de désorption) (Zachara et al., 1987; Ainsworth et al., 1989; Zachara et al., 1989b).

Devenir du chrome pendant la pédogenèse

La quantité de Cr disponible au sein des sols dépend de la nature des phases contenant du Cr, i.e. de leur résistance vis-à-vis des agents hydrolysants. Le Cr présent dans les réseaux cristallins est toujours trivalent et stabilise la structure. Le Cr présente une très faible solubilité dans la plupart des conditions géologiques et industrielles (Sack et Ghiorso, 1991; Ball et Nordstrom, 1998), et s'accumule donc au sein des profils au cours du temps. Les oxydes et oxy-hydroxydes de Fe fournissent des sites hôtes privilégiés pour la séquestration du Cr libéré lors de l'altération des minéraux primaires (Oze et al., 2004b). En effet, deux processus sont envisagés pour expliquer la forte teneur en Cr des oxydes de Fe au sein des sols: les atomes de Cr(III) libérés forment premièrement des polymères hydroxydiques à la surface des oxydes de Fe et dans un deuxième temps jouent le rôle de nucleus pour la précipitation d'hydroxyde de Cr de surface. Ensuite Cr et Fe coprécipitent à partir d'une mixture de Fe et Cr oxy-hydroxydes. Le deuxième processus envisagé implique l'oxydation par des oxydes de Mn du Cr(III) libéré, puis l'adsorption du Cr(VI) à la surface des oxydes de Fe par formation de complexes de sphères internes (Charlet et Manceau, 1992).

Le Cr peut également être associé à des argiles secondaires au sein des sols. La présence de Cr(III) en position octaédrique dans les smectites et vermiculites est possible (Oze et al, 2004b) et ces dernières peuvent fournir des sites de sorption au Cr(III) (Ilton et al., 2000; Brigatti et al., 2000; Parthasarathy et al., 2003).

Par conséquent, dans les sols, la localisation du Cr dépend de l'histoire du sol et plus particulièrement des conditions régnant lors de la libération du Cr(III) des minéraux primaires ou secondaires, i.e. types de phases porteuses[1], conditions physico-chimiques. Les phénomènes de coprécipitation, complexation, sorption et la valence du Cr régissent la compartimentation de celui-ci et ainsi sa toxicité.

[1] Les phases porteuses sont l'ensemble des phases minérales, organiques et organo-minérales qui vont pouvoir contenir des métaux soit adsorbés à leurs surfaces, soit intégrés dans leurs réseaux cristallins

Chrome dans les eaux

Dans la gamme de pH des sols et des eaux de surface, les deux formes du Cr peuvent être en solution d'un point de vue thermodynamique (Figure I_1), mais les teneurs sont généralement faibles en conditions naturelles puisque la solubilité du Cr(III) est faible. Au Canada, la concentration en chrome des eaux varie de 0 à 165 µg L^{-1} (Pawlisz et al., 1996), et la concentration moyenne des eaux souterraines est de 2 µg L^{-1} (Meranger et al., 1979). La concentration en Cr des eaux de rivières, les lacs et de l'eau de mer est en général limitée (0.03-5 µg L^{-1}) (Krishnamurthy et Wilkens, 1994; Richard et Bourg, 1991). Cependant, à proximité de complexes ultramafiques comme en Californie et au Mexique, des teneurs en Cr(VI) d'origine non anthropique plus importantes ont été mesurées dans certaines résurgences ou eaux de puits, avec des maximums de 60, 36 et 12 µg L^{-1} respectivement (Ball et Izbicki, 2004; Gonzalez et al., 2005; Robles-Camacho et Armienta, 2000).

Il existe peu de données concernant les concentrations en Cr dans les solutions de sols non pollués. Des solutions de sols de Davos (Dystric Eutrochrepts) obtenues à l'aide de lysimètres indiquent que les concentrations sont très basses, de 0.1 à 3.2 µmol L^{-1} (Gasser et Dahlgren, 1994). La majorité du Cr mais aussi du Fe, Mg et Ni dans les solutions de sol est sous forme de colloïdes (Gasser et Dahlgren, 1994; Gasser et al., 1994). En Nouvelle-Calédonie, des solutions de sol plus riches en Cr(VI) (0-0.37 µmol L^{-1}) ont été obtenues à l'aide de bougies poreuses par Becquer et al. (2003). Le transport en solution des métaux comme le Cr s'effectue donc sous forme dissoute mais aussi colloïdale (Gasser et al., 1994; Keller et Domergue, 1996 ; Becquer et al., 2003). Les colloïdes ont été identifiés comme des phases porteuses de métaux dans les eaux souterraines (McCarthy et Zachara, 1989), dans les rivières et les lacs (Buffle et Leppart, 1995a et b) et au sein de colonnes de sol (Grolimund et al., 1996; Grolimund et al., 1998; Solovitch-Vella et al., 2006). La dispersion des colloïdes doit accroître le transport des contaminants environnementaux adsorbés à la surfaces de ces derniers (Kretzschmar et al., 1999).

3- Toxicité et notion de biodisponibilité du chrome

La toxicité d'un élément dans le sol dépend de sa disponibilité, mais aussi de l'aptitude des organismes à réguler sa concentration dans leur environnement immédiat en général et dans leur milieu intracellulaire en particulier. Ainsi, la disponibilité au sens large peut être divisée en disponibilité environnementale et biodisponibilité (Fig. I_2). La notion de biodisponibilité représente l'accessibilité d'un élément chimique pour l'assimilation, impliquant le franchissement d'une membrane cellulaire et son éventuelle toxicité (Alexander, 2000). Ces notions regroupent des mécanismes complexes : bio-physico-chimiques, contrôlant la rétention des contaminants et impliquant des processus à l'échelle micrométrique voire moléculaire, et physiologiques, contrôlant leur absorption, accumulation ou excrétion.

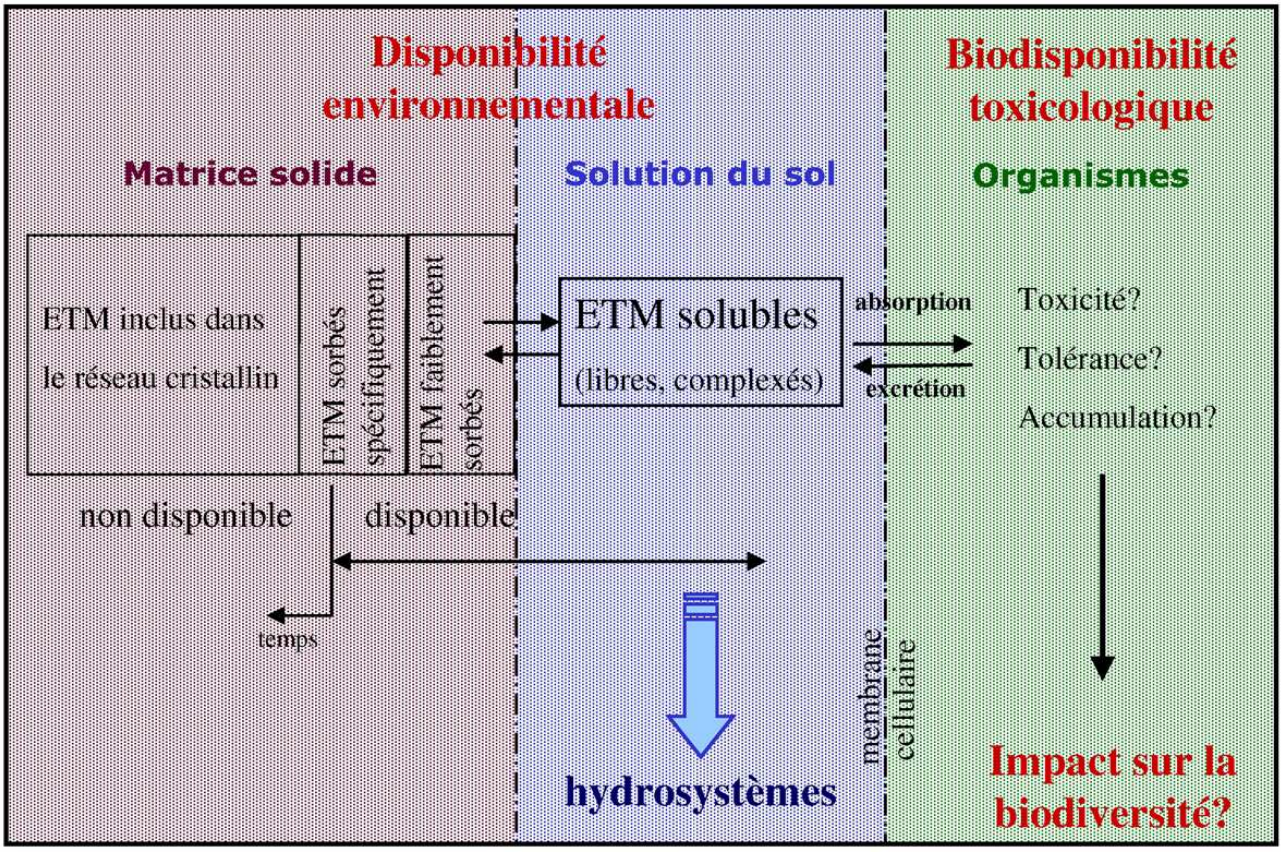

Figure I_2 – Schéma conceptuel de la biodisponibilité des éléments potentiellement toxiques dans les sols *(adapté de Lanno et al., 2004; Peijnenburg et Jager, 2003; Becquer et al., 2006)*.

La biodisponibilité peut être considérée comme un système à trois compartiments: la solution, un compartiment labile de la matrice solide et un compartiment non immédiatement disponible (Fig. I_2). La quantification de la biodisponibilité doit donc veiller à prendre en compte ces trois compartiments qui sont en perpétuelle interaction. Cependant, à ce jour, il n'existe aucune méthode unique pour quantifier la disponibilité des métaux dans les sols et les sédiments. Ainsi, une batterie de tests écotoxicologiques ou utilisant des plantes, d'extractions chimiques spécifiques et les méthodes isotopiques (échange, dilution) a été mise en place dans cette optique (Morel, 1996; Echevarria et al., 1998; Sinaj et al., 1999; Smolders et al., 1999; Kotas et Stasicka, 2000; Peijnenburg et Jager, 2003; Gray et al., 2004; Echevarria et al., 2006). Je focaliserai mon étude plus sur la disponibilité environnementale du Cr, et plus particulièrement du Cr(VI) que sur la réelle biodisponibilité qui impliquerait l'utilisation d'indicateurs biologiques (micro-organismes, plantes).

Les organismes ont élaboré plusieurs stratégies d'adaptations vis-à-vis de la toxicité des métaux:

- Certaines espèces ont réussi à limiter l'absorption des métaux, par exclusion (Shanker et al., 2005).
- Dans le cas des espèces tolérantes, l'absorption n'est pas limitée mais la complexation ou la précipitation des métaux sous une forme non phytotoxique permet de limiter son impact (Shanker et al., 2005).
- L'(hyper)accumulation[2], montrée pour la première fois par Vergnano (1982), consiste en l'absorption et en la séquestration du métal. De nombreuses plantes hyperaccumulatrices de Ni ont été répertoriées sur les sols ultramafiques, ce qui permet à Reeves (1992) de suggérer que l'hyperaccumulation est une spécificité de la flore développée sur ces sols.

Comme les plantes prélèvent les éléments dans la solution du sol, la relation ETM dissous-toxicité est assez évidente, de même pour les micro-organismes. De nombreux travaux ont montré que la forme libre («free ion»), en solution ou non-complexée est la forme phyto-biodisponible (Parker et Pedler, 1996; Sauvé et al, 1998; Sauvé, 2003; Van). Cependant, ces formes libres ou complexées en solutions dépendent d'équilibres avec la matrice des sols constituée d'oxydes métalliques, d'argiles, de composés organiques, … (Benedetti et al., 2002).

Enfin, les organismes comme les vers de terre peuvent être exposés par contact dermique avec la solution du sol, mais ils accumulent principalement les ETM en ingérant la terre, i.e. la matrice solide (Lanno et al., 2004).

Le Cr et plus particulièrement le Cr(VI) est un élément très toxique aussi bien pour la faune que pour la flore. Cette toxicité a notamment été démontrée à différents degrés et étapes du stade de croissance et développement des plantes (Shanker et al., 2005). Le Cr est toxique pour la majorité des plantes supérieures à partir de 100 µM par kg de masse sèche (Davies et al., 2002). Le Cr engendre une diminution de croissance et de développement des végétaux et modifie la capacité de germination des graines (Srivastava et al., 1994; Peralta et al., 2001). Des

[2] L'hyperaccumulation impose une concentration de plus de 1 000 mg de l'élément par kg de masse sèche dans la partie aérienne de la plante.

concentrations de 0.5 mg L^{-1} en solution et de 5 mg kg^{-1} dans le sol se sont révélées toxiques pour les plantes (Turner et Rust, 1971). Lors d'expérimentations sur colonnes, Banks et al. (2006) ont pu mettre en évidence la présence de Cr au sein des tissus des plantes, et ont estimé que les plantes prélevaient seulement 1% du Cr disponible au sein des sols. Le développement racinaire s'avère plus profond dans le cas des sols dont la teneur en Cr est plus faible, suggérant une forte phytotoxicité du Cr Banks et al. (2006). Certaines bactéries et plantes ont développé au cours de l'évolution des formes de résistance aux métaux et se développent sans problème sur des sites présentant de fortes teneurs en ETM (Aggangan et al., 1998; Cervantes et al., 2001; Brady et al., 2005; Reeves et al., 2007). Ces plantes, capables de croître sur de tels sols, font l'objet de nombreuses études, notamment sur le site de Niquelândia où plusieurs plantes accumulatrices de Ni ont été récoltées (Reeves et al., 2007). Certaines plantes, tolérantes, accumulatrices ou hyper accumulatrices, sont utilisées pour la revégétalisation des sites riches en ETM voire la phytoremédiation (ex: *T.* Caerulescens) (Brett et al., 1998; Robinson et al., 1998; Anderson et al. 1999; Proctor, 2003; Whiting et al., 2004). Cependant, les relations existant entre les plantes et le Cr restent encore sujettes à de nombreuses interrogations, et notamment l'accumulation par certaines espèces.

Les recherches traitant des interactions entre le Cr et les plantes sont relativement limitées (Cary et Kubota, 1990). A ce jour, les espèces hyperaccumulatrices de Cr connues dans la littérature ne sont pas nombreuses (*Leersia hexandra Swartz* au sud de la Chine (Xue-Hong Zhang et al., 2006), *Dicoma nicolifera* (Peterson, 1975) et *Sutera fodina* (Baker et Brooks, 1989) au Zimbabwe), et de nombreuses interrogations subsistent. En effet, la notion d'hyperaccumulation fait intervenir une concentration minimale en élément dans la partie aérienne, i.e. translocation de l'élément depuis la racine vers la feuille. Zayed et Terry (2003) notent que la quasi-totalité du Cr absorbé (>99%) reste dans les racines où il est rapidement réduit. Ce résultat confirme l'étude sur le haricot menée par Huffman et Allaway (1973) qui démontrent que seulement 0.1% du Cr s'est accumulé dans la graine contre 98% dans les racines. L'accumulation du Cr au sein des vacuoles[3] des cellules racinaires pourrait expliquer son immobilisation dans les racines, et diminuer sa toxicité (Shanker et al., 2005). Etant donnée cette forte immobilisation dans les racines, les biologistes envisagent une réduction rapide du Cr(VI) au sein des cellules associé à la production de radicaux libres et le stockage du Cr(III) au sein des vacuoles (Shanker et al., 2005). Ainsi, la notion de tolérance[4] de certaines espèces semble plus en adéquation. Cervantes et al. (2001) ont mis en évidence que certaines bactéries avaient acquis une capacité de tolérance vis-à-vis de teneurs importantes en chromate grâce à des mécanismes de réduction et d'exsudation.

Le Cr(VI) est la forme toxique car c'est la forme sous laquelle le chrome est oxydant mais aussi car c'est la forme capable de pénétrer dans les cellules de l'organisme (Bourrelier et

[3] La vacuole centrale des cellules végétales et des champignons contient de l'eau, des glucides, des ions organiques et inorganiques et des pigments. Certaines vacuoles centrales sont également des sites d'accumulation de réserves ou de substances particulières, parfois toxiques voire de déchets, ce qui leur confère un rôle de détoxification de la cellule

[4] La *tolérance* d'un organisme vis-à-vis d'un contaminant est sa capacité à accepter la présence la présence du contaminant dans son environnement. En d'autre terme, la présence au sein du compartiment disponible du contaminant n'altère pas le fonctionnement physiologique de l'organisme.

Berthelin, 1998). L’absorption, processus physiologique qui implique le franchissement de la membrane plasmique des cellules racinaires pour les plantes et qui permet ainsi l’entrée d’un nutriment dans la plante à partir de la solution du sol (Fig. I_2), est à tort généralement considérée comme l’étape limitante. Cependant, dans les sols pour la plupart des éléments, ce processus ne constitue pas l’étape limitante en matière de nutrition minérale des végétaux (Marschner, 1995). Les processus permettant de réapprovisionner la solution du sol en nutriments (pouvoir tampon du sol pour un élément), ainsi que le processus de transfert jusqu’à la surface des racines, jouent un rôle primordial (Hinsinger et al., 2000). Parmi ces processus, l’exsudation de protons par les racines, en acidifiant la solution du sol, permet de réapprovisionner la solution du sol en cations. Selon Crevantes et al. (2001), l’absorption du Cr(VI) par les racines se fait par transport actif, i.e. il implique le co-transport d’anions comme les sulfates, alors que l’absorption du Cr(III) est probablement un transport passif de Cr(III) associé à des composés organiques (Srivastava et al., 1999b).

En dépit des concentrations élevées en Cr dans les sols développés sur les roches ultramafiques (634 125.000 à mg kg-1, (Adriano, 1986)), la disponibilité environnementale de chrome est généralement basse puisque les phases porteuses de Cr au sein des sols sont extrêmement insolubles et libèrent donc lentement le Cr au cours de leur altération (Oze et al., 2004a). Au sein des sols, seule une fraction d'un élément, d’un aliment, d’un métal ou contaminant organique est généralement disponible pour des organismes par l'intermédiaire de la solution du sol (biodisponible) ou dans le cadre du transfert vers les eaux souterraines (disponibilité environnementale). C’est pourquoi seul le compartiment disponible est considéré comme potentiellement toxique (Alexander et al., 2000; Zayed et Terry, 2003; Young et al., 2005). La présence d’oxydes de Mn est un paramètre primordial dans la présence de Cr(VI) et donc la mobilité du Cr. La production de Cr(VI) est un phénomène réversible. Ginder-Vogel et al. (2005) montrent que la compétition existant entre l’adsorption du Cr(VI) sur les phases porteuses et sa réduction, ainsi que l’inhibition des phases réactives par des précipitations de surface des produits de la réaction limitent dans le temps la réduction du Cr(VI) et ainsi la remédiation. La compartimentation du Cr et plus particulièrement la concentration disponible en Cr(VI) des sols et des sédiments dérivés des roches ultramafiques et des serpentinites dépendent de la balance entre taux de production du Cr(III) et du Cr(VI) et leur consommation (réduction, adsorption sur les oxy-hydroxydes de Fe et d’Al) (Jardine et al., 1999; Oze et al., 2007).

II- Les sols développés sur roches ultramafiques

1- Pédogenèse sur roches ultramafiques

Les roches ultramafiques ou ultrabasiques, issues de l'intrusion et de la cristallisation d'un magma mantellique, sont composées majoritairement d'olivines et de pyroxènes. Ces roches à très faible teneur en silice (moins de 45%) présentent généralement plus de 90% de minéraux mafiques, plus de 18% d'oxydes de magnésium et un taux d'oxydes de fer élevé (Bariand et al., 1977). Au sein de la croûte terrestre, les roches ultramafiques et les serpentinites des complexes ophiolitiques ne représentent qu'environ 1% des roches affleurantes (Oze et al., 2007)(Fig. I_3), et la complète répartition spatiale des affleurements à la surface de la Terre permet d'observer la pédogenèse à partir de ce type de roches sous toutes les conditions climatiques. L'altération des roches et la pédogenèse sont dépendants de nombreux paramètres comme la nature de la roche, la topographie, les agents biologiques, le temps et bien évidemment le climat (Jenny, 1942). Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'altération de ces roches dans les conditions intertropicales, où l'altération chimique hydrolytique et la lixiviation sont intenses.

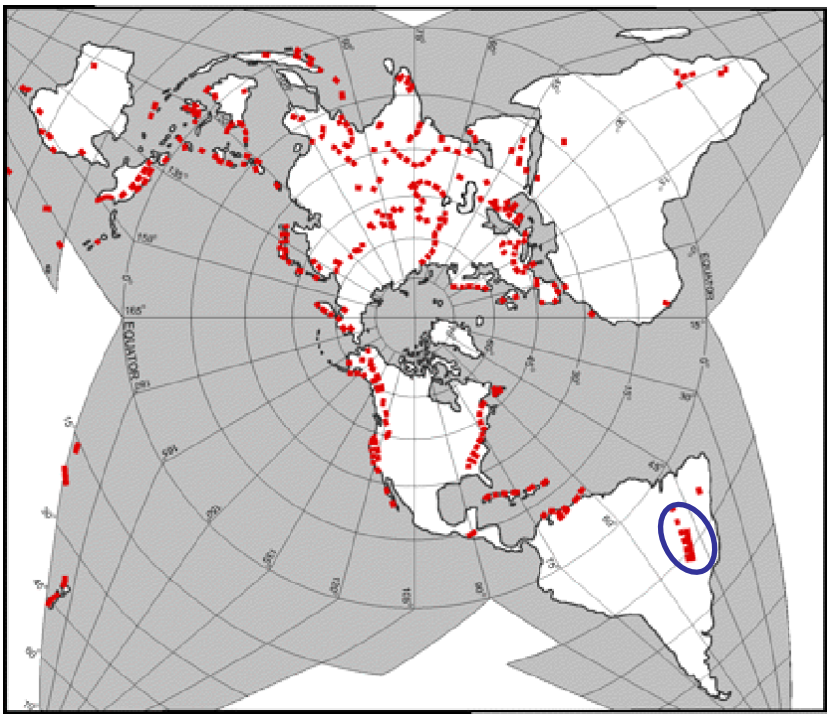

Figure I_3 – Carte de la répartition des serpentines et ophiolites (Oze et al., 2007).

L'altération des péridotites (dunites et pyroxenites) an milieu intertropical est bien documentée en raison de l'accumulation d'éléments métalliques au sein des puissantes couvertures latéritiques[5] qui en découlent. La latérite couvre environ 32 % de la surface terrestre, où domine actuellement l'altération de types monosiallitique et ferrallitique (Pédro, 1968; Nahon, 2003). Mais, l'épaisseur des latérites pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres, celles-ci représentent plus de 85% de la couverture totale des sols (pédologique) existant à travers le monde (Nahon, 2003). Les massifs péridotitiques et leur couverture latéritique existent au Brésil, à Cuba, en Afrique, en Indonésie et Papouasie Nouvelle-Guinée, en Australie et en Nouvelle-Calédonie (Fig. I_4). Le processus moteur de la formation de ces couvertures est l'hydrolyse des minéraux primaires constituant la péridotite.

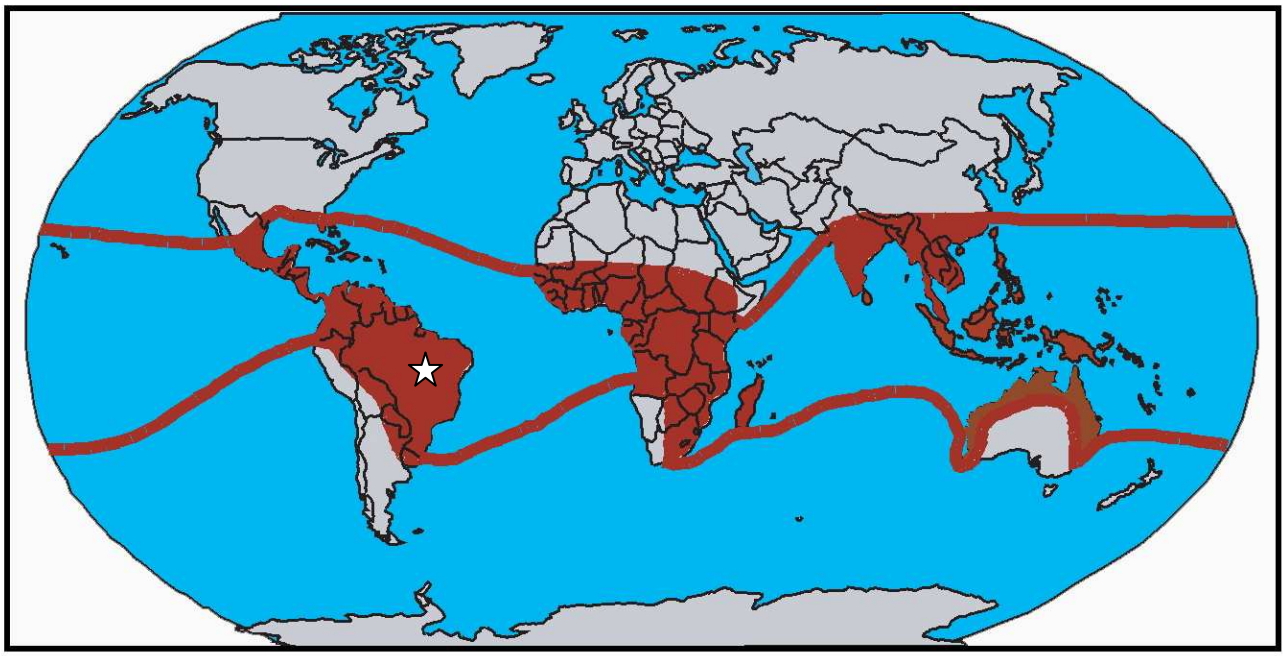

Figure I_4 - Carte de la répartition des domaines de développement et/ou conservation des couvertures latéritiques d'après Pedro (1968), (les latérites fossiles ne sont pas représentées**).**

[5] Le terme de latérite est utilisé ici pour désigner tous les matériels meubles ou indurés qui constituent les horizons superficiels et profonds des profils d'altération en milieu intertropical. Les conditions ont pour conséquence de favoriser l'accumulation massive d'oxydes de fer (Nahon, 1976; Nahon et al., 1979).

Pédogenèse sur les roches ultramafique en milieu intertropical

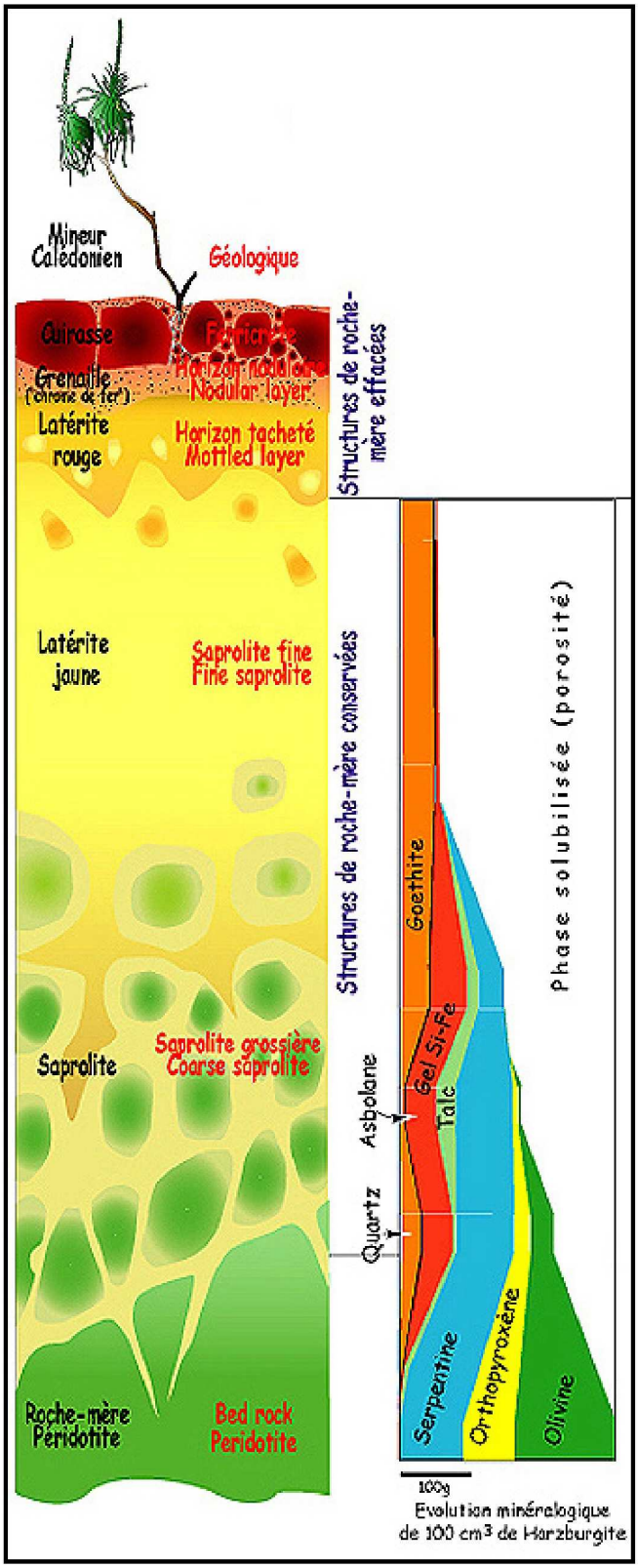

Figure I_5 – Profil d'altération type sur roche ultramafique *(modifié d'après Traoré et al., 2008)*

En milieu intertropical, les premiers stades de l'altération de ces roches, ferromagnésiennes et pauvres en Al et Si, se caractérisent par une libération totale des cations alcalins et alcalino-terreux (Ca, Mg, K, Na) et du silicium (Bosio et al. 1975; Trescases, 1975 et 1979; Nahon et al., 1982a; Colin et al., 1985 et 1990). Le Mg plus soluble dans les conditions oxydantes quitte le système en premier, suivi par la silice qui peut précipiter de nouveau car le seuil de saturation des solutions intra cristallines est rapidement atteint (Sears et Langmuir, 1982).

Les ETM, associés aux minéraux primaires, sont également libérés de leur hôte silicaté et dans les conditions oxydantes régnantes, le Fe, mais aussi le Mn sont insolubilisés et vont rapidement précipiter sous forme d'oxydes. Cela conduit à la formation d'argiles smectitiques associées à des oxydes comme de la goethite (Fig. I_5) (Bosio et al. 1975; Trescases, 1975; Nahon et al., 1982b; Colin et al., 1985). Les solutions de percolation vont petit à petit lixivier les éléments les plus mobiles. Une partie du Si et du Mg est incorporée dans des phases argileuses secondaires comme les «garniérites» (Garnier, 1867). Les garniérites, terme générique appliqué aux phyllosilicates riches en Mg (serpentine, talc, chlorite) et smectites (saponite, nontronite) dans lesquels une grande quantité du Mg est substitué par du Ni (Brindley et Phan Thi Hang, 1973; Brindley, 1980; Besnus et al., 1985; Manceau, 1984), sont bien connues puisqu'elles sont le principal minerai de Ni des gisements latéritiques. Elles présentent donc un intérêt économique de premier ordre. Ainsi, en 1867, Jules Garnier écrit: «Il sera d'un haut intérêt d'étudier plus complètement les gisements du Nickel à la Nouvelle-Calédonie et de voir si

l'industrie ne saurait point tirer partie de ce métal, dont le prix, comme on sait, est assez élevé» (Annales des Mines, 1867).

La garniérite s'exprime uniquement dans les zones où le drainage est faible, lorsque le lessivage devient trop important celle-ci devenant instable (Istock et Harward, 1982). La garniérite constitue donc, au sein des sols, une phase secondaire uniquement transitoire, mais importante dans la dynamique des métaux. En effet, au sein de sa structure, les substitutions atomiques sont importantes, provoquant un désordre. Celui-ci associé à la faible charge des feuillets, facilitent l'adsorption des molécules variées (eau, cations, molécules organiques) au niveau de l'espace interfoliaire (d = 18 Å). Ainsi, certains éléments comme le Ni saute de piège en piège tout au long du profil en fonction de la stabilité des phases porteuses (Trescases, 1975).

Les études isovolumétriques et isoéléments menées par Trescases (1975) ont permis d'établir l'échelle de mobilité relative des éléments au cours de l'altération des massifs ultramafiques de Nouvelle-Calédonie: Mg>Si>Ni>Mn-Co>Al>Fe-Cr. Le fer, issu de l'hydrolyse des minéraux primaires (olivines, pyroxènes et serpentines) mais aussi des minéraux secondaires comme la garniérite et peu mobile en conditions oxydantes, s'accumule donc au sein des profils sous forme d'oxydes de Fe[6], goethite et hématite (Esson et Dos Santos, 1978; Schwertmann et Latham, 1986, Becquer et al., 1995 et 2006). Ainsi, ces sols peuvent être exceptionnellement riches en fer ferrique et hydraté (Trescases, 1975; Colin et al., 1985; Becquer et al., 1995; Becquer et al., 2001; Becquer et al., 2006). Les autres éléments peu mobiles comme Ni, Al, Cr et Co sont incorporés au sein des oxydes de Fe et de Mn substitués (Nalovic et Quantin, 1972; Trescases, 1975; Colin et al., 1985; Schwertmann et Latham, 1986; Manceau et al., 1987; Schwertmann et al., 1989; Quantin et al., 2002a;Oze et al., 2004b; Becquer et al., 2006; Vidal-Torrado et al., 2006). La substitution aluminique, substitution la plus courante, peut être très importante et atteindre respectivement 17 % et 33 % dans les hématites et les goethites naturelles (Norrish et Taylor, 1961; Schwertmann et al., 1979; Trolard et al., 1995). Cette substitution, courante en milieu intertropical, augmente la stabilité des oxydes d'autant plus qu'elle est élevée (Torrent et Schwertmann, 1987). Des substitutions par du Ni, Mn, Co, Cr et Zn peuvent aussi être importantes (Nalovic et Pint, 1972; Nalovic et Quantin, 1972; Trescasses, 1975; Cornell et Schwertmann, 1996).

Par lixiviation des éléments les plus mobiles, les sols développés sur les roches ultramafiques en milieu intertropical ont tendance avec le temps à être exclusivement constitués d'oxydes de Fe substitués (Ouangrawa et al., 1996), qui forment un continuum depuis des composés amorphes jusqu'à des composés bien cristallisés (Cornell et Schwertmann, 1996). Leur surface spécifique est importante (60-200 m^2 g^{-1} pour les goethites et les hématites et 305-412 m^2 g^{-1} pour les amorphes, respectivement) (Herbillon, 1994; Sumner, 2000).

En conditions supergènes, le Mn est également rapidement immobilisé au sein des profils sous formes d'oxyde de Mn comme l'asbolane ou la birnessite. Ils sont généralement présents de manière diffuse au sein des sols (Gasser et al., 1995; Manceau et al., 1987; Quantin et al.,

[6] On regroupe sous ce terme les oxydes de fer *sensu stricto* et les oxyhydroxydes. Le même terme est utilisé pour les oxydes de manganèse.

2002a). Les oxydes de Mn sont plus complexes et moins bien caractérisés que les oxydes de Fe, notamment car ils sont moins abondants, souvent dispersés et présentent un «désordre» cristallin apparent (McKenzie, 1989). Comme pour les oxydes de Fe, de nombreuses substitutions sont possibles de Mn(IV) par Mn(II) et Mn(III) et par d'autres cations métalliques (Taylor, 1968). Bien que les oxydes de Mn soient généralement peu abondants, ils sont d'une grande importance dans la dynamique des ETM puisque leur affinité pour Co et Ni est forte (Taylor, 1968; McKenzie, 1989). Ces oxydes constituent ainsi des phases porteuses de Co, Ni, Ba et Zn très réactives (Buckley, 1989; Quantin et al., 2002b; Manceau et al., 2007). Selon Manceau et al. (2007), la forte capacité de rétention des revêtements[7] ferromanganeses pour certains ETM résulte de la forte affinité des ces métaux pour la vernadite (Mn(IV), Fe^{3+}, Ca, Na) $(O, OH)_2$; nH_2O). Ces derniers, tout comme les oxydes de fer, sont sujets à la réduction bactérienne, par l'intervention de bactéries ferri- et mangani-réductrices ce qui peut ainsi augmenter la solubilisation des métaux (Bousserrhine et al., 1999; Quantin et al., 2002a).

Originalité des sols tropicaux ultramafiques

En climat intertropical, la lixiviation intense des éléments mobiles conduit à la perte en certains éléments (nutriments, Mg et Si) et à la concentration d'autres, comme les métaux (Fe, Al, Cr, Ni, Co,…). Ces sols se caractérisent donc par une faible teneur en nutriments Ca, K, N et P, un rapport Ca/Mg particulièrement bas et présentent de fortes teneurs en métaux comme le Ni, Co et Cr (Walker, 1954; Whittaker et al., 1954; Proctor et Woodell, 1975; Jaffré, 1980; Rabenhorst et al., 1982; Brooks, 1987; Baker et al., 1992). Pour toutes ces raisons, ces sols présentent une fertilité chimique faible et par conséquent une activité biologique spécifique (Walker, 1954; Proctor et Woodell, 1975). Le stress imposé par ces sols aux végétaux a engendré une sélection naturelle et des plantes adaptées à ces milieux se sont développées formant des écosystèmes spécifiques (Lee et al., 1977; Jaffré, 1980; Reeves et al., 2007). Ces sols sont ainsi généralement le siège d'une végétation tolérante voire métallicole qui a su s'adapter au stress métallique et nutritionnel (Reeves et al., 2007). Ils forment par conséquent des écosystèmes spéciaux, où règne un endémisme important, et sont souvent considérés comme des «hot spots» de biodiversité (Myers et al., 2000). De nombreuses plantes hyperaccumulatrices de Ni mais aussi de Ca, Mg sont présentes sur ces sols, notamment sur le massif de Niquelândia (Brooks, 1987; Brooks et al., 1990; Reeves et Baker, 2000; Reeves et al., 2007).

[7] Revêtement ou Coating, les oxydes de Mn précipitent souvent à la surface des minéraux.

2- Occurrence du chrome dans les roches ultramafiques et leurs produits d'altération

Dans la croûte terrestre, le chrome est présent à tes teneurs variant de 100 à 200 mg kg^{-1} principalement dans les roches ultramafiques (Goldschmidt, 1970). Au sein des sols, les concentrations en Cr sont généralement faibles (moyenne 84 mg kg^{-1}) (Ure et Berrow, 1982), mais la teneur peut atteindre 125,000 mg kg^{-1} dans le cas de sols développés sur des roches ultramafiques (Adriano, 1986). Le Cr au sein des roches ultramafiques s'exprime principalement sous deux formes: les spinelles-chromifères ou chromites, et en substitution dans les olivines et les pyroxènes. Le spinelle-chromifère $(Mg,Fe^{2+})(Cr,Al,Fe^{3+})_2O_4$, minéral accessoire commun des roches ultramafiques et mafiques, est le seul minéral contenant une concentration significative en Cr (10-20 wt. Cr %).

Au sein des chromites, le Cr peut seulement être assigné en position octaédrique étant donné sa forte préférence pour celui-ci, alors que Fe(II) se trouve systématiquement en position tétraédrique (Paktunc et Cabri, 1995). Le pôle pur chromite ($FeCr_2O_4$) est atypique dans les milieux naturels (Cooper, 1980; Von knorring et al., 1986; Pan et Fleet, 1991; Sack et Ghiorso, 1991; Burkhard, 1993; Christofides et al., 1994; Challis et al., 1995; Suita et al., 1996; Deer et al., 1996; Mathiesen, 1999). La teneur en Cr_2O_3 varie entre 18 et 62%, celle en Al_2O_3, en FeO, Fe_2O_3 et MgO entre 0 et 33%, 0-18%, 2-30% et 6-16%, respectivement. Le Cr au sein des minéraux primaires est toujours trivalent.

Dans les roches, la chromite se rencontre en grains arrondis ou informes. La ségrégation des cristaux de spinelle produit des amas lenticulaires allongés dans le plan de rubanement ou en nids informes. Les chromites peuvent donc être localisées dans certains niveaux de la formation rocheuse formant ainsi des veines de chromites traversant l'encaissant.

Les processus de libération de Cr(III) en solution à partir de la chromite, principale source géologique de chrome et exploitée, sont peu connus car ce minéral est connu pour sa résistance vis-à-vis de l'altération, la diagenèse et du métamorphisme «low grade» (Malpas, 1992; Hoffman et Walker, 1978). Cependant, dans la littérature, la chromite a fait l'objet de nombreuses observations d'altération, mais elles sont souvent incomplètes. De nombreux auteurs décrivent une association fine de la chromite avec divers produits d'altération (Horninger, 1941; Golding et Bayliss, 1968; Beeson et Jackson, 1969; Ulmer, 1974). Pour expliquer ces associations, ils font tous intervenir un phénomène de métamorphisme/serpentinisation de la formation; Mais, ils n'envisagent pas toujours les mêmes conditions et processus pour expliquer l'évolution géochimique de la chromite. Cependant, tous ont mis en évidence l'association de la chromite avec une phase riche en Fe (ferrichromite) et des minéraux hydrothermaux issus du passage d'un fluide serpentinisant (Horninger, 1941; Golding et Bayliss, 1968; Beeson et Jackson, 1969; Ulmer, 1974; Spier et Ferreira-Filho, 2001). La juxtaposition intime du noyau de chromite, de la bordure de ferrichromite et de la magnétite prouve que l'altération s'est opérée à une température où les réactions solide-solution entre les différentes phases sont très lentes lors du passage du fluide serpentinisant (Horninger, 1941; Golding et Bayliss, 1968; Beeson et Jackson, 1969; Ulmer, 1974). Lorsque les conditions physico-chimiques locales le permettent, la dissolution incongruente de la chromite serait suivie par la précipitation de produits d'altération qui incorporent des quantités variables de Cr.

L’auréole de ferrichromite résulterait de l’exsolution préférentielle d’Al et de Mg par rapport à Fe et Cr. L’hétérogénéité morphologique et chimique des produits d’altération est probablement due aux variations et aux caractéristiques du milieu (Barbosa et al., 1991; Barbosa, 1992). L'étendue de la transformation en ferrichromite dépend de l’importance de la serpentinisation et de la fracturation du massif (Barbosa et al., 1996).

D’autres auteurs interprètent l’altération des chromites par des phénomènes d’altération supergènes et de décomposition (Trescases, 1975; Barbosa et al., 1996; Robles-Camacho et Armienta, 2000; Oze et al. 2004b; Traoré et al., 2008). Trescases (1975) montre que dans les profils de Nouvelle-Calédonie, la chromite s’accumule au sein des sols lors de l’altération de la roche mère, engendrant ainsi un enrichissement en chromite et donc en Cr au sommet des profils d’altération. Même si celle-ci est très résistante, une altération a pu être cependant mise en évidence. Cette altération se limite à une simple corrosion suivie de la précipitation d’un résidu insoluble chromo-alumino-ferrifère (Trescases, 1975). Robles-Camacho et Armienta (2000) envisagent que l’interaction prolongée des chromites avec de l’eau riche en oxygène lors du passage de fluides serpentinisants pourrait avoir libéré du chrome en solution dans la zone étudiée. La réaction de dissolution de la chromite au contact de l’eau envisagée est:

$$4FeCr_2O_4 + 6H_20 + 4CO_2 + 7\ O_2 \quad = \quad 8HCrO_4^- + 4HCO_3^- + 4Fe^{3+}$$

Au Mexique, des événements tectoniques et hydrothermaux ayant affecté le massif auraient favorisé les réactions d’altération *via* la formation d’une bordure de ferrichromite (Robles-Camacho et Armienta, 2000). Ces mêmes auteurs mettent en évidence le caractère original du revêtement des chromites avec sa bordure d’exsolution et son importance dans l’altération des chromites. En effet, ils suggèrent que la dissolution des bordures de magnétite riche en Cr, provoquant la désintégration et donc la fragmentation des chromites, favorise la dissolution de ces dernières en augmentant leur surface spécifique.

Le chrome est également présent au sein des olivines et pyroxènes des roches ultramafiques, en substitution du Fe, puisque Cr(III) est probablement l’élément de transition le plus analogue au Fe(III) (Manceau et al., 2000). Les teneurs en Cr dans ces minéraux peuvent être relativement importantes avec couramment 1 % Cr wt. au sein des augites et jusqu’à 10 % Cr wt. dans les enstatites (Grapes, 1981; Von Knorring et al., 1986; Challis et al., 1995; Deer et al., 1996). Lors de l’altération de la roche mère en conditions intertropicales, ces minéraux sont hydrolysés assez rapidement et le Cr(III) est libéré. Selon Oze et al (2004b), le Cr associé aux phases secondaires comme les oxydes est principalement le résultat de l’hydrolyse de ces seuls minéraux, les chromites étant beaucoup plus résistantes. Enfin, des serpentines de Californie (USA) contenant des concentrations en Cr d’environ 1 500 mg kg^{-1} ont été rapportées par Page et Coleman (1967), mais généralement le Cr est uniquement présent à l’état de trace dans ces minéraux (Oze et al., 2004b).

Chapitre II
Présentation du site d'étude
et
Matériels et méthodes

C'est en raison de leurs ressources potentielles en nickel que les géologues ont initialement porté leur attention sur les massifs ultramafiques du Brésil et notamment sur le complexe ultramafique de Niquelândia. Ainsi, le premier écrit portant sur ce complexe date du début des années 70, il s'agit d'un contre rendu final d'une étude sur Niquelândia menée par Araujo et al. (1972). Puis, durant le dernier quart du 20ème siècle, plusieurs études portant sur l'altération de ce massif et plus particulièrement sur la formation des altérites riches en Ni ont été menées par la communauté internationale et par les chercheurs Brésiliens (Figuerio et al., 1970; Bosio et al., 1975; Melfi et al., 1980; Trescases et Oliveira, 1981; Leonardos et al., 1982; Novikoff et al., 1983; Marini et al., 1984; Colin et al., 1985 et 1990; Oliveira et al., 1992). Parallèlement, de nombreuses études pour la plupart menées par des Brésiliens ont porté sur l'origine de la mise en place du complexe (Rivalenti et al., 1981; Girardi et al., 1986; Ferreira-Filho et al., 1992 et 1994). Depuis, aucun chercheur ne s'est penché sur le massif de Niquelândia.

I- Présentation du site d'étude - le complexe ultramafique de Niquelândia

1- Contexte géologique du massif

Des roches ultramafiques se sont formées tout au long des différentes étapes de l'histoire géologique du Brésil, mais elles sont plus abondantes dans les boucliers archéens et protérozoïques qui représentent 60% de la surface du pays.

Le complexe ultramafique de Niquelândia, situé dans l'état de Goiás, fait partie d'un ensemble aligné selon un axe SSW-NNE d'âge mésoproterozoïque (Ferreira-Filho et al. , 1994) (Fig. II_1). Le massif intrusif affleure selon une zone étirée de 40 sur 20 kilomètres au Nord-Est de Niquelândia. Il s'insère dans un ensemble plus large de trois massifs ultramafiques avec les massifs de Barro-Alto et Canabrava (Fig. II_1a). La zone d'étude fait l'objet d'une exploitation minière du Ni et Co par la société Brésilienne Votorantim Metais.

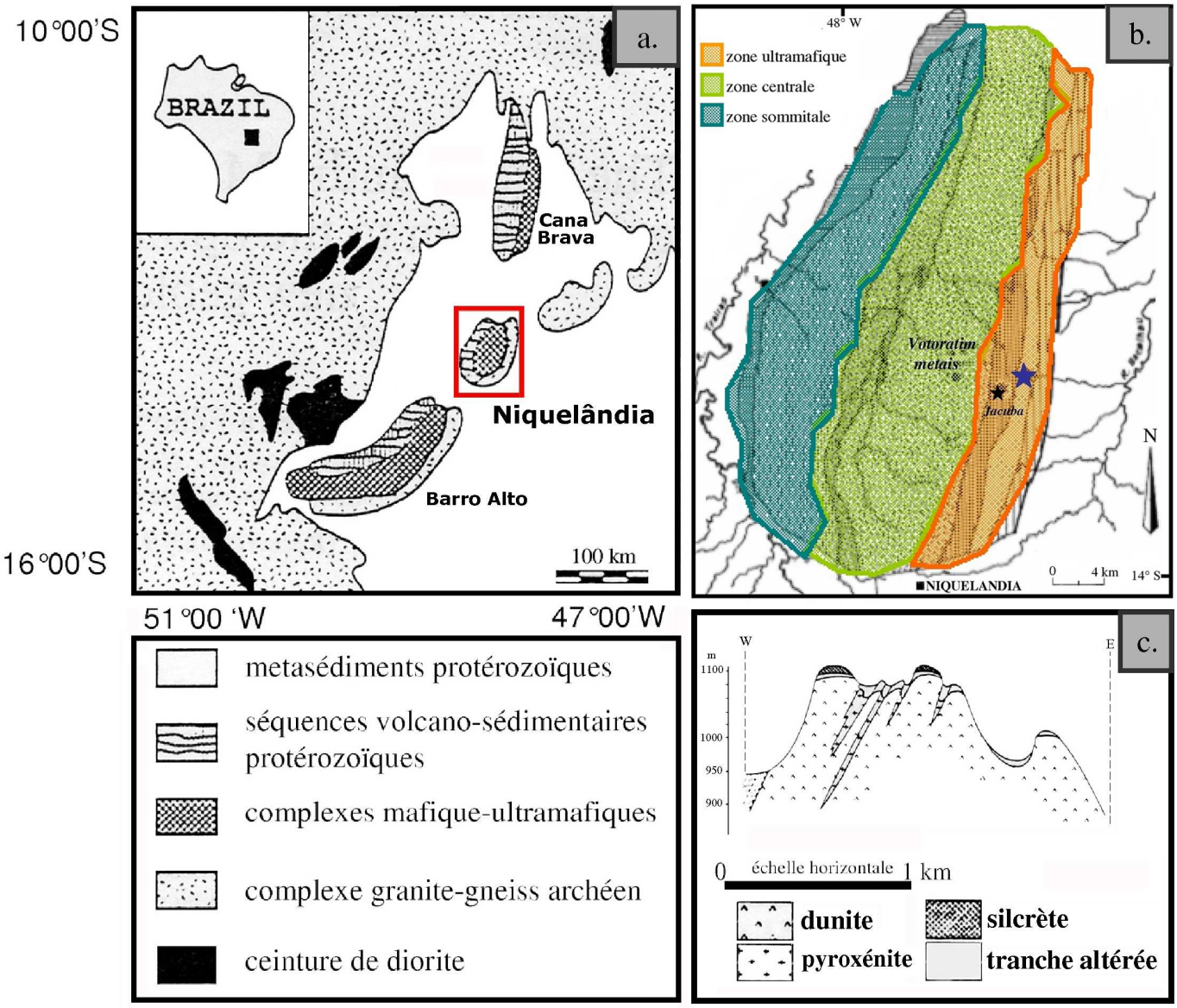

Figure II_1 – Cartes et coupe des massifs ultramafiques du Goiàs, Brésil. *(⋆= toposéquence)*
a., b. localisation du massif de Niquélândia et carte géologique, **c.** coupe schématique de la zone ultramafique (modifié d'après Motta et al, 1972; *Girardi et al., 1986,* CRPM *Coordenador Geologia. e Recursos Minerais*, et Melfi et al., 1980).

La structure du massif ultramafique présente un pendage global de 60° vers l'ouest. Le complexe peut être subdivisé en trois zones ou trois couches (ultramafique, centrale et sommitale) d'après la description de Motta et al. (1972) (Fig II-1b). La zone ultramafique présentant une largeur moyenne de 4 km, est celle qui possède les altitudes les plus importantes: jusqu'à 1100m d'altitude (Fig. II_1c). Cette zone est subdivisée en un niveau inférieur dunitique et en un niveau supérieur rubané, où alternent dunites et pyroxénites. Les dunites sont toujours serpentinisées, avec un taux variable (10 à 95%). Des veines de chromite apparaissent intercalées au sein de cette zone (Melfi et al., 1980; Rivalenti et al., 1981). La zone centrale est plus épaisse (8 km), elle se compose essentiellement de gabbros. Enfin, la zone sommitale présente différents types de lithologies, plagioclasio-pyroxénite, gabbros anorthosés et anorthose.

La mise en place de ce complexe fait encore l'objet de nombreuses discussions au sein de la communauté des géologues. Le massif est constitué par une grande intrusion ignée dans la croûte terrestre, qui a été inclinée et érodée et qui affleure maintenant autour de ce qui semble être le bord de cratons (craton de San-Francisco à l'Est *(2)* et craton Amazonien à l'Ouest *(1)*) (Fig. II_2). Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer la formation des unités ultramafiques et du massif en général: un corps composite fait de deux complexes d'âges distinct (Danni et Leonardo, 1981) ou un complexe unique stratiforme de type BIC (Bushveld Igneous Complex, Afrique du Sud) (Rivalenti et al., 1981). Dans l'hypothèse d'un massif composite, le gabbro de la zone sommitale, se serait formé dans un deuxième temps par intrusion au sein des roches en place.

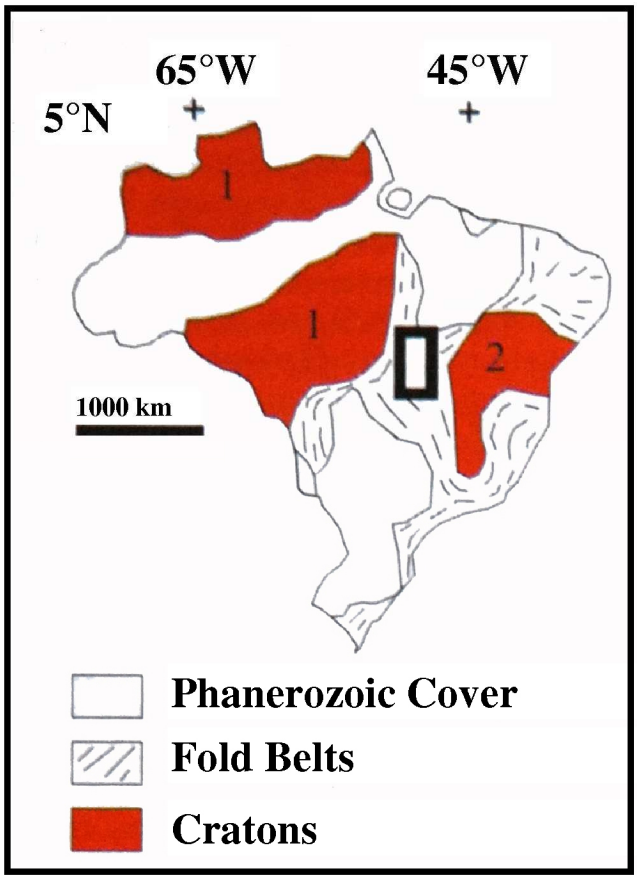

Figure II_2 – Mise en place des massifs ultramafiques.

Le complexe ultramafique forme un massif montagneux émoussé, bordé par des gabbros moins résistants vis-à-vis de l'altération supergène, dominant de vastes étendues aplanies d'origine métasédimentaire. Topographiquement (Fig.II_1c), des zones basses prédominent, sous forme de bas-fonds comblés de matériels ferrugineux colluviaux, parfois indurés en cuirasse à proximité des axes de drainage. Ces bas-fonds sont cernés de collines à versants en pente forte, où la roche peu altérée ou de la latérite affleure. Le sommet des plus hautes collines est toujours coiffé d'une silcrète[1] jouant un rôle protecteur vis-à-vis de l'érosion et à l'origine de ce relief.

[1] La silcrète est un type de conglomérat cimenté par de la silice, ici il s'agit d'un niveau du profil d'altération cimenté.

Cette silcrète s'est formée pendant la pénéplanation du continent sud américain, au tertiaire inférieur (Fig. II_3) (King, 1956).

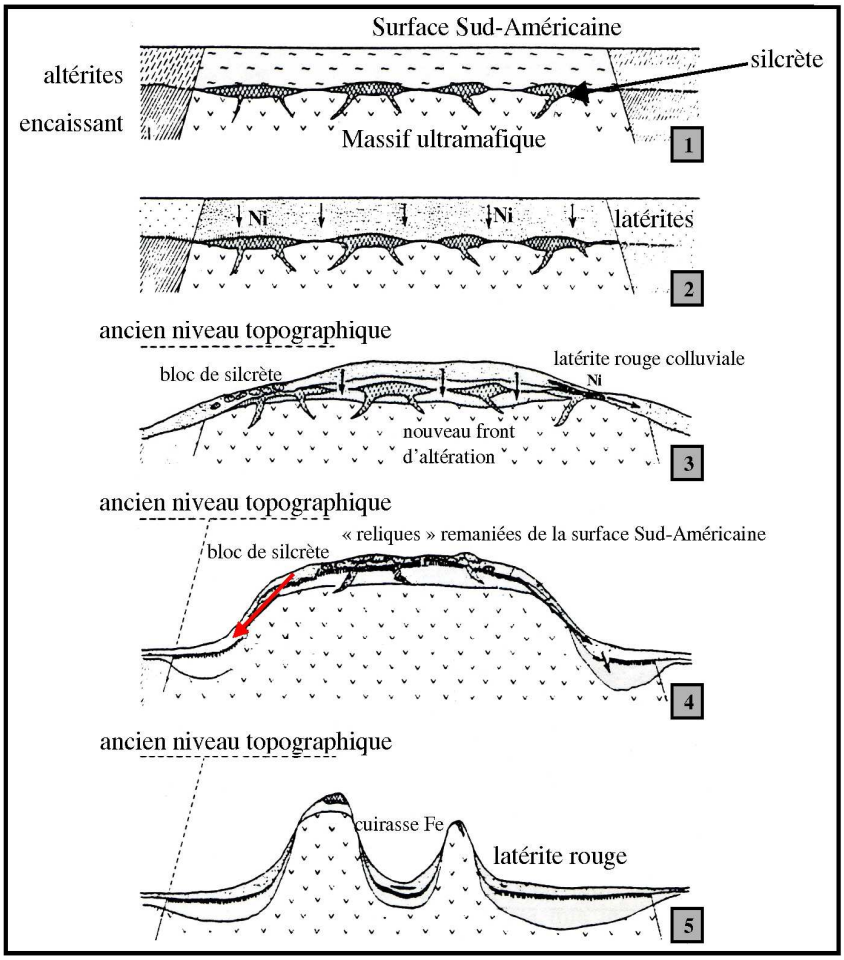

Figure II_3 – Evolution topographique du complexe de Niquelândia au cours du tertiaire (1-3) et du quaternaire (4 et 5) *(modifié d'après Melfi et al., 1980).*

L'altération d'un massif ultramafique ne conduit à un gisement latéritique que dans la mesure où le contexte morpho-tectonique est suffisamment stable pour garantir la préservation du manteau d'altérites, faute de quoi l'érosion progresse plus vite que l'altération. Les gisements de Ni comme ceux du Goiás sont donc en général associés à des surfaces d'aplanissement, dont l'élaboration a demandé plusieurs millions, voire plusieurs dizaines de millions d'années (Melfi et al., 1980). Le relief actuel du Brésil a été sculpté depuis le Crétacé supérieur, après le soulèvement du continent Sud-Américain.

L'altération superficielle importante a conduit à la formation d'immenses couvertures ferrugineuses et latéritiques à la base d'anciens profils d'altération des roches ultramafiques. Généralement, les silicifications sporadiques (Santos, 1974; Melfi et al., 1980), dont la fréquence et l'intensité pourraient être expliquées par un épisode climatique plus sec au tertiaire (Moreira, 1977), ont conduit à l'induration de niveaux de silcrète (1+2). Les niveaux de silcrète ont eu un rôle protecteur vis-à-vis de l'érosion. Ainsi, plus récemment, tandis que la phase d'aggradation du cycle «velhas» établit une nouvelle surface d'aplanissement, une bonne part

du complexe ultramafique ainsi protégé s'échappe de la mise à niveau et demeure en relief (King, 1956). Ainsi, par hydrolyse et lessivage du matériel sur-jacent, un nouveau niveau topographique s'est dessiné au niveau de la silcrète, qui forme des grands plateaux dans le paysage (3). Au cours du temps, les grands plateaux ont été entaillés au gré des discontinuités et niveaux moins résistants de la silcrète (4). Aujourd'hui, seules les parties les plus résistantes de la silcrète témoignent de ces niveaux et modèlent le paysage (5). Le rôle de la silcrète dans la pédogenèse sera d'ailleurs discuté.

2- Climat

Le climat est intertropical, caractérisé par un contraste fort entre la saison humide (octobre – mars) et la saison sèche (mai – septembre), et par une faible amplitude thermique annuelle. La température moyenne est comprise entre 18 et 22°C. Les précipitations régionales varient de 1400 à 1700 mm (Fig. II_4) et sont reparties sur moins de six mois (octobre/novembre à fin mars). Le massif, étant un des seuls reliefs de la région et étant bordé à l'est par un lac d'une grande superficie (retenue artificielle Serra da Mesa), les précipitations sur le massif sont probablement plus importantes que celles mesurées régionalement (1600-1800 mm). En effet, la formation de nuages au-dessus du lac a pu être observée lors des diverses campagnes d'échantillonnage, et en début de saison sèche (mars-avril) de petits épisodes pluvieux localisés sur le massif ont ainsi pu être observés. Cependant, aucune donnée météorologique fiable n'est disponible pour le massif.

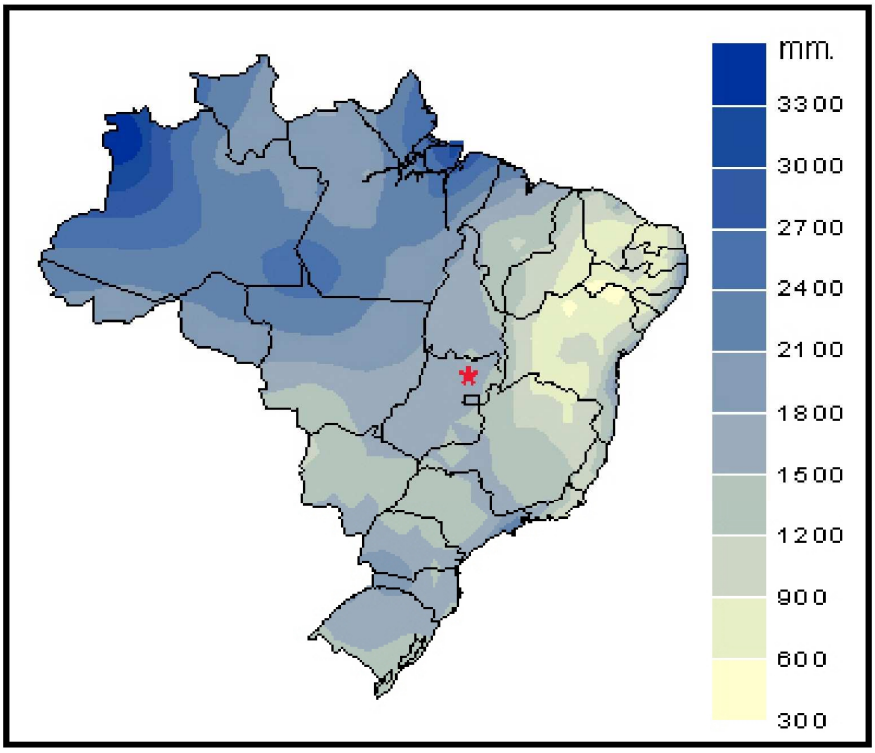

Figure II_4 - Carte de la répartition pluviométrique du Brésil en mm par an ***(moyenne réalisée sur la période 1931-1990) document INMET[2].***

[2] Instituto Nacional de METerologia, www.inmet.gov.br

3- Végétation

La végétation, qui se développe dans la région est de type savane, connue sous le nom de «Cerrado» au Brésil. Cette végétation, adaptée à cette région du Brésil au climat contrasté, s'étend sur 204 000 000 ha (Fig. II_5). Il existe divers types de Cerrado selon la densité de la végétation présente: le «cerradão», une forêt assez dense avec des arbres de 10-15 m; le «cerrado típico», une savane arborée; le «campo sujo», une savane arbustive et le «campo limpo», une steppe herbacée avec de rares arbustes (Ribeiro et al., 1983) (Fig. II_5).

Le Cerrado, est considéré comme un hotspot de conservation mondiale de la biodiversité[3] (Myers et al., 2000). Le Cerrado développé sur les trois sites ultramafiques (Niquelândia, Barro-Alto et Canabrava) richement minéralisés (Co, Cr, Ni), présente un fort endémisme et une flore tolérante voire hyperaccumulatrice de métaux (Brooks et al., 1990; Reeves et al., 2007). Ces zones exceptionnelles sont menacées car elles sont actuellement prospectées ou exploitées par les entreprises minières.

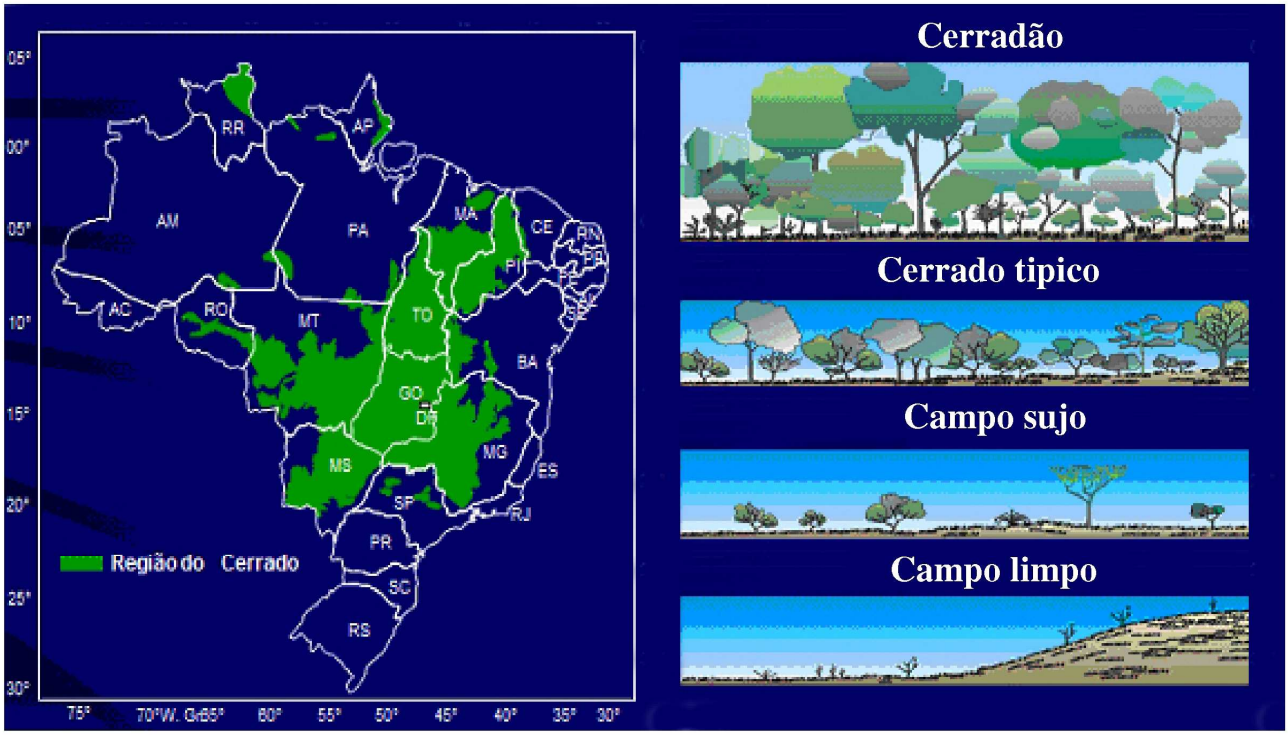

Figure II_5 - Végétation de type "Cerrado": étendue et diversité (*adapté de Ribeiro et al. 1983***).**

Alors que sur les gabbros se développe une savane de type arborée («cerrado típico»), sur les roches ultramafiques se développe uniquement une végétation herbacée ou arbustive basse («campo limpo»). Dans le paysage, il est ainsi facile de distinguer les limites du complexe ultramafique et du gabbro.

[3] La biodiversité désigne la diversité du monde vivant, il s'agit d'un concept inventé par Walter G. Rosen en 1985. Le Brésil est considéré comme représentant d'un cinquième de la biodiversité mondiale. Un hotspot de biodiversité est une zone géographique représentative de la biodiversité, présentant une grande richesse en espèces. On dénombre actuellement 35 Hotspots dans le monde.

4- Echantillonnage

L'étude pédologique, réalisée en 2005 à l'échelle du paysage, a permis de décrire la distribution des sols en fonction des variations géologiques et géomorphologiques (Garnier et al., 2006). Des fosses pédologiques ont été creusées le long d'une toposéquence représentative du milieu (Fig. II_6).

La campagne d'échantillonnage a été réalisée en période humide en février 2005 puis d'autres observations ont été réalisées entre novembre 2006 et août 2008. Enfin, en février 2008 un complément d'échantillonnage sur site a pu être réalisé.

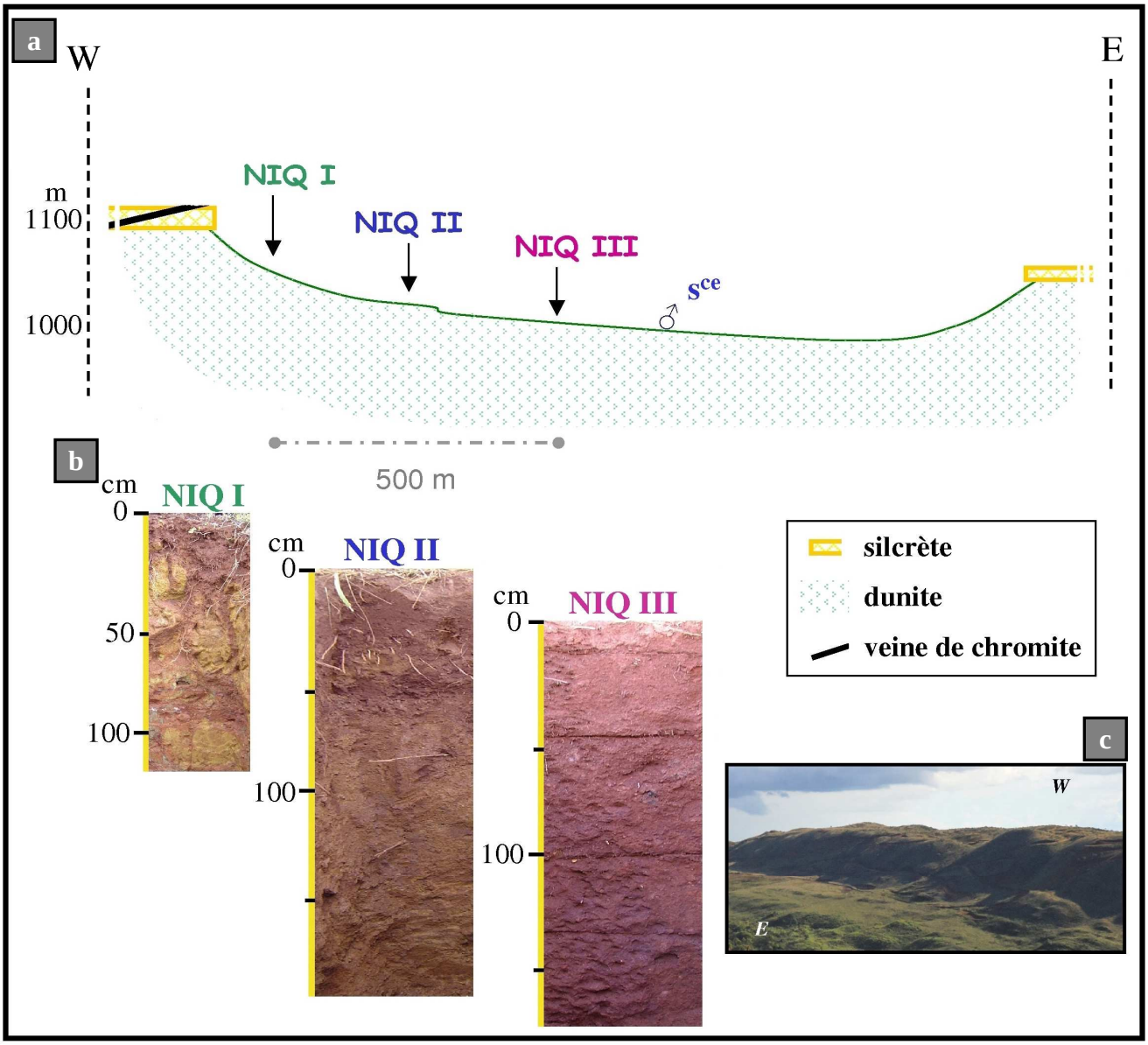

Figure II_6 - Schéma de la toposéquence (a), des profils de sol (b) et localisation de la toposéquence (c).

Les trois sols sélectionnés sont des sols développés sur une dunite, ils correspondent:

- à un Cambisol (IUSS, 2006) peu profond avec de l'altérite «garniéritique»: **profil NIQ I**.
- à un Ferralsol (IUSS, 2006) développé en bas de colline, au niveau de la rupture de pente: **profil NIQ II**.
- et à un Ferralsol (IUSS, 2006) développé sur la zone aplanie de fond de vallée: **profil NIQ III**.

Les différents horizons des profils de sol ont été décrits (structure, texture, couleur, présence d'eau libre, de cailloux ou racines) et échantillonnés (ex: NIQ II-1 à II-7) (Fig. II_7). Une première campagne d'échantillonnage a été réalisée à la tarière dans le cadre d'une étude préliminaire. Les résultats obtenus à partir de ces échantillons ont fait l'objet d'une publication qui est présentée dans le chapitre suivant. Entre cet article et la thèse, la nomenclature des sols a été changée pour différentes raisons: le sol TOP 7 correspond au sol NIQ I, le sol TOP 8 au sol NIQ II et le sol TOP 9 au sol NIQ III. Le sol TOP 5 n'a pas été conservé dans le cadre de cette thèse.

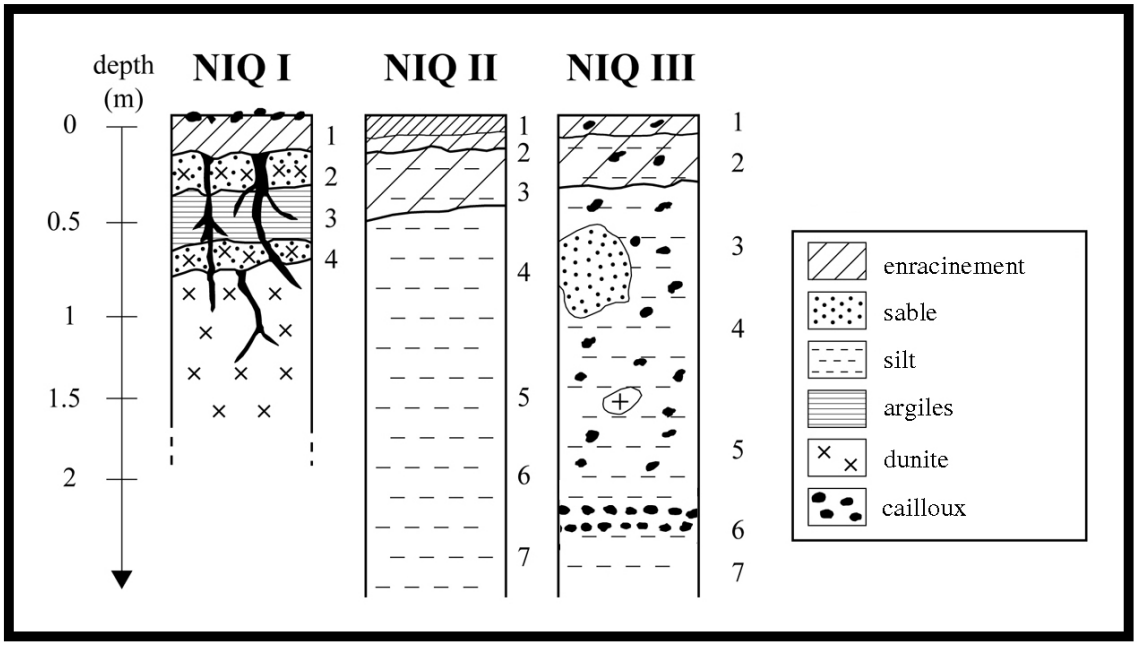

Figure II_7 - Profils des trois sols, avec les différents horizons délimités.

Deux types de roche mère ont été échantillonnés, à proximité de la fosse NIQ II et en profondeur grâce à des forages de la mine situés à proximité, mais aussi de la garniérite, une roche de type gabbro et des veines de chromite ainsi que des sables ou arènes chromifères présents sur le plateau et dans les zones de ruissellement. Un sol situé en dehors de la toposéquence a également été étudié, CHR-IV (Fig.II_8).

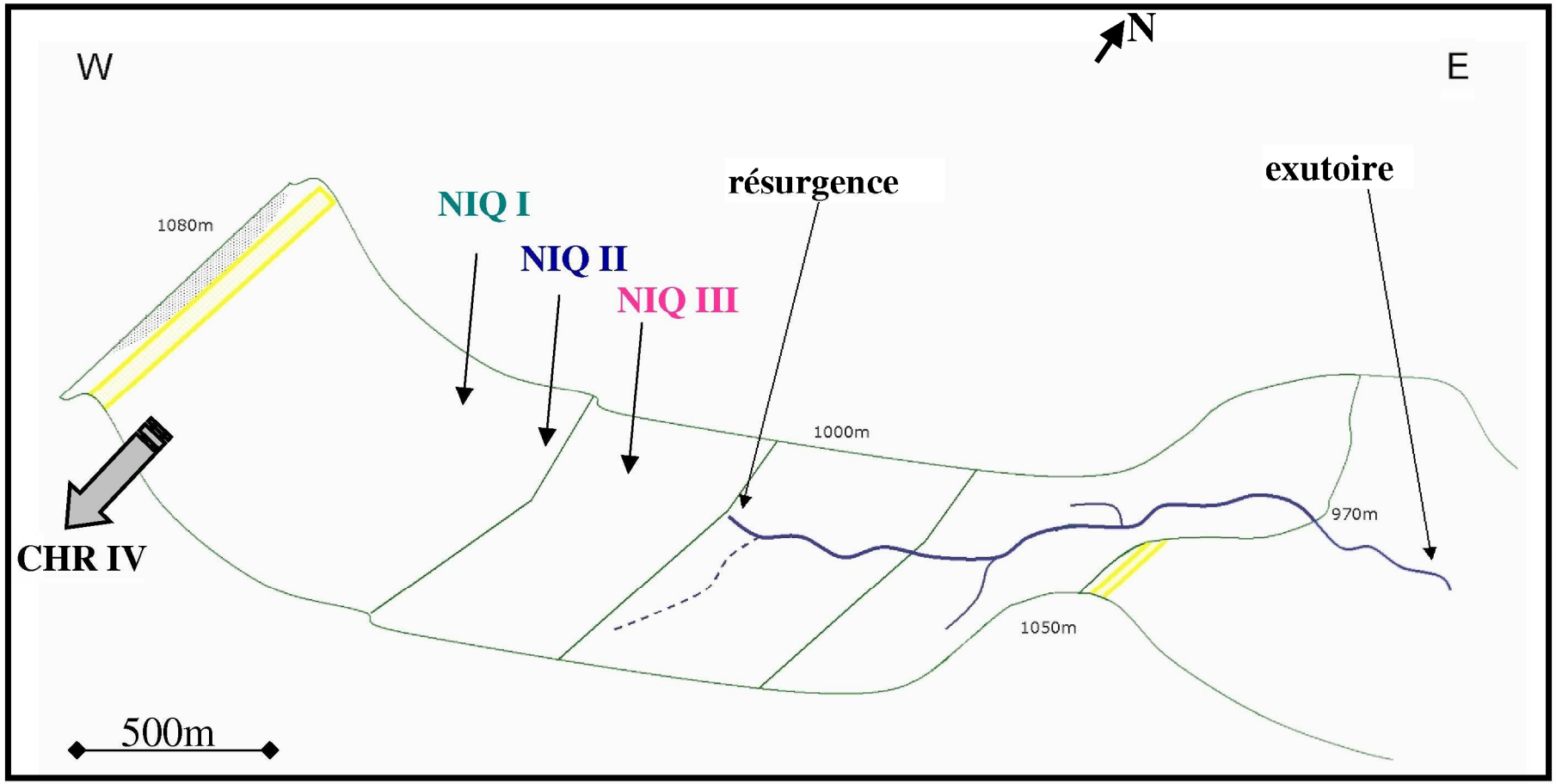

Figure II_8 – Schéma du bassin versant et localisation des sols.

Du fait qu'il est traversé par deux veines de chromite, ce sol présente un intérêt particulier dans le cadre de cette étude (Fig. II_9). Ce profil d'altération se situe au sud de la toposéquence (14°20,339'; 48°23,759'), à 1089 m d'altitude, i.e. en haut de la colline juste sous la silcrète. L'activité minière n'a pas permis de réaliser d'observations après la première campagne d'échantillonnage.

Figure II_9 – Photographie du profil de sol CHR IV.

II- Matériels et méthodes

1- Caractérisation des sols

Avant analyse, les échantillons ont été séchés à température ambiante et tamisés à 2 mm.

a- Capacité de rétention, densité et granulométrie des sols

Des cylindres de sol ont été prélevés dans différents horizons afin de mesurer la capacité de rétention par gravimétrie et la densité des sols. La distribution granulométrique a été réalisée par la méthode de la pipette Robinson après dispersion et suspension des sols pour l'ensemble des horizons. L'ensemble de ces mesures a été réalisé à l'Embrapa Cerrados, à Brasilia.

b- pH des sols

Les mesures du pH ont été réalisées dans de l'eau ultrapure et une solution de KCl 1M (pH_{H2O} et $pH_{KCl,}$ respectivement) après agitation par retournement de 30 minutes, avec un rapport sol/solution de 1/5.

c- Teneur en matière organique

La matière organique du sol a été dosée selon la méthode de Walkley et Black (1934) modifiée, à l'Embrapa. La méthode est basée sur l'oxydation du carbone organique par le dichromate de potassium en milieu sulfurique. Le dichromate est introduit en excès et la teneur en carbone organique est obtenue à partir d'une titration en retour du dichromate par Fe(II). La teneur en matière organique est calculée à partir du dosage du carbone organique, sachant que celui-ci représente selon une estimation 58 % en moyenne de la matière organique (Waksman, 1936).

d- Analyse élémentaire

La dissolution totale des sols et des roches mères échantillonnées a été réalisée afin de connaître la composition totale élémentaire. La méthode de dissolution choisie est une attaque acide d'environ 100mg de l'échantillon préalablement finement broyé dans un mortier en agate. Après 2 heures de macération à 20°C dans 5 ml d'acide fluorhydrique concentré et 1,5 d'acide perchlorique concentré dans un bêcher en Téflon, l'ensemble est placé sur une plaque chauffante à 180°C pendant une nuit jusqu'à évaporation totale de la solution. L'échantillon est ensuite repris avec 3,75 ml d'acide chlorhydrique concentré et 1,25 ml d'acide nitrique concentré, avant une dilution avec de l'eau ultrapure. Un géostandard (Serpentine UB-N) a également été introduit au sein des séries d'échantillons afin de s'assurer du bon rendement de la dissolution totale.

L'ensemble des éléments solubilisés dans les différentes solutions est dosé par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry). La calibration de l'appareil est réalisée avec des solutions standard dans la matrice appropriée. Tous les 10 échantillons en moyenne, un standard est analysé et la standardisation refaite tous les 20 échantillons à l'aide de solutions étalons spécifiques de l'extraction réalisée. Ce protocole de dosage a été utilisé pour tous les dosages de cations de la thèse.

2- Minéralogie et compartimentation du chrome dans les sols

L'analyse élémentaire renseigne sur les teneurs totales en éléments mais n'indique pas leur spéciation et leur disponibilité. Pour cela il convient d'accéder à la compartimentation des éléments et de caractériser chimiquement et minéralogiquement les phases porteuses présentes. Il existe plusieurs approches certaines sont directes, d'autre indirectes.

Les approches directes utilisées sont des méthodes physiques comme le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à une détecteur de photons X (energy diffusive spectrometry - EDS), la microsonde électronique, la diffraction des rayons X, le Mössbauer mais aussi des mesures d'absorption des rayons X (XAS), comme le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Strusture) et la micro-fluoresence des rayons X. L'ensemble de ces techniques permet de connaître la composition mais aussi la structure cristalline de phases porteuses, voire l'état d'oxydation de certains éléments.

a- Microscopie électronique à balayage et microanalyse

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images en haute résolution de la morphologie d'un échantillon et ainsi de caractériser notamment la surface des agrégats et l'arrangement entre les grains. Couplée à l'EDS et à la microsonde électronique, le MEB permet d'avoir accès à la composition des phases porteuses. Des observations sur des lames minces de roches mères prélevées sur la zone d'étude (dunite et chromite) mais aussi sur des plots de sols et de garniérite inclus dans des résines puis polis ont été réalisées afin d'observer l'arrangement et la nature des différentes phases minérales présentes au sein des agrégats. Les mesures ont été réalisées à l'Université d'Orsay sur un MEB-EDX Phillips avec une intensité de 15 000 volts et 1,5 à 1,7 µA. Les analyses élémentaires ont été effectuées par EDSsur des plages de 2 microns de diamètre avec un temps de mesure de 120 secondes. Les analyses élémentaires ont été effectuées sur la microsonde électronique CAMECA de l'Université de Brasilia. Les conditions de mesures utilisées sont les suivantes: un faisceau de 15kV de 5 à 10 µm, avec une aire de mesure de 1µm et un temps de 10 à 15 secondes par éléments. Des programmes spécifiques aux argiles minéralogiques et aux spinelles ont été utilisés pour caractériser certaines phases porteuses du Cr.

b- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes au sein d'un mélange. Cette technique permet d'observer d'éventuelles évolutions des proportions des différentes phases minérales dans un profil et d'un profil à un autre. Les analyses minéralogiques des sols et des roches mères ont donc été réalisées sur poudres de roche, de sol mais aussi sur des fractions de sol (fractions argileuses séparées par centrifugation et fraction magnétique). Les mesures ont été réalisées en partie au sein du laboratoire IDES à Orsay dans les conditions analytiques suivantes: l'appareil utilisé était un PANalytical X'pert pro MDP utilisant une anticathode au cuivre et un filtre au nickel devant un détecteur linéaire à 127 canaux. Afin d'atténuer le rayonnement dû à la fluorescence du fer, présent en forte quantité dans les sols étudiés, l'énergie minimale de détection a été relevée. Par conséquent, le temps de

mesure a été porté à 200 secondes par pas d'angle de 0,0167°. Les mesures sur les poudres de sol ont été réalisées en deux fois, avec un programme pour les petits angles utilisant des fentes divergentes, et un autre pour les grands angles utilisant des fentes programmées afin d'irradier toujours la même surface (10 mm) au cours de la mesure. D'autres mesures ont été réalisées au sein du laboratoire de géosciences de l'Université de Brasilia à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU-D/Max utilisant une anti-cathode de cuivre, un filtre de nickel, un monochromateur en graphite et une vitesse de balayage de 2° par minute.

Des séparations granulométrique et magnétique des échantillons choisis ont été effectuées au sein du laboratoire de géosciences de l'Université de Brasilia. Une centrifugation à 750 t/mn pendant 7 minutes d'une suspension de sol 1/5 (poids/volume) a permis de séparer la fraction la plus grossière. Le surnageant de la première centrifugation a ensuite été centrifugé 1500 t/mn pendant 30 minutes afin de concentrer la fraction argileuse du sol. Des mesures ont également été réalisées sur les fractions argileuses de certains échantillons (NIQ I-2 à 4) après solvatation à l'ethilenglycol et après un chauffage à 500°c pendant 3 heures afin de différencier les argiles minéralogiques. Des séparations magnétiques ont été effectuées sur certains échantillons afin d'analyser la composante magnétique des sols.

c- Mössbauer

Cette technique connue pour l'étude du fer a été utilisée afin de déterminer l'état d'oxydation du fer dans certains matériaux et notamment les argiles minéralogiques composant la garniérite. Les mesures ont été réalisées au sein du laboratoire des sciences de la matière de l'UnB (Université de Brasilia) par l'équipe de Vijayendra Kumar Garg.

d- Micro-fluorescence X et µXANES

La micro-fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire basée sur l'interaction rayonnement-matière. Cette technique permet de connaître la composition élémentaire d'objet de quelques microns et de réaliser des cartographies élémentaires des lames minces de sol.

Le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) est une méthode d'analyse spectroscopique par absorption de rayons X d'un matériau au voisinage proche de son front d'absorption, apportant des informations sur l'ordre local (et donc irrégulier) des composés. L'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X dont on fait varier l'énergie, l'absorption est mesurée en fonction de l'énergie de ce rayonnement incident. Pour une certaine valeur de l'énergie, on observe un saut d'absorption correspondant au seuil d'ionisation de l'élément étudié (Cr, Ni, ...). La région du XANES correspond à la structure fine du spectre d'absorption proche du seuil et est caractéristique de l'état électronique de l'élément; cette technique renseigne ainsi sur l'état d'oxydation du Cr.

Les mesures ont été réalisées en Suisse au SLS, *i.e.* Swiss Light Synchrotron, sur la ligne Lucia (Line for Ultimate Characterisation by Imaging and Absorption), qui permet des observations et mesures en microfaisceau.

e- Extractions sélectives séquentielles

Une des approches indirectes est d'effectuer des extractions sélectives séquentielles (ESS) qui permettent d'évaluer les stocks et les phases porteuses des éléments associés aux différents compartiments géochimiques présents dans la matrice du sol. La spéciation d'un élément associé aux diverses phases porteuses permet d'évaluer l'aptitude de celui-ci à être mobilisé, et ainsi le risque de le trouver sous forme disponible dans la solution du sol (Brown et al., 1999). Le principe des ESS est d'extraire les éléments associés aux phases solides avec des réactifs spécifiques d'agressivité croissante. Les fractions chimiques ainsi obtenues sont définies par le mode opératoire utilisé (extractant, concentration et conditions d'extraction), et non minéralogiquement. Cependant, les fractions se rattachent le plus souvent à des grandes classes des constituants du sol (oxydes plus ou moins bien cristallisés, carbonates, matière organique,….), pour lesquelles les extractants ont été sélectionnés. Il existe de nombreux protocoles d'extractions séquentielles présentant plus ou moins d'étapes et utilisant des extractants variés (Tessier et al., 1979; Kheboian et Bauer, 1987; Gasser et Dahlgren, 1994; Cornu et Clozel, 2000). Les critiques majeures faites aux extractions séquentielles sont la non spécificité des extractions, la réorganisation éventuelle des éléments solubilisés et la multitude d'extractants utilisés (Martin et al., 1987; Nirel et Morel, 1990; Cornu et Clozel, 2000). Cependant, cette technique est pertinente pour déterminer la compartimentation des éléments au sein de sols (Shuman, 1985; Schramel et al., 2000; Han et al., 2001). Le protocole utilisé dans cette étude est issu de Quantin et al. (2002b) (Tab. III_1). Ce dernier comprend 7 grandes étapes et permet de distinguer 7 grands compartiments:

(1) L'extraction à l'eau (H_2O-extractable) donne accès à la fraction des ETM disponibles immédiatement par l'intermédiaire de la solution du sol.

(2) Le deuxième compartiment extrait correspond à la fraction dite «extractible» ou «échangeable», couramment extraite par des solutions salines (KCl-extractable). Ce compartiment bien que généralement quantitativement faible est supérieur à celui extrait par l'eau et est important d'un point de vue environnemental dans la mesure où il représente la fraction des éléments facilement disponible avec les ions de la solution du sol.

(3) Les oxydes de Fe et de Mn sont plus ou moins réactifs vis-à-vis des métaux et sensibles à des changements de conditions pédoclimatiques, il apparaît judicieux de les distinguer dans le protocole de compartimentation des métaux dans le sol. Par conséquent, trois compartiments ont été distingués: les oxydes de manganèse (Mn-Ox), de fer amorphes (Fe-Ox.1) et de fer bien cristallisés (Fe-Ox.2).

Les oxydes de Mn sont réduits avec une solution d'hydroxylamine 0,1 M non acidifié (pH 4.2)(Chao, 1972 modifié). Les oxydes de Fe amorphes, non cristallisés ou peu ordonnées, sont solubilisés par la méthode établie par Tamm (1922) et améliorée par Schwertmann (1964). Le Fe est solubilisé par l'acide oxalique, en milieu tamponné à pH 3 par une solution d'acide oxalate et d'oxalique d'ammonium. Les oxydes de Fe bien cristallisés sont solubilisés selon la méthode de Mehra-Jackson (1960), par une solution de Citrate-Bicarbonate-Dithionite (CBD). Le dithionite, qui est un réducteur très puissant, permet de mettre en solution par réduction les oxydes de Fe. Le Fe est maintenu en solution par complexation avec l'acide citrique en milieu

tamponné à pH 7 par le bicarbonate de sodium (Jeanroy et al., 1991; Loeppert et Inskeep., 1996; Pansu et Gautheyrou, 2003).

(6) Après extraction des fractions liées aux oxydes, la fraction oxydable liée à la matière organique (MO) et aux sulfures, est extraite à l'aide d'un oxydant puissant (H_2O_2) en milieu nitrique avec de l'acétate d'ammonium afin d'éviter une reprécipitation des éléments.

(7) Enfin, afin de connaître la composition de la fraction la plus difficilement extractible, la fraction dite résiduelle (RES), une attaque acide semblable à celle réalisée pour l'analyse totale des sols est réalisée. Cette dernière étape permet de faire un bilan de masse.

Etape	Fraction	Solution	Volume	conditions
1	Hydrosoluble (H_2O)	Eau ultrapure	10 ml	20°C, 30 mn, agitation rotative
2	Echangeable (KCl-extractable)	0,1 M KCl	10 ml	20°C, 2 h, agitation rotative
3	Oxydes de Mn (Mn-Ox)	0,1M $NH_2OH.HCl$	10 ml	20°C, 30 mn, agitation rotative
4	Oxydes de Fe amorphes (Fe-O.x1)	0,2 M $(NH_4)_2C_2O_4H_2O$ + 0,2 M $H_2C_2O_4$	10 ml	20°C, 4 h, agitation rotative dans l'obscurité
5	Oxyde de Fe cristallisés (Fe-0x.2)	CB: Na-citrate (78,4 g.l-1) + $NaHCO_3$ (9,82 g.l-1) $Na_2S_2O_4$	50 ml de CB 1 g de dithionite	80°C, 15 mn, puis 30 mn après ajout du dithionite, agitation magnétique
6	fraction oxydable matières organiques et sulfures (MO)	1) 0,02 M HNO_3 - 35% 2) 3,2 M NH_4OOCCH_3 (20% v/v HNO_3)	1) 3 ml - 8 ml 2) 5 ml	1) 85°C, 5h 2) après refroidissement, 20°C, 30mn
7	Résiduelle (Res)*	1) HF - $HClO_4$ 2) HCl - HNO_3	1) 5 ml - 1,5 ml 2) 3,75 ml - 1,25ml	1) 20°C 2h 2) 180°C, 12h

Tableau II_1 - description du protocole d'extraction séquentielle. **pour la fraction résiduelle, la prise d'essai a été ramenée à 100mg.*

En supposant qu'un oxyde de Fe est une solution solide binaire, Jeanroy et al. (1991) et Trolard et al. (1995) ont montré qu'il était possible, à partir des données de dissolution sélective, d'estimer le taux de substitution des oxydes de Fe. La différence entre les données obtenues par extraction des oxydes de fer bien cristallisés et des oxydes de fer amorphes ou mal cristallisés définit des concentrations en métal associé à l'oxyde de Fe selon la relation suivante:

$$\%Métal = 100 \frac{(Métal_{Fe-Ox2} - Métal_{Fe-Ox1})}{(Fe_{Fe-Ox2} - Fe_{Fe-Ox1}) + (Métal_{Fe-Ox2} - Métal_{Fe-Ox1})}$$

f- Extractions chimiques en parallèle

Afin d'améliorer notre connaissance du compartiment labile ou disponible correspondant aux éléments facilement mobilisables vers la solution du sol, des extractions ciblées sur ce compartiment ont été effectuées en parallèle du protocole d'extraction séquentielle.

Les teneurs en Cr labile des sols ont été évaluées par agitation de 1g de sol avec 25 ml d'une solution de KCl 1M ou KH_2PO_4 0,1M, pendant 1 heure à 20°C (Bartlett et James, 1996). En théorie, la solution de KCl extrait le Cr(III) labile et la solution KH_2PO_4 le Cr(VI). Le fort pouvoir complexant du PO_4^{3-} pour le Cr(III) comparé à celui pour le Cr(VI) devrait mettre également en solution le Cr(III) disponible, mais la majorité du $CrPO_4$ solubilisé ne reste certainement pas en solution, puisque son produit de solubilité est très faible (K_s= 2,4 x 10^{-23}). Le Cr(III) disponible ne constitue donc pas un artefact important lors de l'évaluation du Cr(VI) disponible par extraction au KH_2PO_4.

Après centrifugation, le surnageant est prélevé, filtré (0.45µm), et le Cr, ainsi que le Fe, Al, Mn, Ni et Co sont dosés par ICP. Enfin, la valence du Cr des extractions (KCl et KH_2PO_4) a été vérifiée par colorimétrie au DPC, *i.e.* 1,5 diphénylcarbazide (en milieu acide), celui-ci formant un complexe avec le Cr(VI) qui est dosé par spectroscopie UV à la longueur d'onde de 540µm (Rutland et al., 1991; Giusti et Barakat, 2005). Des mesures de spéciation du Cr en solution ont également été réalisées par voltampérométrie au CEREGE (Aix-en-Provence). Le protocole utilisé permet de doser à la fois le Cr(III) et le Cr(VI) présents en solution (Dominguez et Arcos, 2002). Le temps de mesure s'avérant trop important pour réaliser en routine la spéciation de l'ensemble des solutions, cette technique de dosage a juste été utilisée occasionnellement à titre de contrôle.

3- Cinétique d'échange isotopique

Au sein des sols, la disponibilité d'un élément est régie par trois concepts: l'intensité (i.e. l'activité de l'ion libre dans la solution de sol), la quantité (i.e. la quantité de l'ion qui peut être potentiellement déchargée de la matrice de sol dans la solution de sol) et le pouvoir tampon (i.e. la capacité de la matrice solide du sol à maintenir constante la concentration de l'élément cible dans la solution du sol) (Beckett, 1964; Echevarria et al., 1998).

Plusieurs approches permettent d'évaluer la disponibilité d'un élément au sein des sols: certaines sont directes (plantes, test ecotoxicologiques) (Morel, 1996) et d'autres indirectes (extractions chimiques, Diffusion Gradient in a Thin-film et l'échange isotopique) (Zhang et al. 1998; Echevaria et al., 1998). Les méthodes d'échange isotopique sont basées sur le principe qu'un traceur isotopique introduit au sein du système sol:solution s'échange entre le compartiment en solution et les phases solides de la même manière que l'élément non marqué (Tiller et al., 1972). Ainsi, en suivant la variation de la concentration en traceur, l'échange du Cr entre la solution et le solide est quantifié et caractérisé. La cinétique isotopique d'échange (CEI) est une méthode qui permet de distinguer différents pools d'élément disponibles selon leur cinétique d'échange et ainsi d'améliorer la connaissance des liaisons existant entre l'élément échangeable et les phases porteuses (Gérard et al., 2000). De plus, il a été démontré que les plantes prélèvent les éléments majeurs et les métaux (comme le Cd et le Ni) principalement depuis le compartiment isotopique échangeable (Fardeau, 1996; Gérard et al., 2000; Hamon et al., 1997; Massoura et al., 2006).

Considérations théoriques pour l'adaptation de la CEI au chromate

La méthode de cinétique d'échange isotopique du PO_4^{3-} (Fardeau, 1993) a été adaptée au cas du chromate afin d'étudier sa disponibilité en utilisant le $^{51}CrO_4^{2-}$ comme traceur. Plusieurs hypothèses et conditions doivent être satisfaites pour appliquer le concept de CEI à un nouvel élément chimique. Premièrement, l'isotope utilisé comme traceur doit avoir le même comportement que l'élément chimique étudié. Dans le cas du chromate, les transformations d'oxydation et de réduction du Cr durant la cinétique d'échange doivent être négligeables puisqu'elles peuvent créer un artefact important dans la mesure. Plusieurs précautions ont été mises en œuvre: i) les sols ont été irradiés aux rayons γ rendant quasi nulle la réduction microbienne du Cr(VI) (Bank et al., 2006); ii) le traceur n'est introduit que lorsque l'équilibre entre la solution et les phases porteuses est atteint, ainsi l'équilibre entre la réduction et l'oxydation, si ces dernières ont lieu, est également atteint. De plus, Oze et al. (2007) ont démontré que l'oxydation de Cr(III) dans les sols de Nouvelle-Calédonie, similaires à ceux étudiés, est limitée, et étant donné que le CrO_4^{2-} en solution est à l'équilibre au moment d'introduire le traceur, la réduction est également limitée. Les réactions d'oxydoréduction sont ainsi considérées comme négligeables. Deuxièmement, la quantité d'isotope introduit dans le mélange sol-solution à l'équilibre doit être négligeable devant la quantité de CrO_4^{2-} en solution afin d'éviter de modifier l'équilibre. Finalement, du point de vue des propriétés d'échange isotopique, le compartiment dans lequel le traceur est introduit doit être homogène. Tous les

ions chromates en solution au sein du mélange sont considérés comme identiques d'un point de vue de l'échange isotopique et ayant le même devenir (Hamon et al., 2004; Collins et al., 2006).

D'après le diagramme de stabilité du Cr (Fig. I_1), les formes stables de Cr(VI) se repartissent ainsi 70 à 95 % de $HCrO_4^-$ et 5 à 30 % de CrO_4^{2-} dans la gamme de pH des sols. Les hypothèses étant validées, alors la CEI permet la quantification des trois paramètres qui caractérisent la disponibilité d'un élément au sein d'un sol: l'intensité, la quantité et son pouvoir tampon.

L'activité spécifique de l'ion CrO_4^{2-} a été suivie par CEI sur une heure puis extrapolée pour des pas de temps plus importants, comme cela a été validé pour Ni, Zn et Cd (Echevarria et al., 1998; Sinaj et al., 1999; Gray et al., 2004). Le système sol/solution étant à l'équilibre, la concentration en Cr(VI) de la solution reste constante durant l'ensemble de l'expérimentation. Cet équilibre a été préalablement vérifié dans le temps, il est apparu qu'après 4 heures de mélange, la concentration en Cr(VI) restait constante. Ainsi, le suivi de la radioactivité dans la solution du sol (r_t en kBq kg^{-1}) permet de quantifier le compartiment labile de la phase solide (Et en mg kg^{-1}). L'équation décrivant la diminution de la concentration en Cr radioactif (r_t) en fonction du temps développée par Fardeau (1996) et successivement utilisée pour le Cd, le Ni et le Zn, a été appliquée au chromate (Eq.1):

$$r_t/R = r_1/R \times \left[t + \left(r_1/R \right)^{\frac{1}{n}} \right]^{-n} + r_\infty/R \qquad \text{(Eq.1)}$$

R est la concentration en Cr radioactif totale introduite à t=0 (en kBq kg^{-1}), r_1 est la concentration en Cr radioactif mesurée dans la solution du sol à t=1 min, r_∞ est la concentration en Cr radioactif après un temps d'échange infini et n est un paramètre décrivant le taux net de transfert du traceur depuis la solution vers la phase solide du sol pour t>1 min. Le rapport r_∞/R est la dilution maximale de l'isotope au sein du système sol:solution et correspond à la dilution totale de la concentration en Cr radioactif ajoutée au sein du compartiment labile de Cr(VI), i. e. $Cr(VI)_T$, d'où (Eq. 2):

$$r_t/R = r_1/R \times \left[t + \left(r_1/R \right)^{\frac{1}{n}} \right]^{-n} + Cr(VI)_S / Cr(VI)_T \qquad \text{(Eq.2)}$$

$Cr(VI)_s$ (en mg kg^{-1}) est la teneur en chromate de la solution du sol par kg de sol. Cette cinétique caractérisant le compartiment échangeable en Cr(VI), la teneur maximale de ce compartiment, i.e. $Cr(VI)_T$, avec lequel le traceur va s'échanger, doit être quantifier. Le traceur s'échangeant exclusivement avec les atomes de Cr(VI) associés susceptibles d'être échangés aux phases porteuses présentes au sein de l'échantillon, les résultats des extractions au KH_2PO_4 ont été utilisés. En effet, ces teneurs obtenues correspondent à la quantité de Cr(VI) chimiquement extractible, considéré dans la littérature comme le compartiment dit «échangeable». D'après le principe de dilution d'un isotope, le compartiment labile de chromate pour un temps compris entre 0 et t minutes est donné par l'Eq.3:

$$E_t = \frac{Cr(VI)_S}{\frac{r_t}{R}} \qquad \text{(Eq.3)}$$

Le facteur de capacité de l'échantillon a été estimé comme le rapport du compartiment instantanément disponible de chromate sur la concentration de chromate en solution, i.e. E_{1min} /C_{CrVI}.

Protocole expérimental

Dans une suspension de sol (10g/99ml eau distillée, 5 répétitions) mélangée par retournement pendant 17h, i.e. jusqu'à ce que la concentration de Cr en solution (C_{Cr}) soit constante, 1 ml de traceur $^{51}CrO_4^{2-}$ (1.6 kBq ml^{-1}) est injecté à t=0. Après 1, 4, 10, 40 minutes, une aliquote de solution de sol est prélevée à l'aide d'une seringue et immédiatement filtrée (cellulose de nitrate, 0.2µm) (Fig. II_10). Cette aliquote doit être petite au regard du mélange sol:solution et représentative du mélange afin de ne pas modifier le système à l'équilibre. La concentration en Cr de la solution C_{Cr}, i.e. somme Cr(III) et Cr(VI), a été mesurée dans la solution filtrée par ICP-MS et la méthode DPC a permis de vérifier que le Cr en solution est hexavalent, i.e. Cr(VI). La concentration en Fe des solutions a également été mesurée afin de vérifier qu'aucun colloïde de Fe n'était présent. La quantité de ^{51}Cr(VI) radioactif en solution a été mesurée aux différents pas de temps de l'échange isotopique à l'aide d'un compteur gamma. Le maximum de dilution du ^{51}Cr(VI) a été choisi en tenant compte des concentrations des espèces ioniques en solution et de la concentration totale associée à la phase solide, i.e. $Cr(VI)_s/Cr(VI)_T$. Puisque la majorité du Cr des sols est sous la forme trivalent [Cr(III)], une grande partie du Cr total ne participe pas à l'échange isotopique de Cr(VI). Par conséquent, la concentration totale de Cr(VI) de la phase solide $Cr(VI)_T$ participant à la CEI a été estimée par des extractions au KH_2PO_4 du Cr(VI).

Les cinétiques d'échange du chromate ont été réalisées en 2007 au Laboratoire Sols et Environnement (LSE) de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (Ensaia) sous la direction du Dr Echevarria, après des tests préliminaires en 2006.

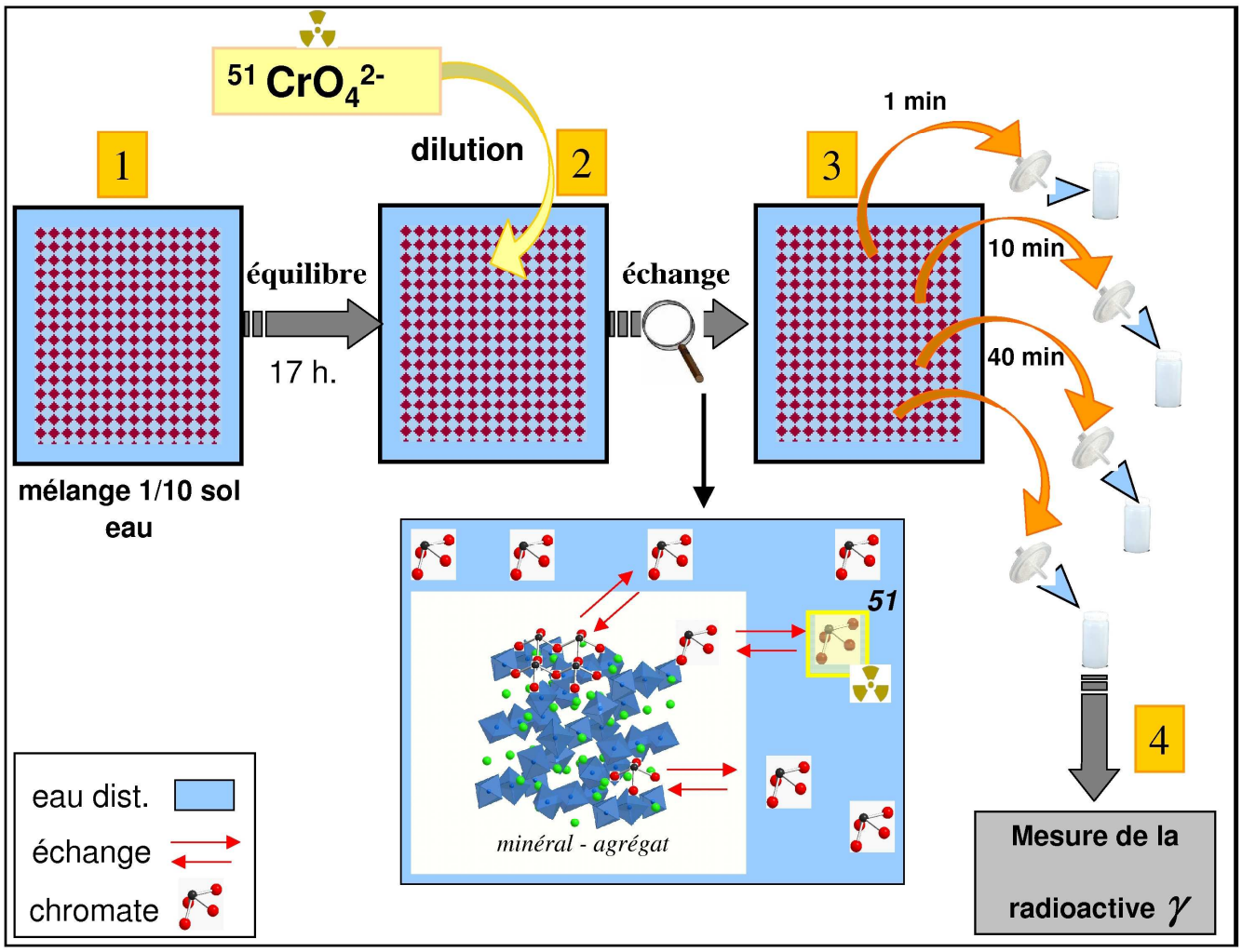

Figure II_10 – Protocole expérimental de la cinétique d'échange isotopique du chromate.

4- Mobilité *in situ* et en colonnes des éléments

Des expérimentations *in situ* et en laboratoire ont été menées afin d'acquérir le maximum de données pour évaluer la mobilité du chrome dans les sols et évaluer sa toxicité sur l'écosystème.

a- Les solutions du sol - bougies poreuses et eaux de surface

Le but est d'évaluer la mobilité des éléments au niveau de la toposéquence et plus particulièrement du Cr, au cours de l'année.

Des bougies poreuses ont été installées à différentes profondeurs au niveau des sols NIQ II et III avec six répétitions pour chacune des profondeurs choisies (Fig. II_11). Les dispositifs ont été installés début décembre 2006 à environ 20, 70 et 150 centimètres pour le sol NIQ II et 20 et 150 cm pour le sol NIQ III. Les horizons choisis permettront d'avoir à la fois une idée de la teneur en Cr au sein des horizons présentant la plus forte teneur en Cr(VI) disponible mais aussi d'avoir accès à la composition de l'eau du sol traversant les profils. Les bougies sont mises en dépression (0.6 atm) à l'aide d'une pompe et le lendemain l'eau est prélevée à l'aide d'une seringue. Des prélèvements des eaux du sol ont été réalisés tous les 15 jours environ, à partir de mi-décembre et tant que de l'eau était disponible dans les sols (juin 2007). Un dernier prélèvement a pu être réalisé en février 2008 lors d'une mission sur le site.

Afin d'évaluer la mobilité des éléments à l'échelle du bassin versant (BV), des prélèvements réguliers des eaux de surface (sources et cours d'eau) ont également été réalisés. Cela permet également de connaître les éléments en solution transportées depuis le complexe ultramafique et ainsi d'avoir une idée de l'impact du massif sur les écosystèmes environnants.

Malgré la bonne structure de ces sols, les événements pluvieux étant trop intenses, du ruissellement a été observé. Les eaux de ruissellement sont oranges et ainsi probablement chargées de nombreux colloïdes. Le ruissellement joue ainsi probablement un rôle non négligeable dans la mobilité des métaux au sein du BV. L'échantillonnage de ces eaux est très compliqué, cependant durant et à la fin d'événements pluvieux une partie de ces eaux ruisselant s'accumule ou transite dans de petites dépressions (quelques centimètres de profondeur) au gré de la topographie. Ainsi, au cours du suivi de terrain, il a été possible de prélever trois fois ces eaux. Des prélèvements d'eau de pluie ont également été réalisés, afin de connaître le signal d'entrée du système.

En fin d'année 2007, au vu des résultats obtenus sur les eaux du sol et de surface, la présence de colloïdes de Si a été envisagée. Ces derniers pouvant jouer un grand rôle dans la mobilité des éléments, un protocole a été mis en place sur l'échantillonnage de février 2008. Des filtrations en cascade des eaux ont été réalisé avec des filtres de 0.2, 0.025 µm et 10 KDa (MILLIPORE – filtre polyethersulfone PBGC). Les deux dernières filtrations sont réalisées par surpression d'azote (<2 bar). La présence d'éléments associés aux colloïdes est ainsi détectée en comparant les concentrations des solutions obtenues après filtrations.

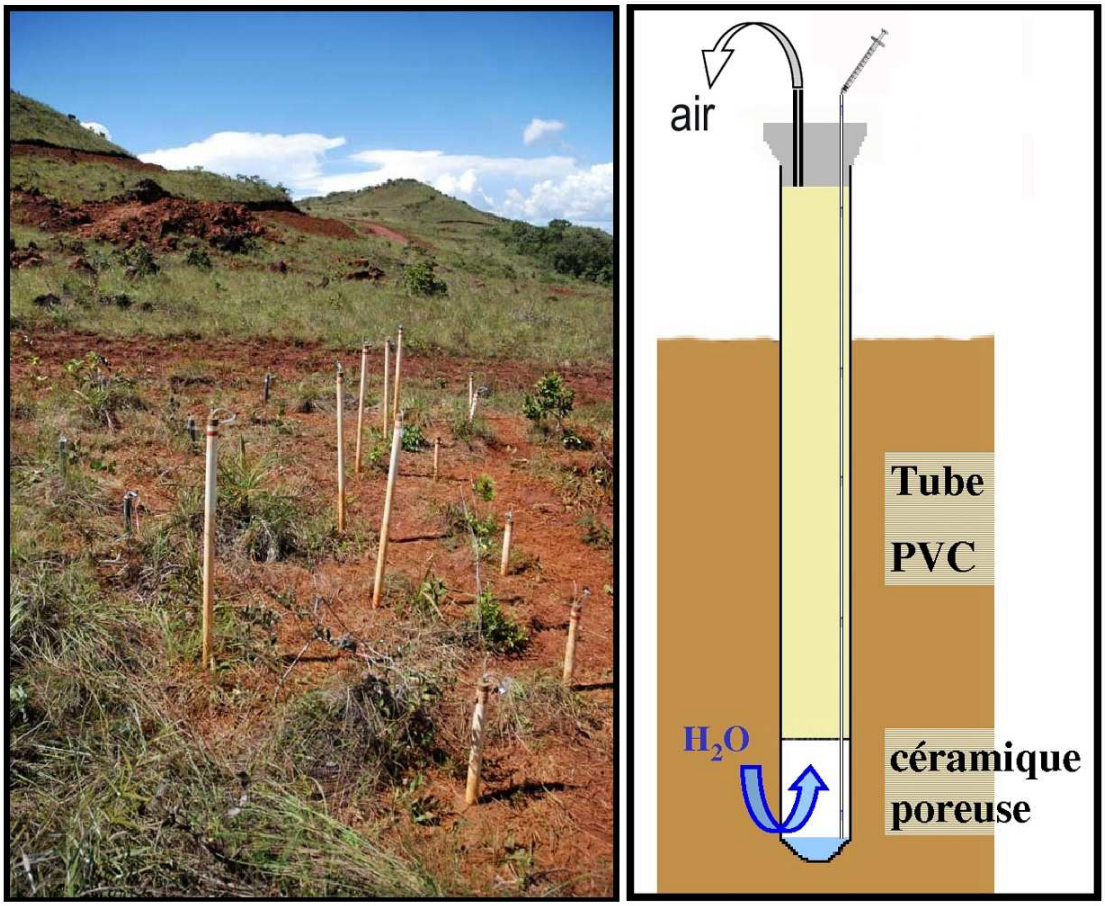

Figure II_11 - Photographie des bougies poreuses du sol NIQ II.

Notre choix s'est porté sur les bougies poreuses car ce type de dispositif semble avoir le moins d'interférence (adsorption-désorption) vis-à-vis du Cr. En effet, la rétention de certains métaux comme le Cr(III) pouvant être significative sur certains dispositifs (bougie poreuse, lysimètres, ….) (McGuires et al., 1992; Wenzel et Wieshammer, 1995). Ces bougies ont été testées par Becquer et al. (2003). La rétention de Cr(III) par la céramique diminuait la concentration en Cr de l'eau prélevée, mais la concentration en Cr(VI) n'était pas affectée par le dispositif.

Dans le cas des études des eaux du sol *in situ* ainsi qu'en laboratoire, le pH et le volume ont été mesurés. L'ensemble des eaux est filtré sur le terrain puis une partie est acidifiée pour la mesure des teneurs en cations, du DOC et une autre partie non acidifiée pour celle des anions.

b- Les colonnes de sol

Trois colonnes de sol (Fig. II_12) d'environ 145 centimètres de haut et d'un diamètre de 15.5 cm ont été prélevées en force au niveau du sol NIQ II fin février 2007, avec un tassement estimé d'une dizaine de centimètre. Trois colonnes ont ainsi été échantillonnées afin de s'affranchir au maximum de l'hétérogénéité du sol.

De l'eau distillée a été rajoutée en haut de colonne deux fois par jour à l'aide d'un dispositif simulant une pluie. Le volume poral de la colonne a pu être estimé, et est d'environ 17 litres. La quantité totale d'eau introduite dans chacune des colonnes est de 71 litres soit un peu plus de 4 fois le volume poral. L'évapotranspiration a pu également être estimée à partir du volume récupéré en bas de colonne, elle est d'environ 20% ce qui est bien inférieure à celle calculée par Lima et al. (1990) dans le Cerrado, 33%.

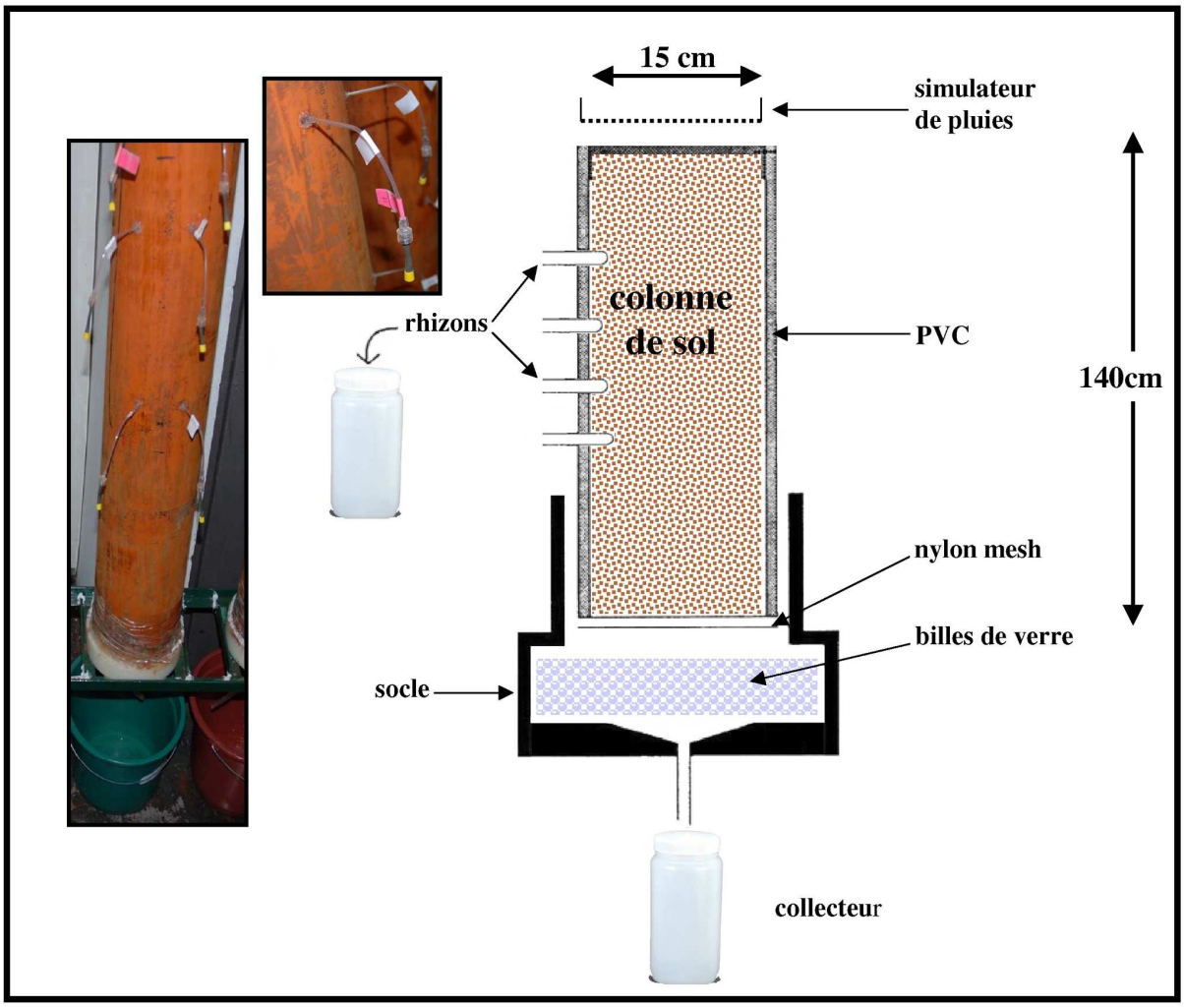

Figure II_12 – Photographies et schéma des colonnes de sol NIQ II *(dispositif modifié à partir de Cornu et al. (2000))***.**

Les bas de colonnes sont remplis avec des billes de verre afin de limiter les problèmes d'engorgement et de faciliter le drainage des colonnes. Puis deux feuilles filtres de 40µm (Nylon) sont installées en bas de colonnes pour permettre de retenir la majorité des particules fines transportées par la solution et éviter de combler et d'obstruer l'écoulement en bas de colonnes.

Des rhizons ont ensuite été installés à différentes profondeurs afin de prélever les eaux interstitielles dans les différents horizons du profil, ainsi que les eaux de bas de colonne (Fig. II_12). Pour chacun des niveaux choisis, un rhizon court (5 cm) et un long (10 cm) ont été mis en place au sein des colonnes. Les solutions ont pu être prélevées deux fois par semaine tout au long de l'expérience dans la plupart des rhizons. En général, même les rhizons proches de la surface ont pu fournir suffisamment de solution pour effectuer l'ensemble des analyses. Lorsque ce n'était pas le cas, les percolats des rhizons de même profondeur ont été mélangés afin d'avoir suffisamment de solution.

L'ensemble des eaux a été filtré et acidifié pour la mesure des teneurs en cations, après mesure du pH lorsque le volume est suffisant.

Afin de tester la représentativité de l'échantillonnage des eaux du sol à partir des rhizons, différents tests ont été réalisés avant et pendant le fonctionnement des colonnes de sol. Tout d'abord les rhizons ont été lavés à l'aide d'une solution HNO_3^- (2M). Puis, régulièrement des prélèvements successifs sur le même rhizon ont été entrepris, les concentrations des différentes solutions se sont avérées constantes. De plus, des tests colorimétriques du Fe(II) dissous ont été réalisés à intervalles réguliers afin de s'assurer qu'il n'y avait pas d'engorgement en bas de colonnes, et ils se sont tous révélés négatifs.

Chapitre III
Caractérisation préliminaire du site

Une étude préliminaire a été réalisée sur les sols prélevés à la tarière le long d'une toposéquence caractéristique du massif, afin d'avoir une esquisse de la minéralogie et la compartimentation des métaux au sein des sols de Niquelândia. Ces travaux ont permis de caractériser la distribution du Cr au sein des sols et de mettre ainsi en évidence l'existence d'une fraction plus facilement labile de Cr au sein des horizons profonds de deux sols de la toposéquence. Ce travail a fait l'objet d'un article publié en 2006 dans Journal of Geochemical Exploration, 82, p. 206-209.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
ELSEVIER
Journal of Geochemical Exploration 88 (2006) 206–209
JOURNAL OF GEOCHEMICAL EXPLORATION
www.elsevier.com/locate/jgeoexp

Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil

J. Garnier [a], C. Quantin [a,*], E.S. Martins [b], T. Becquer [c]

[a] *UMR 8148 IDES, UPSXI-CNRS, Bât. 504, 91405 Orsay Cedex, France*
[b] *Embrapa Cerrados, BR 020, km 18, rodovia Brasília/Fortaleza, CP 08223 CEP 73301-970, Planaltina-DF, Brazil*
[c] *UMR 137 Biodiversité et Fonctionnement des Sols, IRD/Embrapa Cerrados, CP 7091, 71619-970, Brasilia-DF, Brazil*

Received 29 April 2005; accepted 19 August 2005
Available online 9 November 2005

Abstract

The sources and the potential availability of chromium were investigated in ultramafic soils from Niquelândia (Goïas State, Brazil), with chemical extractions associated to mineralogical studies, in order to evaluate its bioavailability and its potential impact on the soil biodiversity. Cr contents are particularly high in the studied soils and its partitioning among the solid phase varies with the position in the landscape and depth. Most of the Cr is associated to Fe-oxides but the amount of exchangeable Cr(VI) is high, particularly in one soil profile. Cr availability is higher than expected, and Cr-tolerant vegetation is probably growing on these soils.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ultramafic soil; Chromium; Solid speciation; Availability; Brazil

1. Introduction

Soils developed from ultramafic rocks (peridotite and pyroxenite) are rich in metals, particularly in nickel and chromium. If the nickel dynamics and its impact on the ecology of ultramafic ecosystems have been widely studied, few works focus on chromium (Becquer et al., 2003). In these soils, Cr contents, as high as 15,000 mg kg^{-1}, have been reported (Oze et al., 2004). Within the bedrock, Cr-containing minerals are mainly chromite, magnetite and to a lower extend serpentine and pyroxene. In the ultramafic tropical soils, the main Cr-bearing phases are commonly chromite, Cr-magnetite and Fe-oxides (Oze et al., 2004; Becquer et al., 2005). Chromium is commonly present in soils as Cr(III) and Cr(VI), which are characterized by distinct chemical properties and toxicities. Cr(VI) is a strong oxidizing agent and is highly toxic, whereas Cr(III) is a micronutrient and a non-hazardous species 10 to 100 times less toxic than Cr(VI) (Fendorf, 1995). More than the total Cr content, it is the exchangeable Cr that is probably related to toxicity and controls the Cr bioavailability. It is therefore essential to determine both the total amount of Cr in the soil, its solid speciation and oxidation state, in order to evaluate its potential impact on the biodiversity of the ultramafic ecosystems. Our aim is to determine the Cr partitioning in different ultramafic soils in order to predict its fate and its potential toxicity for plants. For that, both chemical extractions and mineralogical studies were performed on soils from a toposequence at Niquelândia (Brazil).

* Corresponding author.
E-mail address: quantin@geol.u-psud.fr (C. Quantin).

0375-6742/$ - see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.gexplo.2005.08.040

2. Material and methods

The study was carried out on the ultramafic complex of Niquelândia in the Goias State, Brazil (S14°18′–E48°23). The Niquelândia intrusion is among the largest layered intrusions in the world. The igneous body, which is part of a 350 km long belt, formed by three separated complexes, is about 40 km long and 20 km wide. The ultramafic bedrocks related to the Archean orogenic cycle is surrounded by gabbro. The mafic–ultramafic complex of Niquelândia was described in detail by Ferreira-Filho et al. (1992). The study site is close to a nickel opencast mine exploited by Votorantim Metais. The complex, corresponding to a succession of hills and valleys between 750 and 1100 m of altitude, dominates a large plain. The climate is tropical, characterised by an annual precipitation of approximately 1500 mm with a wet season from December to March. The mean temperature is between 18 and 22 °C. The vegetation is dominated by herbaceous plants and bush on the ultramafic area, whereas there is a forest on the gabbros. Nickel hyperaccumulator's plants have been found on the former (Brooks et al., 1992).

Four pits were opened along a soil toposequence characteristic of the massif (Fig. 1), and the soils were described and sampled for analysis. Samples of niqueliferous saprolite (close to garnierite), pyroxenite and chromite collected in the mine were also analysed.

X-ray diffraction (XRD) analyses were performed on soil sample powder.

The total element concentrations in the soil samples were determined after acid digestion (hot, conc. HF, $HClO_4$, HNO_3 and HCl in Teflon vessels) of finely ground samples, that allows a complete dissolution of the soil samples. Exchangeable Cr(III) and Cr(VI) were extracted with 1 M KCl and 0.1 M KH_2PO_4, respectively, by shaking 1 g of soil with 25 ml of reactant (1 h, 20 °C) (Barlett and James, 1996). The partitioning of metals among the compartments of the soil solid phase was investigated indirectly by selective sequential extractions (SSE), which provide an operationally defined solid-phase fractionation. The SSE used was a 7-step procedure and was performed with 1 g of soil (Quantin et al., 2002). The targeted geochemical compartments are water soluble (WAT), exchangeable (EXCH), bound to Mn oxides (OX-Mn), bound to amorphous or poorly crystallized Fe oxides (Ox-Fe1), bound to well crystallized Fe oxides (Ox-Fe2), oxidisable fraction (OM) and residual (RES). Elements were determined by ICP–AES. Calibration was done with standard solutions in the appropriate matrix and analysed at the beginning of series and after each 15 samples series. Given the resistance of some minerals (e.g., spinel minerals), a black residue was sometime observed after the acid attack. The recovery of the SSE procedure varied from 85% to 108% for Cr and 92% to 122% for Fe.

3. Results

The soil mineralogy is dominated by iron oxides (hematite, goethite), spinel (i.e., chromite and/or magnetite) and quartz. The TOP 7.2 sample contains also a phyllosilicate (probably related to garnierite) and pyroxene.

Total element analysis (Table 1) shows a high content in Fe and Al, for the soils TOP 8 and TOP 9. Fe content of the soils TOP 7 and TOP 5 is lower, whereas the Mg content is higher. According to their morphological features and the total element analysis, the soils TOP 8 and TOP 9 are classified as Ferrasols and TOP 7 and TOP 5 as Cambisols (FAO, 1998). The total content of Cr is high, ranging from 5000 to 8000 mg kg^{-1}, except for the soil TOP 8 where it reaches 17,500 mg kg^{-1}. The total chromium amount increases with the depth for all profiles (Table 1).

The exchangeable Cr, corresponding to the most available chromium, varies from 0% to 1.9% of Cr_{tot} and 0% to 10.3% of Cr_{tot} for Cr(III) and Cr(VI), respec-

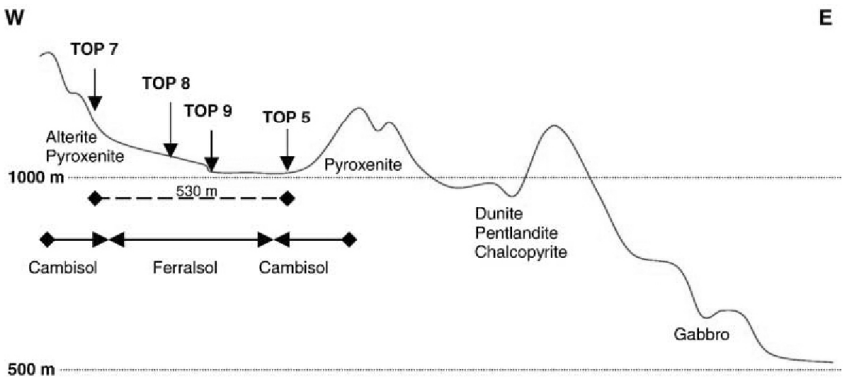

Fig. 1. Schematic toposequence of Niquelândia and localisation of the soil profiles.

Table 1
Total metal concentrations in the soil samples

Horizon	Depth of sampling (cm)	Al	Fe	Mg	Mn	Cr	Ni
		(%)		(mg kg^{-1})			
Top 7-1	0–20	2.04	35.4	5730	6667	5533	4577
Top 7-2	20–60	2.81	12.1	7258	1045	7015	3660
Top 8-1	0–20	1.64	34.3	1950	7410	7260	4040
Top 8-2	20–40	1.92	38.3	1920	7265	8270	4405
Top 8-3	40–60	1.80	37.2	2430	6123	8696	4734
Top 8-4	60–80	1.24	38.2	3070	7335	12,985	5775
Top 8-5	80–120	0.72	35.8	3290	5335	17,545	6020
Top 9-1	0–20	2.43	31.8	2045	6850	6275	2330
Top 9-2	20–40	2.51	36.9	3925	8040	6095	3680
Top 9-3	40–60	3.26	37.8	1995	6805	6645	4020
Top 9-4	60–80	3.95	44.0	2135	6965	7720	4075
Top 9-5	80–120	3.50	38.0	1620	8275	7967	3402
Top 5-1	0–20	1.63	16.9	11,090	5107	5125	3460
Top 5-2	20–30	1.67	23.3	28,670	6230	6995	3640

tively (data not shown). The extraction yield is always lower in surface horizons than in deeper ones. The larger effectiveness of KH_2PO_4 over KCl indicates that exchangeable Cr is mainly under the anionic Cr(VI) form, which can form labile complexes displaced by phosphate. The pH of the soils (pH_{H_2O}) is slightly acid, between 5 and 7, with the lowest values in the depth. The ΔpH (pH_{KCl}–$pH_{H_2}O$) is negative in surface horizons and becomes positive in deeper ones for the soils TOP 8 and TOP 9, indicating that positive charges prevail in these horizons (Parfitt, 1980). Accordingly, the exchangeable Cr(VI) increases with depth, for these soils.

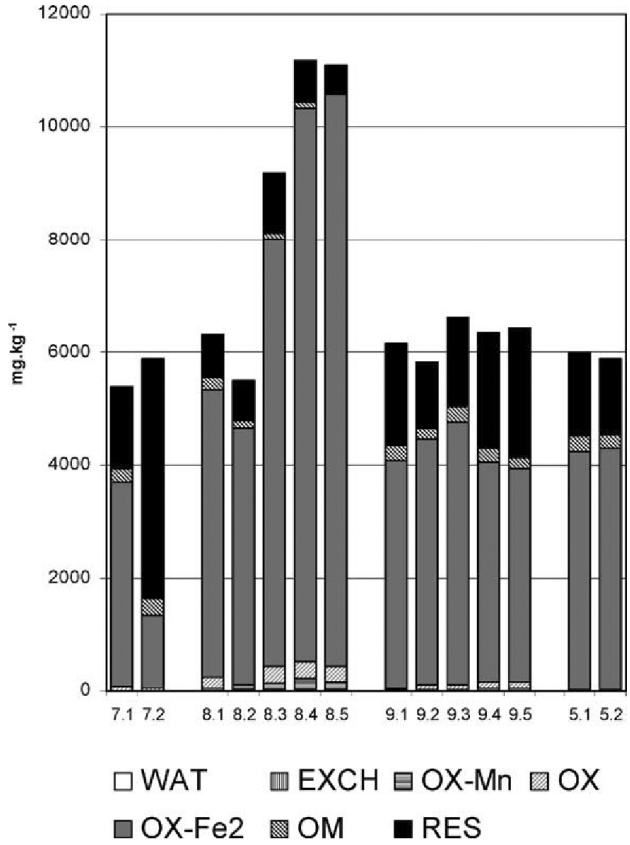

Fig. 3. Chromium partitioning in the soils.

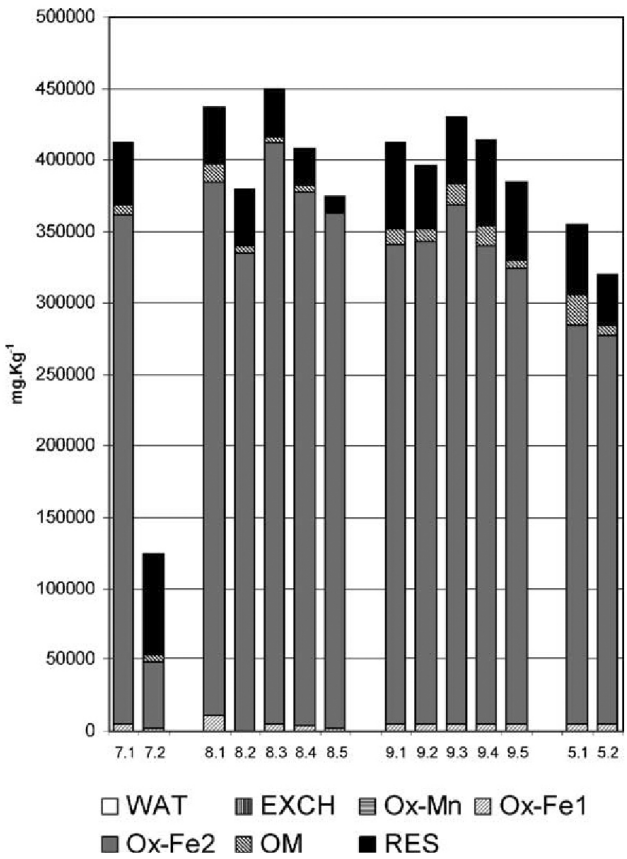

Fig. 2. Iron partitioning in the soils.

The results of the SSE are presented for Fe and Cr in Figs. 2 and 3, respectively. Iron is mainly associated with the reducible compartment (70% to 90% of Fe_{tot}), corresponding to well-crystallised Fe-oxides (Fig. 2). Only 5% to 20% of Fe_{tot} is associated with the residual fraction, 2% of Fe_{tot} with Ox-Fe1 and 0.5% to 2.9% of Fe_{tot} with MnOx. The most labile form of Fe (i.e., water-soluble and exchangeable) represents less than 0.05% of Fe_{tot}. The main part of Cr is present in the FeOx2 fraction (50% to 85% of Cr_{tot}, Fig. 3). The RES fraction contains 5% to 30% of Cr_{tot}, this compartment being probably underestimated as magnetite and chromite were not well dissolved by the acid attack. The other fractions contains around 1.5%, 0.5%, 0.05% and 0.05% of Cr_{tot} for Ox-Fe1, OX-Mn, EXCH and WAT, respectively.

4. Discussion and conclusion

Total analysis give information concerning possible abundance of heavy metals in soils, but it is generally recognized that the chemical form of a metal determines

its mobility and behaviour in the environment. Sequential extraction provides information about the differentiation of the relative bonding strength of a metal on various solid phases and about their potential reactivity under different physicochemical environment conditions. Most of the chromium is within the well crystallized Fe-oxides (about 50–85%) and the residual fraction (about 5–30%), and therefore not easily available. These results are in good agreement with those of Quantin et al. (2002) and Becquer et al. (2005), for ultramafic soils from New Caledonia. However, more than 1000 mg kg^{-1} of Cr was extracted by KH_2PO_4 in the TOP8 soil, indicating that a large fraction of Cr is exchangeable and under the highly toxic anionic form Cr(VI). The amount of exchangeable Cr(VI) determined in our study is ten times greater than those observed by Becquer et al. (2003). The larger contents in total and in hydroxylamine extractable Mn in the TOP8 profile compared to New Caledonian ones suggest a higher concentration in Mn-oxides. It is recognised that Mn-oxides are the only naturally oxidant of Cr(III) occurring in soils and thus could explain the higher content of exchangeable Cr(VI) in Niquelândia (Fendorf, 1995).

In such conditions, Cr availability may have an impact on vegetation biodiversity and Cr-tolerant species are probably growing on these soils. These plants could be useful in phytostabilization and mine restoration and a field survey has to be carried out on the plants growing on the ultramafic complex of Niquelândia.

References

Barlett, R.J., James, B.R., 1996. Chromium. In: Sparks, D.L. (Ed.), Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods. SSSA, ASA, Madison, WI, USA, pp. 683–701.

Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., Boudot, J.P., 2003. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. The Science of the Total Environment 301, 251–261.

Becquer, T., Quantin, C., Rotté-Capet, S., Ghanbaja, J., Mustin, C., Herbillon, A.J., 2005. Sources of trace metals in ferralsols in New Caledonia. European Journal of Soil Science, doi: 10.1111/j.1365-2389.2005.00730.x.

Brooks, R.R., Reeves, R.D., Baker, A.J.M., 1992. The serpentine vegetation of Goias state, Brazil. In: Baker, A.J.M., Proctor, J., Reeves, R.D. (Eds.), The Vegetation of Ultramafic (Serpentine) Soils. Intercept, Andover, U.K., pp. 67–81.

FAO, 1998. The world reference base for soil resources. World Soil Resources Report No. 84. ISSS/AISS/IBG/ISRIC/FAO, Rome.

Fendorf, S.E., 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. Geoderma 67, 55–71.

Ferreira-Filho, C.F., Nilson, A.A., Naldrett, A.J., 1992. The Niquelândia mafic–ultramafic complex, Goias, Brazil: a contribution to the ophiolite x stratiform controversy based on new geological and structural data. Precambrian Research 59, 125–143.

Oze, C., Fendorf, S., Bird, D.K., Coleman, R.G., 2004. Chromium geochemistry of serpentine soils. International Geology Review 46, 97–126.

Parfitt, R.L., 1980. Chemical properties of variable charge soils. In: Theng, B.K.G. (Ed.), Soils with Variable Charge. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt, New Zealand, pp. 167–194.

Quantin, C., Becquer, T., Rouiller, J.H., Berthelin, J., 2002. Redistribution of metals in a new Caledonia ferralsol after microbial weathering. Soil Science Society of America Journal 66, 1797–1804.

Cette étude et plus particulièrement la fraction extractible au KH_2PO_4 et sa répartition au sein de la toposéquence et du sol ont amené de nombreuses questions, auxquelles la thèse cherche a répondre:

- Ce Cr extractible à KH_2PO_4 est-il disponible ?
- Quelle est l'origine de cette disponibilité élevée en Cr(VI) ?
- Quelle est l'origine de la répartition spatiale de la disponibilité, à l'échelle des sols et de la toposéquence ?
- Quels sont les principaux paramètres de contrôle de cette disponibilité?
- Le Cr(VI) est-il mobile au sein des sols et du bassin versant ? Si oui, quel est son devenir, et son impact sur l'environnement ?

Chapitre IV
Minéralogie, compartimentation des métaux et fonctionnement des sols développés sur le massif de Niquelândia

Les résultats obtenus au cours de l'étude préliminaire ayant conforté l'intérêt porté sur le site de Niquelândia, une étude pédologique plus complète a été menée afin de connaître les principaux processus régissant la pédogenèse de ces sols, notamment la proportion des matériaux autochtones et allochtones. Les mêmes sols ont été échantillonnés à partir de fosses pédologiques creusées et les horizons ont été délimités à partir des caractéristiques pédologiques. Une attention particulière a été portée sur la minéralogie des sols et la compartimentation du chrome et du fer. Il est en effet primordial d'étudier la nature et la composition des oxydes de Fe et Mn mais également des autres phases majeures ou mineures afin de connaître, caractériser et quantifier l'ensemble des phases minérales des sols de la toposéquence. Les résultats doivent nous permettre de connaître les sources de Cr au sein des sols et les processus mis en jeu lors des processus de redistribution du Cr pendant la pédogenèse. Cette étude constituera ainsi un outil indispensable dans le cadre de l'étude de la dynamique du Cr au cours du temps et dans l'espace sur le massif de Niquelândia.

Cette étude est présentée sous la forme de deux articles et de compléments. Le premier article a été publié en février 2008 dans Mineralogical Magazine. Il porte sur l'altération des chromites lors de la pédogenèse et sur la possibilité de ces dernières de constituer une source de Cr. Le deuxième article présente les principaux résultats de cette étude pédologique. Cet article sera soumis à Geoderma en décembre 2008. Enfin, quelques compléments sont présentés dans la troisième partie du chapitre.

I- Minéralogie des chromites de Niquelândia

Mineralogical Magazine, February 2008, Vol. 72(1), pp. 49–53

Can chromite weathering be a source of Cr in soils?

J. Garnier[1,2], C. Quantin[1,3], E. Guimarães[2] and T. Becquer[4]

[1] UMR 8148 IDES, UPS11-CNRS, Bât. 504, 91405 Orsay Cedex, France
[2] UNB, IG/GMP-ICC Centro, Campus Universitario Darcy Ribeiro, 70919-970, Brasilia-DF, Brazil
[3] IRD UMR LISAH, Sup Agro, Bât.12, 34060 Montpellier Cedex 2, France
[4] IRD, UMR 137 BioSol, Univ. Paris VI and XII, Embrapa Cerrados, CP 7091, 71619-970, Brasilia-DF, Brazil

ABSTRACT

At Niquelândia, Cr extracted from the soil (5,000–9,300 mg.kg^{-1}) is likely the result of the Cr-bearing Fe-oxides compared to the Cr-spinels, showing that low Cr-containing minerals present in the dunite (enstatite, olivine and clay minerals) have been completely dissolved. The chromites, accumulated inside soil profiles, have undergone chemical weathering, leading to a Cr enrichment during soil genesis. Traces of dissolution inside the soil chromites suggest that they can be slowly weathered. In this case chromites could represent a diffuse source of available Cr(III) within the soil profiles.

Introduction

Soils developed from ultramafic rocks are particularly rich in trace metals like Ni and Cr. Despite high Cr concentrations in ultramafic rocks (634 to 125,000 mg kg^{-1}, Shanker *et al.*, 2005), Cr availability is generally low since soil Cr-bearing minerals are insoluble and very slowly weathered.

Within the bedrock, Cr-bearing minerals are mainly chromite, magnetite and to a lower extent serpentine and pyroxene (Oze *et al.*, 2004.). Chromite, $FeCr_2O_4$, is a common primary spinel in mafic and ultramafic rocks. A wide range of Cr concentrations has been reported for Cr-spinels in the literature (15–45 Cr wt.%) (Oze *et al.*, 2004). Isomorphic substitution of Al^{3+}, Fe^{3+} and Ti^{4+} in the octahedral sites and Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} and Mn^{2+} in the tetrahedral sites are common (Sack and Ghiorso, 1991; Burkhard, 1993).

Many observations have been made of chromites which have undergone significant alteration during metamorphism (Horninger, 1941; Mihálik and Saager, 1968; Golding and Bayliss, 1968; Beeson and Jackson, 1969; Ulmer, 1974; Burkhard, 1993), but few studies focused on the chromite's weathering during the pedogenesis, except that of Oze *et al.* (2004). Robles-Camacho and Armienta (2000) and Oze *et al.* (2004) showed that chromite can be both altered by fluids at elevated pressures and temperatures and under soil conditions, i.e. during soil genesis.

Ultramafic soils from Niquelandia (Goias State, Brazil) are rich in Cr, which is mainly found associated with the reducible fraction, i.e. well crystallized Fe oxides, and the residual one, i.e. spinel (Garnier *et al.*, 2006).

Several questions remain unanswered. Are the chromites modified during soil genesis? Does weathering of chromite occur, and consequently can the chromites be a source of Cr during soil genesis? In order to answer these questions, several techniques and methods including X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) coupled with microprobe analysis and chemical extractions were used to identify the nature of Cr-bearing phases in bedrock and soils, and their modification during soil genesis.

Methods

The study was carried out on the ultramafic complex of Niquelândia in Goias State, Brazil (S14°18′–E48°23′). The mafic-ultramafic bedrocks were described in detail by Colin *et al.* (1985). Two Ferralsols (NIQ II and NIQ III) were

* E-mail: jeremie.garnier@u-psud.fr
DOI: 10.1180/minmag.2008.072.1.49

selected along a toposequence representative of the Niquelandia ultramafic soils, sampled and analysed. The selected horizons for the study reported here are NIQ II-1 and NIQ II-4 corresponding to 0–20 and 50–90 cm depth, respectively, and NIQ III-1,3 and 8 corresponding to 0–14, 46–95 and 250–300 cm depth, respectively. Samples of soil bedrock (dunite), chromite vein and chromitic sand were also collected in the mine area and analysed. The complex corresponds to a succession of hills and valleys between 750 and 1100 m of altitude. The hills have always been capped by a silcrust which has protected the dunite from weathering. A chromite vein crosses this silcrust. The part above the silcrsust has been partly dislocated, forming a chromitic sand scattered on the plateau.

The total element concentrations in the samples were determined after acid digestion (hot, conc. HF, $HClO_4$, HNO_3 and HCl in open Teflon vessels) of finely ground samples, that allows an almost complete dissolution of the samples.

X-ray diffraction analyses were performed on sample powders.

Backscattered electon microscopy (BSEM) images of the samples were obtained using a Philips XL30 scanning electron microscope, and the elemental compositions of the rock and soil-chromite particles were obtained by electron microprobe analysis using a CAMECA/Camebax electron microprobe operated at 15 kV and 5–10 mA beam current. Calibration was performed using geological standards.

Results

The presence of chromite has been observed on XRD patterns of dunite, chromite vein and chromitic sand (Fig. 1). The soil mineralogy was dominated by goethite and hematite, with the presence of spinels, mainly chromite, and quartz (Fig. 1). There were clear differences between chromite reflections of the different samples, i.e. chromite vein and chromites from dunite. The two Ferralsols were oxidic and extremely rich in Fe (271–513 g kg^{-1}), Cr (5690–9270 mg kg^{-1}) and Ni (3150–6252 mg kg^{-1}). Most Fe (75–98%) was associated with well crystallized Fe oxides (Garnier *et al.*, 2006). Chromium was associated with well crystallized Fe oxides (53–78%) and the residual fraction (10–42%), i.e. spinel. However, after the acid attack, a residue containing only spinels was present, highlighting the extreme resistance of these minerals to acid.

Chromite was extremely resistant to chemical extractions, both in rock and in soils. The BSEM images of the different chromites revealed differences in their shapes: the dunite chromites exhibited few crystal imperfections, whereas those from soil were more irregular, with many imperfections, and were broken and rounded (Fig. 2). Moreover, inside the soil chromites,

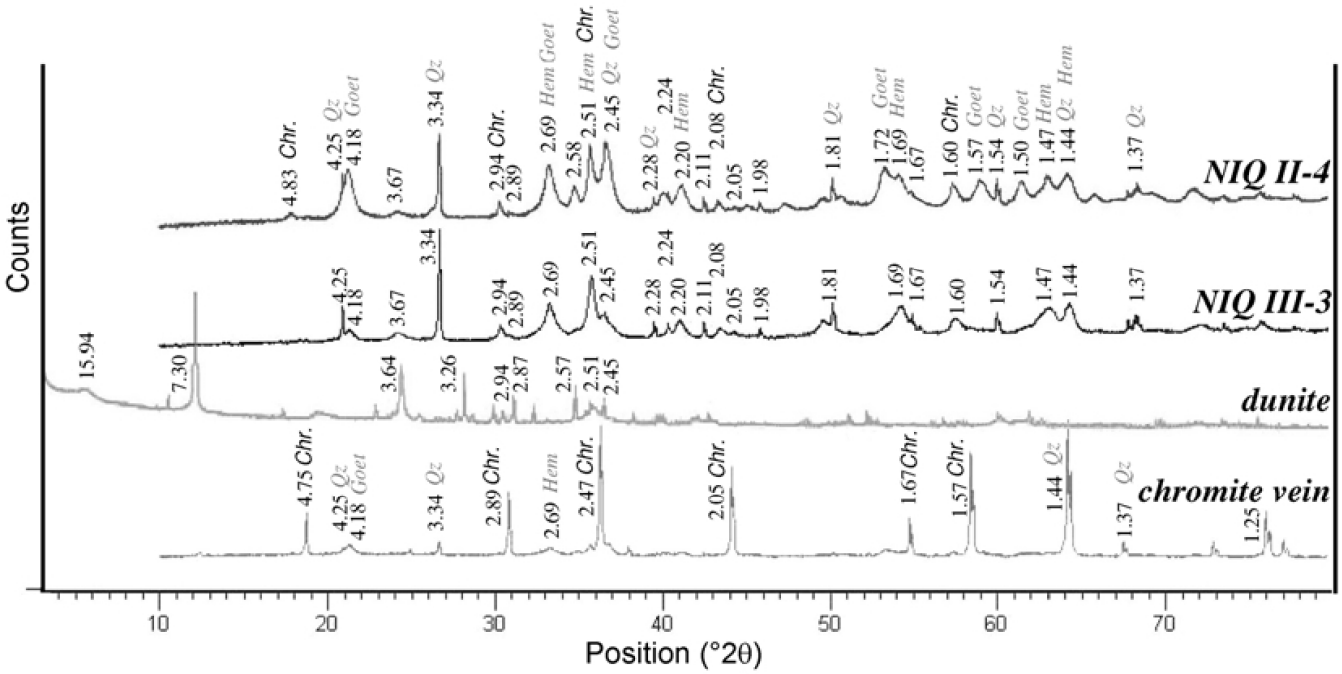

FIG. 1. XRD of the soil horizons NIQ II-4 and NIQ III-3, the dunite and the chromite vein. (*Chr.* = chromite, *Goet.* = goethite, *Hem.* = haematite, *Qz* = quartz).

micro-veins and a rim were observed; both are composed of Fe 64.4 wt.%, Cr 4.8 wt.%, Al 2.2 wt.% and 0 Mg wt.% (microprobe analysis). Based on four oxygens, the sum of cations for these minerals was 2.97–2.98, indicating that they are spinels, probably Cr-magnetite. Finally, dissolution traces were observed inside chromites, micro-veins and rims (Fig. 2).

The electron microprobe analysis of chromites confirmed the presence of different types of chromites in the samples (Fig. 3). The sum of cations based on four oxygens ranged from 2.95 to 2.99 for all the chromites, confirming their nature. The microprobes analysis of the dunite chromites showed a unique composition (Cr 15.4±0.6 wt.%, Fe 16.7±0.5 wt.%, Mg 6.7±0.4 wt.%), and they were particularly rich in Al (23.2 ± 0.7 Al wt.%) (Fig. 3). Chromites from chromitic sand and vein also possessed an homogenous composition, different from dunite compositions, i.e. richer in Cr with respect to Al (Fig. 3). The composition of soil chromites was more variable compared to other chromites, with Cr 26.8±5.6 wt.%, Al 13.7±3.9 wt.%, Fe 17.2±1.4 wt.% and Mg 4.9±1.0 wt.%

Discussion

Both XRD and microprobe analyses allow us to distinguish two different types of chromite in rock and vein. The rock-type chromite is particularly rich in Al with respect to Cr, whereas the vein-type is richer in Cr.

Soil (SoC) and sand (SaC) chromites derived from rock-type chromite and vein chromite, respectively, have undergone chemical weathering which leads to Cr enrichment compared to rock-type chromite and vein-type chromite respectively, coupled to a loss of Al. Soil chromites are detrital and thus partly derived from rock-type weathering and incorporation of SaC.

Moreover, based on the Al and Cr content of the chromite, two groups of soil chromites, CS1 and CS2, could be distinguished. The CS1 group originated exclusively from subsurface horizons (NIQ II-1, NIQ III-1 and 3). Their composition, close to those of sand chromites, coupled to field evidence of runoff, suggests that they are more likely to result from the weathering of vein-type chromite, which has been incorporated into the

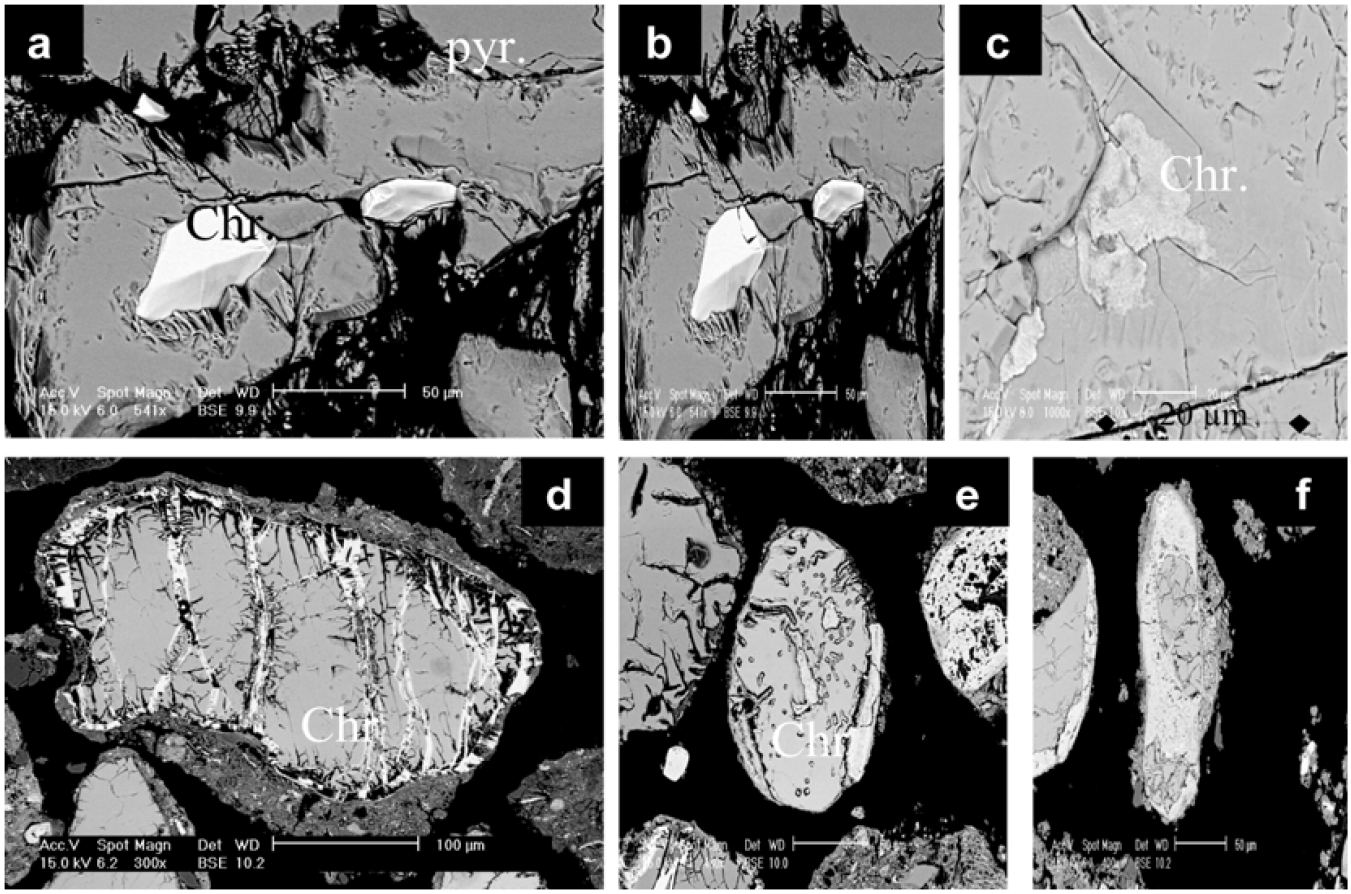

FIG. 2. BSEM images of chromite from dunite (*a*,*b*,*c*) and from soil samples (*d*–*f*) (Chr.= chromite, Pyr. = pyroxene, Mt = magnetite).

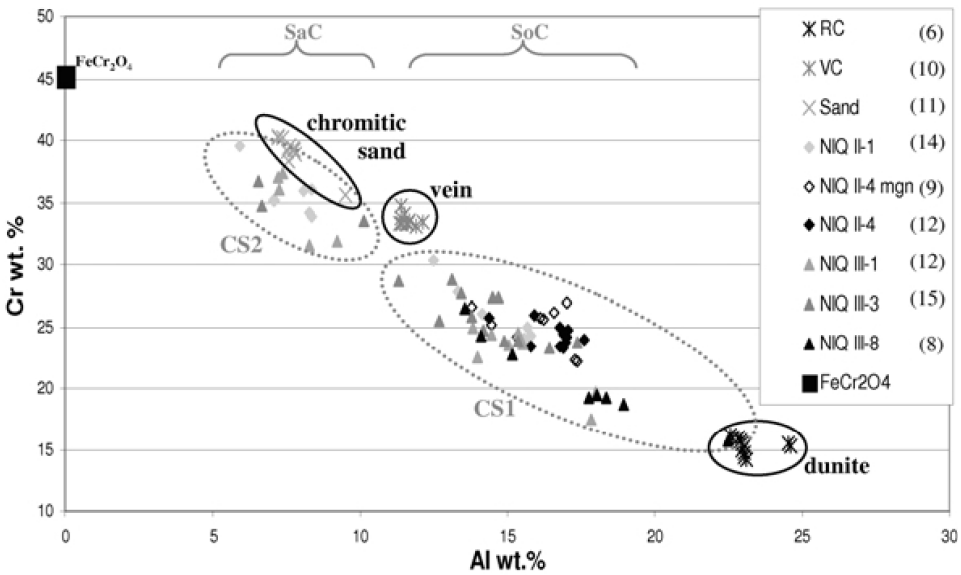

FIG. 3. Microprobe analysis of chromites from the dunite, sand, vein and soil samples. (The number of chromites analysed is given in parentheses).

soil-surface horizons.

For CS2, corresponding to all soil horizons, the amount of chromium reached 30.3 wt.%, i.e. twice as much Cr as in the dunite chromite (Fig. 3). The vein-type chromite has undergone the same type of chemical modification. The SaC chromite, the poorest in Al, has an amount representing an important disappearance of Al relative to the vein type (>50%). For the chromite from the vein, already being particularly rich in Cr, the increase in Fe coupled to the decrease in Al is more important with regard to the Cr increase (data not shown). A less extensive chemical weathering has been observed on chromites from the serpentine soils of the Franciscan complex of California by Oze *et al.* (2004). During soil genesis, chromite retains a majority of its Cr compared to Mg and Al, causing an apparent increase in Cr concentration, suggesting an incongruent dissolution (Oze *et al.*, 2004). The incorporation of Cr(III) in an oxide has the potential to increase the crystal's stablility compared to an analogous crystal lacking Cr(III). Indeed, Cr(III) would be among the last ions to be removed from the spinel structure compared to other transition elements such as Fe^{3+}. Oze *et al.* (2004) argued that Cr-spinels such as chromite are not a significant source of Cr in ultramafic soils, particularly compared to Cr-bearing silicates. In our case, the SEM observation of soil chromites revealed traces of dissolution, suggesting that chromites can be weathered and thus be sources of Cr.

Conclusions

At Niquelândia, Cr extracted from the soil (5690–9270 mg kg^{-1}) is probably the result of the Cr-bearing Fe oxides compared to the Cr-spinels. Minerals containing little Cr (enstatite, olivine and clay minerals) present in the dunite have been completely dissolved inside the upper part of those soils, and consequently appear to be the most probable source of Cr to soil. The resistance of the chromite caused its accumulation within the soil's profile, and increased its abundance. However, our results show that chromite underwent a chemical modification, that led to a Cr enrichment, during the vein and rock weathering. The dissolution traces inside the magnetite rims and veins and inside the soil's chromite suggest that chromites are slowly dissolved during soil genesis. Consequently, considering its abundance in soil and its slow weathering with time, chromites could represent a diffuse source of Cr within the soil's profile. Moreover the chromite dislocation and magnetite formation have increased their specific surface, probably increasing the role of chromite and Cr-magnetite (4.8% Cr wt.%) as potential sources of Cr. Finally, the Cr in soil can result in both silicates and to a lesser extent, spinels.

References

Beeson, M.H. and Jackson, E. (1969) Chemical composition of altered chromites from the

Stillwater Complex, Montana. *American Mineralogist*, **54**, 1084–1100.

Burkhard, D.J.M. (1993) Accessory chromium spinels: Their coexistence and alteration in serpentinites. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, **57**, 1297–1306.

Colin, F., Noack, Y., Trescases, J.J. and Nahon, D. (1985) L'altération latéritique débutante des pyroxenites de Jacuba, Niquelandia, Brésil. *Clay Minerals*, **20**, 93–113.

Garnier, J., Quantin, C., Martins, E.S., and Becquer, T. (2006) Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, **88**, 206–209.

Golding, H.G. and Bayliss, P. (1968) Altered chrome ores from the Coolac serpentine belt, New South Wales, Australia. *American Mineralogist*, **53**, 162–183.

Horninger, G. (1941) Beobachtungen am Erzinhalt von Gesteinen und an chromerz aus Tampadel in Schiesien. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **52**, 316–346.

Mihálik, P. and Saager, R. (1968) Chromite grains showing altered borders from the basal reef, Witwatersrand system. *American Mineralogist*, **53**, 1543–1550.

Oze, C., Fendorf, S., Bird, D.K. and Coleman, R.G. (2004) Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan complex of California. *American Journal of Science*, 67–101.

Robles-Camacho, J. and Armienta, M.A. (2000) Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, México. *Journal of Geochemical Exploration*, **68**, 167–181.

Sack, R.O. and Ghiorso, M.S. (1991) Chromian spinels as petrogenetic indicators: Thermodynamics and petrological applications. *American Mineralogist*, **76**, 827–847.

Shanker, A.K., Cervantes, C., Loza Tavera, H. and Avudainayagam, S. (2005) Chromium toxicity in plants. *Environment International*, **31**, 739–753.

Ulmer, G. (1974) Alteration of chromite during serpentinization in the Pennsylvania-Maryland District. *American Mineralogist*, **59**, 1236–1241.

II- Minéralogie et fonctionnement des sols de Niquelândia

Article sous presse dans Geoderma

Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelândia, Brazil

Garnier J.[1*], Quantin C.[1], Guimarães E.[2], Garg V.K.[3], Martins E.S.[4], Becquer T[4,5].

[1] UMR 8148 IDES, Univ. Paris Sud 11 - CNRS, 91405 Orsay CEDEX, France

[2] UnB, IG/GMP-ICC Centro, Campus Universitario Darcy Ribeiro, 70919-970, Brasilia-DF, Brazil,

[3] UnB, IF-ICC Centro, Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-970, Brasília-DF, Brazil

[4] Embrapa Cerrados, BR 020, km 18, rodovia Brasília/Fortaleza, CP 08223

CEP 73301-970, Planaltina-DF, Brazil.

[5] UMR 137, IRD – Univ. Paris VI and XII, SupAgro - Bâtiment 12, 2 place Viala, F -34060 Montpellier Cedex 2, France

corresponding author - **jeremie.garnier@u-psud.fr**

tel: +33169156758

fax: +33169154917

Abstract

This study focuses on the fate of chromium during ultramafic weathering under tropical conditions. Three soils were studied along a characteristic catena on the ultramafic outcrop of Niquelândia, Brazil. In these soils, the Cr-bearing minerals are inherited chromites (15.4 - 26.8 wt Cr %) and magnetites (0.4 - 4.8 wt Cr %) and secondary minerals such as iron oxides (0 - 2% wt Cr %) or Ni-smectites (0 - 6.8 wt Cr %). Indeed, during weathering, Cr liberated from primary minerals can first be incorporated into Ni-smectites (garnierite) or Fe-oxides. As the weathering continues, smectites become unstable and Cr liberated into the soil solution, and incorporates in Fe-oxides. In this oxidized environment, Fe and Mn are oxidized and oxides can incorporate elements like Cr, Ni and Al. Two types of chromites were distinguished, i.e. a vein type (VC) and a rock type (RC) according to their composition. Chromites could be used as tracer of pedogenesis processes due to the distinct composition of VC and RC types. They allow us to show that the upper part of some soil profile results exclusively from colluvial processes, and the lower part of the profile results from the ultramafic bedrock weathering. The chromite tracer allows us to propose a model of the catena evolution.

Keywords

Ultramafic soil, pedogenesis, mineralogy, chromium, chromite, Ni-bearing smectites

1 - Introduction

Soils derived from ultramafic rocks cover less than 1% of the Earth's land surface, but are abundant in ophiolite belts along tectonic plate margins. Due to the wide distribution and occurrence of these rocks, weathering processes and resulting soils differ from location due to varying climatic conditions, to the nature of the parent material and other factors including topography, biota, and time. The chemical weathering of ultramafic rocks has been studied extensively over the last three decades because of their great nickel ore deposits (Trescases, 1975; Melfi et al., 1980; Colin et al., 1985; Oliveira et al., 1992). Moreover, soils formed from ultramafic rocks are of interest due to the geochemistry of the parent material: they display strong chemical fertility limitations because of a low Ca/Mg ratio, lack of mineral nutrients and a high content of metals like Ni and Cr (Whittaker et al., 1954; Bonifacio et al, 1997). For ultramafic rocks rich in Ni and Cr, release of toxic elements to the ecosystems and particularly natural water systems during mineral weathering may occur. Finally, these soils are interesting in the context of biodiversity because, as the fertility is limited, the vegetation is very often endemic (Jaffré et al., 1976, Proctor and Nagy, 1992; Myers et al., 2000).

Pedological studies of the mineral weathering sequence in serpentine soils under humid tropical conditions are numerous (Nahon et al., 1982; Hseu et al., 2007), particularly on the New Caledonia's complexes (Trescases, 1975; Schwertmann and Latham, 1986; Becquer et al., 2006). However, pedological studies on the ultramafic complexes in Brazil, particularly in the Goiás State, are relatively rare (Vidal-Torrado et al., 2006). Until now, the Niquelândia complex has received attention mainly for its deposits of lateritic nickel-ore (Melfi et al., 1980; Colin et al., 1985; Oliveira et al., 1992).

In spite of high Cr concentrations in ultramafic soils (634 to 125,000 mg kg^{-1}, Shanker et al., 2005), Cr availability may be generally low using a wide variety of chemical extractions, since soil Cr-bearing minerals are almost insoluble and/or very slowly weathered (Oze et al., 2004, Garnier et al., 2008). However, the presence of high valent Mn-oxides, such as birnessite) will probably increase the availability and valence state of Cr (Oze et al., 2007) and thus could explain the availability of Cr(VI) in the studied soils (Garnier et al., 2006 and 2009). Because of nickel ore extraction in Niquelândia, Cr and Ni are potential polluants. The availability and mobility of trace metals depend on many environmental and pedological factors, like parent material, lixiviation conditions and time. Therefore solid speciation of metals is a key factor to explore the impact of metals in soils and more generally on the ecosystem.

Within the ultramafic bedrock, Cr-bearing minerals are mainly oxides like chromite, magnetite and to a lower extent silicate phases like serpentine and pyroxene (Gasser et al., 1994; Oze et al., 2004; Quantin et al., 2008). Magnetite and serpentine minerals incorporate varying amounts of Cr into their structures during serpentinization (Oze et al., 2004). Many observations of chromites, which have undergone significant alteration during metamorphism have been performed (Golding and Bayliss, 1968; Beeson and Jackson, 1969; Ulmer, 1974; Burkhard, 1993; Suita et al., 1996). They all show that the chromite has undergone incongruent dissolution, which has led to the formation of a ferrichromite and magnetite rims. Few studies have focused on the chromite's weathering during pedogenesis (Robles-Camacho and Armienta, 2000; Oze et al., 2004; Garnier et al., 2008). Lastly, chromite has already been used in some studies as a tracer of petrology and particles movement in field soils (Nyström et al., 1988; Loganathan et al., 2004).

The present study focuses on the fate of chromium during weathering of ultramafic rock, and evaluates the interest of both Cr and chromite to model the evolution of soils at the catena (i.e. soil sequence) scale. The characterization of Cr-bearing minerals from the ultramafic rock and soil layer is then used to understand the genesis of soils and the evolution of the landscape. The ultramafic catena of Niquelândia allows a comparative examination of how soil-forming factors such as topography and time affect the soil composition and more particularly the Cr chemistry and partitioning.

2- Materials and methods

2.1 - Field and samples

The study was carried out in the Goiás State, Brazil, on soils developed from ultramafic rocks of the Niquelândia complex (S14°18'-W48°23), which is part of a 350 kilometres long mafic-ultramafic intrusions (Fig.1). These intrusions are formed by three complexes - Barro Alto, Niquelândia and Cana Brava - and are among the largest layered complexes in the world (Ferreira-Filho et al., 1994). The Niquelândia mafic-ultramafic complex is about 40 km long and 20 km wide. The ultramafic bedrocks related to Mesoproterozoic intrusion (Ferreira-Filho et al., 1994) have been described in detail (Girardi et al, 1986; Danni et al., 1982; Rivalenti et al., 1982). The complex corresponds to a succession of hills and valleys between 750 and 1100 m of altitude. At present, the hills are capped by a silcrust, i.e. an indurated level resulting of silicification inside lateritic profile. It has been formed during the South-American planation surface of the earlier tertiary (King, 1956).

The climate is tropical, characterised by annual precipitation of approximately 1500 mm with a wet season from October to March. The mean temperature ranges between 18 and 22°C. On the ultramafic area, the vegetation is dominated by Cerrados, i.e. the Brazilian savannah, herbaceous plants and bushes on the ultramafic area, whereas a forest develops on the gabbros. Nickel hyperaccumulator's plants have been found on the former (Brooks et al., 1992; Reeves et al., 2007). The vegetation near NIQ I is dominated by *Microlicia macedoi* L. B. Smith and Wurdack (Melastomataceae), a non-hyperaccumulator species, *Euphorbia selloi* Boiss (Euphorbiaceae) and *Banisteriopsis sp* (Malpighiaceae), two hyperaccumulator species. Near NIQ II and NIQ III, the vegetation is more variable and most of the plants not determined at the species level, with some Asteraceae, Euphorbiaceae (*Manihot sp*), Leguminosae (*Mimosa pudica*), Melastomataceae (*Marcetia sp*), Oxalidaceae, Rubiaceae and Turneraceae.

Three soils - NIQ I, NIQ II and NIQ III - were selected along a toposequence representative of the Niquelândia ultramafic soils (Fig. 2), located on the East side of a hill, where the top is at an altitude of 1080 m and maintained by the silcrust. The lower part is about 1000 meters altitude, at a distance of 500 meters from the top. A chromite vein is crossing the silcrust; the part above has been partly dislocated during the old profile erosion, forming a chromitic sand presently scattered on the plateau (Fig. 2). The soil NIQ I, was selected on the backslope of the hill. The two other soils, NIQ II and NIQ III, are located on the footslope. The soil NIQ III, situated 120 meters from NIQ II (Fig. 2), is located below a ferricrust, i.e. an iron-cemented conglomerate made of altered rocks (probably gabbros). Pits were opened, and horizons delimited and named according to the depth (NIQ I-1 to 4; NIQ II-1 to 7 and NIQ III-1 to 7, 1 to 7 denoted the horizons). The soils were fully described and the horizons were sampled, dried and sieved to <2 mm before analysis. Ultramafic bedrock, garnierites from opencasts mines close (Jacuba, Cachimbo Velho, Angiquinho) to the catena, chromite vein and chromitic sand were also collected in the mine area and analysed. The presence of gabbro inside the catena was confirmed as a little outcrop between the soil NIQ II and III.

2.2 - Soil chemical characterization

The pH_{H2O} measurement 1:5 (w:v, soil:solution ratio), total organic matter by modified Walkley and Black (1934) method and particle size distribution (pipette method, Kilmer and Alexander, 1949) were performed on all samples. The total element concentrations were determined after acid digestion (hot, conc. HF, $HClO_4$, HNO_3 and HCl in open Teflon vessels) of finely ground samples. Selective sequential extractions (SSE) were performed on soil samples, providing additional information about the element partitioning among the solid matrix. The SSE was a 7-step procedure (Quantin et al. 2002) and was performed with 1g of soil. The targeted geochemical compartments are water soluble (H_2O-Extractable), exchangeable (KCl-Extractable), bound to Mn oxides (Mn-Ox), bound to amorphous or poorly crystallized Fe oxides (Fe-Ox. 1) (TAMM), bound to well crystallized Fe oxides (Fe-Ox. 2) (DCB), oxidizable fraction (OM) and residual (Res.) which corresponds to silicates and spinels. Element concentrations were determined by ICP-AES for all extractions (acid digestion and SSE). Calibration was performed with standard solutions in the appropriate matrix and analysed at the beginning of a series and after every 15 samples.

The extent of Cr and Al substitution of the well crystallized Fe oxides can be evaluated from the selective dissolution data if certain assumptions are made. The differential Fe-Ox.2 (CBD) –Fe-Ox.1 (TAMM) values allow us to compute by difference metal concentrations associated with the reducible oxide fractions with the equation 1:

$$\%Metal = 100\frac{(Metal_{Fe-Ox.2} - Metal_{Fe-Ox.1})}{(Fe_{Fe-Ox.2} - Fe_{Fe-Ox.1}) + (Metal_{Fe-Ox.2} - Metal_{Fe-Ox.1})} \quad \text{(eq.1)}$$

where $Metal_{Fe\text{-}Ox.2}$ and $Fe_{Fe\text{-}Ox.2}$ are metal and Fe extracted by DCB and $Metal_{Fe\text{-}Ox.1}$ and $Fe_{Fe\text{-}Ox.1}$ are metal and Fe extracted by TAMM in moles kg^{-1}

2.3 - Soil mineralogy

The mineralogical composition of the soils (fine earth and clay fraction) as well as the bedrock (ultramafic rock) and the chromite vein was determined by X-ray diffraction (XRD) and semi-quantification has been evaluated from XRD spectra. The measurement has been performed on powder samples using a Pan'Analytical XRD (at the University of Paris 11, France) and a RIGAKU D/Max 2 A/C diffractometers (at the University of Brasilia, Brazil).The Pan'Analytical uses a Ni-filtered Cu-Kα radiation, in the following analytical conditions: an operating voltage of 45kV, a beam current of 40 mA, step size of 0.0167° 2θ with a counting time of 55 s per step, and a scanning range of 3 to 80° 2θ. The RIGAKU one uses a Cu-Kα radiation and a graphite monochromator, in the following analytical conditions: an operating voltage of 45kV, a beam current of 15 mA and a scanning speed 2° min^{-1}, between 2 and 80° 2θ. The clay fraction was separated by centrifugation and clay mineralogy determined on oriented air-dried, ethylenoglycol solvated and heated (500°C for 3 hours) material.

Mössbauer spectra of the powdered samples (around 80 mg of samples uniformly distributed on a Teflon/plastic circular sample holder of approx. 2.0 cm^2 area), both at room temperature and liquid nitrogen temperature, were recorded using standard transmission geometry and a constant acceleration transducer coupled to a 50 mCi source of ^{57}Co in a Rh matrix and a 512 multichannel analyser recording the spectra. Velocity calibration and linearity verification was done using a thin iron foil. The least square fitting of the Mössbauer spectra was done using MOSWIN software.

Backscattered electron (BSE) images of the samples were obtained using a Philips XL30 scanning electron microscope (SEM), and elemental composition of smectites and chromite grains from the chromite vein, the ultramafic bedrock and soils was obtained by electron microprobe analysis on a CAMECA/Camebax electron microprobe operated at 15 kV and 5-10 nA beam current. The microprobe analyses were performed on polished thin-sections of saprolite and rocks. Individual chromite grains were mounted and polished in resin blocks and epoxy disks. Prior to analysis, the polished surfaces were coated with carbon by means of evaporative deposition. Calibration was performed using geological standards. Each data corresponds to a different grain of chromite or an aggregate in the case of smectites.

3 - Results

3.1- Field observations and soil description

The main characteristics of the three soil profiles are summarized in Table 1. The soil NIQ I is weakly developed compared to the two other profiles. The weathered ultramafic bedrock is at around 70 cm depth in NIQ I, whereas drills show that the ultramafic bedrocks are at 6-7 m and 9 m depth for NIQ II and III, respectively.

Soils are well-structured and the soil structure is fine granular to sub-angular, apart from NIQ I-2 and I-4, which are massive. Soil NIQ I exhibits abrupt textural change between NIQ I-3, that is clay-loam, with the overlying and underlying horizons, that are sandy-loam. NIQ II and III are loam to clay-loam. The particle size distribution is very similar for the three topsoils; around 190 ± 11, 470 ± 17 and 340 ± 25 g kg^{-1} of clay, silt and sand, respectively (Table1). For NIQ II, the clay fraction increased with depth until the horizon NIQ II-4 (430 g kg^{-1}) and decreased further down. The particle size distribution is very homogeneous in NIQ III, except in depth, where the horizon NIQ III-6 is composed by loamy material mixed with gravel and NIQ III-7 is particularly rich in clay particle size (400 g kg^{-1}). Soil colour is generally red, with deep horizons yellowish red. The soil NIQ I is particular with a red colour in NIQ I-1 and green in the other horizons.

Some centimeter-sized rounded fragments of silcrust and ferricrust were scattered inside the horizons 1 and 2 of all soils. Moreover, numerous centimeter-sized fragments of gabbro were found inside the soil NIQ III-1 to 5 and two levels particularly rich in rounded fragments occur in NIQ III-6. Many erratic meter-sized silcrust blocks are scattered on surface of NIQ II. Furthermore, inside the soil NIQ III, a silcrust block was found at 1 meter depth.

According to their morphological features, the soils are classified as Geric Ferralsols (Rhodic) for NIQ II and III and as Cambisol (Abruptic, Magnesic) for NIQ I (IUSS, 2006).

3.2 - Chemical characteristics

Table 2 lists the results of the total chemical analyses. Iron is the major element in most of the samples (270 – 470 g kg^{-1} Fe_2O_3), except in horizons 2 to 4 from the profiles NIQ I (80 – 140 g kg^{-1} Fe_2O_3). The former are also relatively poor in silicon (50 – 230 g kg^{-1} SiO_2) and very poor in magnesium (1 – 5 g kg^{-1} MgO) and in CaO, Na_2O and K_2O, confirming their strong leaching. NIQ I-2 to 4 are richer in silicon (200 – 280 g kg^{-1} SiO_2) and magnesium (30 – 75 g kg^{-1} MgO), highlighting a lower degree of weathering of these horizons. It should be noticed, that in NIQ II, the horizons 5 and 6 are notably richer in SiO_2 than the horizons above or below in NIQ II or than those of profile NIQ III (100 – 230 versus 50 – 100 g kg^{-1}), but without increase of the content of MgO. The aluminium content is relatively low in all the samples (6 – 39 g kg^{-1} Al_2O_3).

The chemical partitioning obtained by SSE (Fig. 3a) showed that Fe in horizon NIQ I-1 and profiles NIQ II and NIQ III is mainly associated with the reducible fraction corresponding to well-crystallized iron oxides. In NIQ I-2 to 4, the SSE revealed a preferential association of Fe (Fig. 3a) and Mg (data not shown) with the residual fraction, i.e. primary minerals and clay minerals.

The soils are rich in Cr, Ni and Co (Table 2). The total content of Cr ranges from 5,200 to 11,900 mg kg^{-1}, and has a tendency to increases with depth. The Ni content ranges from 3,200 to 6,300 mg kg^{-1}, except for NIQ I-2 to 4, where the content is particularly high (25,800 to 73,800 mg kg^{-1}). The Ni partitioning in NIQ I also revealed a preferential association with the residual fraction (data not shown). Chromium is distributed in equal proportion between the well-crystallized iron oxides and the residual fractions for the soil NIQ I, except for NIQ I-3, where Cr is mainly associated with the residual fraction (Fig. 3b). In the two other soils, NIQ II and NIQ III, Ni and Cr are mainly associated with well crystallized iron oxides (70 to 95 % and 55 to 80 % wt., respectively, Fig. 3b).

Iron oxides were highly substituted by Al, Ni and Cr in all soils (Table 2). The calculated Cr-substitution was close to 1% for NIQ II and NIQ III, except in NIQII-5 and 7, where it was higher (>1.6%). The Al-substitution was higher (5-7%) in NIQ III than in NIQ II (1-5%).

3.3 - Mineralogy

The mineralogical composition from the top to the bottom of each soil profiles is presented for the whole soil (ws) and the clay fraction (cf) in Table 1, together with the composition of the ultramafic bedrock and the chromite vein.

3.3.1 - Rocks

Both XRD and electron microscopy observations of the ultramafic bedrock revealed the presence of pyroxene (enstatite), serpentine and remnant olivine (forsterite) (Fig. 4). The chromite and spinel main reflections around 2.95 and 2.51 Å were small and close to the characteristic peaks of pyroxene and forsterite. Thus, chromites were not obvious inside the ultramafic bedrock XRD spectrum, but they were identified by optical and electronic microscopy, and by microprobe analysis (Garnier et al., 2008).

Some secondary minerals occurring as green yellow residues and oxides were observed at grain edges, in fissures and cracks penetrating primary crystals, and also as aggregates when the weathering stage increased. These weathering products were identified by XRD in NIQ I-2 to 4 as goethite and smectite (see below).

The silcrust was mainly composed by quartz, but weak reflections of iron oxides (hematite and goethite) also occurred (data not shown).

The chromite vein was exclusively composed by chromite, well characterized by reflections around 4.75, 2.89, 2.47, 2.05, 1.57 and 1.44 Å, and different from the chromite found in the ultramafic rock (Fig. 4, Table 1). Thus, at the catena scale, two types of chromites occurred: a “vein” type chromite (VC) and a “rock” type chromite (RC). This result was confirmed by electron microprobe analyses (Garnier et al., 2008). Compared to the chromites found in the ultramafic rock, vein chromites had a higher content in Cr with respect to Al and their composition was homogenous. Backscattered images of the different chromites revealed differences in their shapes: the RC and VC exhibited few crystal imperfections, whereas those from soils were more irregular with many imperfections, and were often broken and rounded. The structural formulas of chromites derived from the mean composition obtained by microprobe analyses are:

Vein type chromites (VC): $(Mg_{0.49}\ Fe_{0.44}\ Ni_{0.002})(Cr_{1.22}\ Al_{0.81})\ O_4$

Chromitic sand: $(Mg_{0.37}\ Fe_{0.53}\ Ni_{0.002})(Cr_{1.49}\ Al_{0.56})\ O_4$

Rock type chromites (RC): $(Mg_{0.47}\ Fe_{0.52}\ Ni_{0.001})(Cr_{0.52}\ Al_{1.47})\ O_4$

3.3.2 – Soil NIQ I

X-ray diffraction spectra of the soil NIQ I confirmed the strong contrast existing between surface and deeper horizons. The topsoil was composed of iron oxides (hematite and goethite), quartz and chromites, whereas deepest horizons showed reflection peaks around 15.1 Å and 4.50 Å, which are characteristic of smectite. These peaks were not observed on the other patterns. Enstatite and clinopyroxene reflections were identified inside horizons 2 and 4.

X-ray diffraction spectra of NIQ I-2, 3 and 4 clay fractions confirmed the presence of a 15 Å smectite, with the peak expanded to 18Å during glycolation. The relative intensity showed

higher quartz, goethite and hematite contribution inside NIQ I-3 than 2 and 4 (Fig. 4), which was consistent with the field observations. The NIQ I-2 and NIQ I-4 layers have the same morphological features, i.e. a saprolite with visible structure of the rock whereas NIQ I-3 is enriched in secondary minerals by intensive weathering or by clay leaching, leading to the obliteration of the original rock structure. The granulometric distribution suggested also that NIQ I-3 was more weathered.

Electron microprobe analyses of the smectites from the soil NIQ I and particularly their Mg and Ni contents, allowed to distinguish clearly two types of smectites. The first type (smectite I) occurred systematically in fractures and edges of primary minerals present, whereas the second type (smectite II) occurred exclusively as aggregates without any traces of weathered primary mineral. The smectite I was richer in Mg than smectite II (28.3 ± 5.3 against 2.7 ± 0.5 wt.%), whereas the smectite II was richer in Ni (14.9 ± 2.4 against 0.4 ± 0.6 wt.%) (Table 3). Thus, the Ni/(Ni+Mg) ratios of the two smectites were distinct, around 0.02 and 0.7, respectively. The content of Al, Fe and Cr of the smectite I was clearly lower than in the smectite II (Table 3).

The NIQ I-3 Mössbauer results showed the presence of magnetic site and non magnetic sites (Fig.5). The results are typical of a first site occupied by magnetic Fe(III) and the second one by a non magnetic. The latter was a site with an isomeric displacement typical of an oxide high spin Fe(II) / high spin Fe(III). But, the absence of temperature dependence indicated that this sample was a high spin Fe (III). Thus, the structural formulas of smectites derived from the mean composition and considering that iron was Fe(III), are:

Smectite I: $(Na_{0.02}\ Ca_{0.04}\ K_{0.01}\ Mg_{0.54})(Si_{7.08}\ Al_{0.52}\ Fe_{0.40})(Fe_{0.63}\ Mg_{5.16}\ Cr_{0.08}\ Ti_{0.01}\ Ni_{0.10}\ Mn_{0.02})\ O_{20}\ (OH)_4$

Smectite II: $(Na_{0.01}\ Ca_{0.02}\ K_{0.01})(Si_{7.59}\ Al_{0.41})(Al_{0.72}\ Fe_{2.02}\ Mg_{0.66}\ Cr_{0.28}\ Ti_{0.02}\ Ni_{1.86})\ O_{20}\ (OH)_4$

3.3.3 - Soil NIQ II and NIQ III

The mineralogical compositions of the NIQ II and NIQ III profiles were quite similar (Fig. 6). Both soils were dominated by iron oxides (hematite and goethite), quartz and with traces of chromite.

X-ray diffraction spectra analyses of NIQ II showed a high content in goethite and hematite in all the horizons. Quartz was clearly higher in NIQ II-5 and 6 than others (NIQ II-1 to 4 and NIQ II-7) which is consistent with the increase in Si content from 50 mg kg^{-1} in NIQ II-4 to 227 mg kg^{-1} in NIQ II-5 (Table 2). NIQ III also presented two parts in the profile corresponding to the major discontinuity observed during the soil description. The upper part of the profile (NIQ III–1 to NIQ III-5, 0 to 200 cm depth) was homogeneous, composed by quartz and Fe oxides with a higher content of hematite compared to goethite. The intercalated bed (NIQ III-6, 200-240 cm depth), characterized by the presence of rounded coarse fragments of ferricrust and silcrust (Fig. 2), had low quartz and high goethite and

hematite contents. Moreover, some fragments levels (beds) could be distinguished in the horizon NIQ III-6. Deeper (NIQ III-7), the goethite content was higher and the quartz content lower than in the upper part.

The NIQ II clay fraction seems exclusively composed of goethite and quartz, without clay minerals (Table 1). In the profile NIQ III, the clay fraction is homogeneous with depth (230 ± 40 g kg^{-1}) and contained more hematite than goethite, except in the horizon NIQ III- 7, where the clay fraction was larger (400 g kg^{-1}) and mainly composed of goethite as in NIQ II-4.

Chromites were minor constituents of both soils, mainly present as RC type (peak at 2.94 Å). The presence of VC type was not clear, even if some small reflection peaks could be assigned to VC in the XRD patterns of NIQ III-1 to 5 and NIQ II-1 and 2. The composition of soil chromites was more variable compared to other chromites. They were separated into two groups (CS1 and CS2) according to their composition obtained by microprobe analyses (Garnier et al., 2008). The CS1 group originated exclusively from subsurface horizons (NIQ II-1, NIQ III-1) and also NIQ III-3, with a composition close to those of sand chromites. The CS2 group, corresponding to all soil horizons, showed a Cr enrichment with regard to rock chromites, corresponding to the chemical weathering of these. The structural formulas of chromites derived from their respective compositions range:

Soil chromites CS1: $(Mg_{0.31-0.52}\ Fe_{0.45-0.67}\ Ni_{0-0.006})(Cr_{0.53-1.03}\ Al_{0.94-1.44})\ O_4$

Soil chromites CS2: $(Mg_{0.2-0.45}\ Fe_{0.54-0.78}\ Ni_{0-0.004})(Cr_{0.95-1.6}\ Al_{0.46-0.94})\ O_4$

Finally, the magnetic separation allowed separating a fraction composed of spinels, i.e. some chromites and an other spinel. These spinel was also a significant Cr-bearing phase since Cr reached 5 wt. %. Based on four oxygen, the sum of cations ranged from 2.95 to 3.00 and gives the mean following structural formula of a magnetite:

$(Fe_{2.75}\ Al_{0.04}\ Mg_{0.06}\ Cr_{0.03}\ Ti_{0.01})\ O_4$.

4 - Discussion

4.1- Early stage of rock weathering: genesis of smectite into NIQ I soil

At the first stages of weathering, smectites occur. The occurrence of Ni-rich secondary mineral was pointed for the first time in the 1900th (Glaser E., 1903). Their Ni and Mg contents are characteristic of garnierite clays, either nontronite or saponite (Brindley and Pham Thi Hang, 1973). XRD and Mössbauer results suggest that the smectites found in NIQ I-2 to 4 were most likely nontronite. This is in agreement with the results of Bosio et al. (1975) and Decarreau et al. (1987), who found nontronite inside the Jacuba garnierite, i.e. an open cast mine close to the catena. Moreover, microprobe results allowed us to distinguish two types of smectite: one rich in Mg (smectite I) and a second richer in Ni (smectite II), Cr, Fe and Al. Our results show that Cr content can reach as much as 6.8 wt. Cr %, and points

out that clay minerals may represent a significant Cr-bearing phase in the first stage of ultramafic rock weathering. Two types of smectite can closely occur, which leads us to question about the origin of those two clay minerals and more particularly about their genetic relationships.

The structural formula calculus of the smectite I points out that a part of the Fe has to be in the tetrahedral position due to the deficit in Al. Also, a part of Mg has to be in the interlayer position. The amount of trivalent cations in the octahedral sheet was clearly higher inside the smectite II (3.02) than the smectite I (0.72). The composition and the relation between divalent and trivalent cations of the octahedral sheets show that the smectite I is trioctahedral, whereas it is difficult to confirm if smectite II was di or tri octahedral. The latter could consist of mixed trioctahedral and dioctahedral layers as suggested by Decarreau et al. (1987), but Köster et al. (1999), who did not show evidence for dioctahedral-trioactahedral substitution, do not support the last statements. The smectite I composition and its location inside fractures and at grain edges suggest that it has resulted exclusively from the weathering of enstatite and serpentine, two minerals that are more resistant and richer in Mg than olivine. The larger aggregates of smectite II are more likely the results of olivine weathering. Indeed, olivine is richer in Ni and Fe and less resistant to weathering than enstatite (Nahon et al., 1982). Thus, the close presence of the two types of smectites points out that the nature of smectite depends more likely on the composition of the mineral weathered and consequently of the microsite soil solution than on an evolution of one into the other. The lack of smectites with an intermediate composition supports this conclusion.

More generally, many smectites have been sampled and analysed from different locations of the complex (Jacuba, Cachimbo Velho, Angiquinho) in the present study and by Guimarães et al., 2002. The microprobe analyses revealed a particularly large range of compositions at the local and massif scale:

$(Ca_{0.1\text{-}0.26}\ K_{0.017})_{0.01\text{-}0.04}\ (Si_{7.62\text{-}7.97}\ Al_{0.02\text{-}0.37})(Al_{0.14\text{-}0.6}\ Fe_{1.72\text{-}2.29}\ Mg_{0.95\text{-}1.97}Ni_{0.39\text{-}1.35}\ Ti_{0.01}\ Cr_{0.02\text{-}1.3})_{4.68\text{-}4.88}\ O_{20}\ (OH)_4$.

Our results confirm that Ni-bearing smectites are complex and heterogeneous with regard to the layer charge, the distribution of this layer charge in tetrahedral and /or octahedral sheets, and their chemistry, as already shown by Caillaud et al. (2004). The heterogeneity is particularly significant in Al and Cr content and at a lesser extent in Ni and Mg.

4.2 - Advanced weathering stage: the NIQ II and NIQ III soils

The NIQ II and III soils, located on the footslope, were both hematitic and goethitic, and without weatherable primary minerals (enstatite, olivine and serpentine) and clay minerals (smectite). They resemble to other highly weathered soils developed under humid tropical climate (Becquer et al. 2006; Yongue-Fouateu et al., 2006), confirming that they have been affected by intensive chemical weathering. During the early stage of weathering (see above), smectites may form and incorporate the Cr released during primary minerals weathering.

But, as the weathering increase and clay minerals are hydrolysed and mobile elements like Mg, Ca and Si, are preferentially leached (Trescases, 1975, Bonifacio et al., 1997), whereas less mobile elements, like Fe, Cr and Al, remain in the profiles and form substituted oxides. The majority of Al, Cr and Ni released during the weathering of primary minerals are incorporated into iron oxides (Schwertmann and Latham, 1986; Becquer et al. 2006; Garnier et al. 2006, Massoura et al., 2006). The residual fraction contained between 2 - 15% and 10 - 40 % of the Fe and Cr, respectively. This fraction represents a significant Cr-bearing phase in highly weathered ultramafic soils, as pointed out by Rabenhorst et al. (1982). Indeed, the resistant minerals like chromites and magnetite have been accumulated in soil profile. During pedogenesis, Cr is mainly controlled by iron oxides and the resistance of chromites.

The high Si and quartz content in NIQ II-5 and NIQ II-6 suggests precipitation of quartz within these horizons. This has probably taken place during dryer periods. Some particularly dry periods in the tertiary (Moreira, 1977) are thought to be the origin of the silcrust situated on the top of the landscape (Santos, 1974; Melfi et al., 1980). Currently, free water has been observed at this depth during the rainy season, indicating that these horizons still decrease the drainage and may favour silica precipitation. The temporally flooding, observed during rainy season, could be also related to the presence of the ferricrust in this zone.

A significant discontinuity occurred inside the soil NIQ III profile at around 200-240 centimetres depth. Indeed, the 5 first horizons of NIQ III are very homogeneous, reddish, richer in hematite than in goethite, rich in nodules and coarse fragments of ferricrust and silcrust. It should also be noted that both mineralogical and chemical compositions and solid speciation of NIQ III-1 to 5 were very similar. The deeper horizons like NIQ III-7 are mineralogically and chemically close to the horizon NIQ II-3 and 4, i.e. more yellowish, containing clay, and rich in Fe-oxides particularly in goethite. The major discontinuity is emphasized by NIQ III-6 which has both characteristics and contained two levels particularly rich in gravel of silcrust and ferricrust. Finally, the silcrust blocks found inside the soil NIQ III (1 m depth) and scattered at the NIQ II surface confirm the supply of material from the silcrust during its dismantling. Moreover, it delimits an old subsurface horizon in NIQ III and consequently emphasize that at least the material above has been supplied. Thus, two parts can be clearly distinguished within NIQ III: the upper part (NIQ III-1 to 6) supplied by transport of material from the dismantling of the ferricrust and from soils developed on the slope; and the lower part characteristic of highly weathered soils resulting from the *in situ* weathering of the parent bedrock.

4.3 - Chromite: a pedogenetic tracer

Chromites were present in all soil horizons. Because of their strong resistance against weathering, these inherited primary minerals accumulate within soil profiles giving rise to chromite and consequently a Cr enrichment of the soils. Based on the Al and Cr contents, one can distinguish two types of chromite: the RC type into the bedrock (15.4 ± 0.6 wt.% Cr) and the VC type corresponding to the chromite vein (31.4 ± 0.6 wt.% Cr), which

represent two potential sources of chromite into the soils. Dissolution features observed inside the soil chromites as well as bulk chemical modification compared to RC and VC suggest that the chromites are slowly dissolved during pedogenesis (Garnier et al., 2008). Chromite retains a majority of its Cr and Fe compared to Mg and Al, causing an apparent increase in Cr and Fe concentrations, suggesting an incongruent dissolution (Oze et al., 2004). Then, according to their composition, soil chromites can also be separated in two compartments, CS1 inherited from RC and CS2 inherited from VC (Garnier et al., 2008). The large range in Al and Cr content along a linear relation of the soils chromites emphasizes the progressive bulk chemical evolution of them during weathering from both rock and vein chromite type (Garnier et al., 2008) and thus that chromite weathering constitutes a diffuse source of Cr to soil.

Beyond the question of chromite weathering, the wide range of soil chromite compositions could aid a better understanding of soil genesis. VC/CS2 chromites, originating from the top of the toposequence have been incorporated into soils by runoff or colluvial transport from the plateau to the subsurface horizons of the soils on the footslope, whereas the CS1 originate from *in situ* weathering of the ultramafic bedrock. Inside the horizons NIQ III-1 and 3, the CS2 was observed, and consequently supports the hypothesis of the colluvial nature of NIQ III-1 to 6. Then, chromites can be used as a pedogenetic tracer.

4.4 - Dynamic of the catena

The observations and interpretations made during this study allow us to present a scenario for the catena evolution during pedogenesis. The evolution of the catena can be resumed by a step by step dismantling of the silcrust, become unstable by the weathering and exportation of the material located under. As the plateau retreats, the silcrust's protective role against weathering ceases, and a new surface of ultramafic bedrock is subjected to weathering and pedogenesis. This evolution allows the distinction of three zones within the catena, i.e. A, B and C (Fig. 2). The first one (A), represented by highly eroded Regosols/Cambisols of the middleslope and Cambisol of the backslope of the hill like NIQ I, is characterized by young soils, which are subjected to material exportation during strong runoff and erosion episodes. The unfavourable balance between production and exportation only allows the development of young soils with thin profile development. The drainage conditions and the nature of the primary materials favour locally the smectite neoformation. The zone B, i.e. NIQ II at present and previously also NIQ III, being on the footslope is the place of deposition of the colluvial material on surface horizons (NIQ II-2 and NIQ III-7). In deep horizons, the soils have reached an advanced weathering stage, without colluvial material input. Finally, the third zone (C) corresponding to NIQ III is far from the colluvial source areas, and thus has now a low quantity of incorporated materials. Its composition is consequently inherited, i.e. the upper part (NIQ III-1 to 6), composed by colluvial material from the hill and ferriscruts dismantling, incorporated when the soil was in the zone B and resulted also from the *in situ* weathering of the parent bedrock, i.e. the deeper part (NIQ III-7).

The silcrust has a protective role with respect to erosion and has an important role in the soil genesis processes of the catena, as testified the chromite export from the plateau and the three delimited zones. As the plateau retreats, the pedogenic conditions on the slope change. Thus, more the protection of the silcrust disappears more the valley grows, more the development of the soil increases. The presence of a large amount of detritic material (chromites, silcrust fragments) in NIQ III prove the importance of colluvial transport and the coarse fragments beds show that the runoff was sometime more abrupt. The silcrust dismantling or a modification of the runoff conditions has allowed the export of the VC to the soils.

5 - Conclusion

The purpose of the present study was to explore the ultramafic pedogenesis in the Niquelândia massif at the catena scale using mineralogical characterization and chromite as a tracer. In the ultramafic soils, the Cr-bearing minerals are inherited minerals and secondary minerals such as iron oxides or Ni-smectites. The inherited Cr-bearing minerals are chromites (15.4-26.8 wt Cr %) and magnetites (0.4-4.8 wt Cr %). The chromite is very slowly hydrolyzed, and consequently has been accumulated in the weathering profile during the pedogenesis. In the same way, some chromites have been accumulated on the silcrust plateau during the chromite vein dismantling, forming a chromitic sand. According to their composition, two kinds of chromites have been distinguished in soils, the CS1 and CS2 type inherited from bedrock and chromite vein respectively. Chromite grains, constituting the chromitic sand on the silcrust, are now transported into soils on backslope by runoff events. In this manner, the chromite constitutes a pedogenesis tracer; i.e. CS1 and CS2 are characteristic of bedrock weathering and colluvial material, respectively. It allows us to conclude that the upper part of the soil NIQ III is exclusively composed by colluvial material, whereas the lower part results of the bedrock weathering. Chromites have consequently participated to two or more pedogenic cycles. During weathering, Cr liberated by pyroxene, olivine, serpentine and chromites weathering, is incorporated into secondary minerals, i.e. iron oxides (0-2 wt Cr %) or smectite (0-6.8 wt Cr %). Two types of smectites, rich in Ni or Mg, co-exist closely during the early stage of weathering, and seem related to the composition of the microsite soil solution: smectite II, rich in Ni and Cr, results from olivine weathering, whereas smectite I originates from pyroxene and serpentine.

Acknowledgments

This work was supported by a grant awarded to J. Garnier by the French Ministry of National Education and Research, by the CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brazil) under contract N° 475124/2006-5, and the Project Capes-Cofecub N° 514/05. This research is part of the project Embrapa Cerrados/IRD n° 0203205 (Mapping of the Biome Cerrado Landscape and Functioninting of Representative Soils). The authors wish to thank IRD and Embrapa Cerrados for technical supports, and Votorantim Metais for access to field facilities. We also thank the staff of the mine, A. Le Crann, V. Chardot, Dr G. Echevarria and Dr. R. Reeves for their help during sampling and P. Pradel, R. Pichon and S. Neto for their help during measurements.

References:

Becquer, T., Quantin, C., Rotte-Capet, S., Ghanbaja, J., Mustin, C. and Herbillon, A., 2006. Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. Eur. J. Soil Sci. 57, 200-213.

Beeson, M.H. and Jackson, E., 1969. Chemical composition of altered chromites from the Stillwater Complex, Montana. The Am. Mineral. 54, 1084-1100.

Bonifacio, E., Zanini, E., Boero, V. and Franchini-Angela, M., 1997. Pedogenesis in a soil catena on serpentine in north-western Italy. Geoderma 75, 33-51.

Bosio, N.J., Hurst, J.V. and Smith, R.L., 1975. Nickelliferous nontronite, a 15Å garniérite, at Niquelandia, Goias Brazil. Clays and Clay Minerals 23, 400-403.

Brindley, G.W. and Pham Thi Hang, 1973. The nature of garnierite I. structure, chemical compositions and color characteristics. Clays and Clay Minerals 21, 11-15.

Brooks, R.R.; Reeves, R.D. and Baker, A.J.M.; 1992. The serpentine vegetation of Goias state, Brazil. The vegetation of ultramafic (serpentine) soils. Andover, U.K., Intercept: 67-81.

Burkhard, D.J.M., 1993. Accessory chromium spinels: Their coexistence and alteration in serpentinites. Geochem. et Cosmochim. Acta 57, 1297-1306.

Caillaud, J., Proust, D. and Righi, D., 2004. Fe-rich clays in a weathering profile developed from serpentinite. Clays and Clay Minerals 52, 779-791.

Colin, F., Noack, Y., Trescases, J.J. and Nahon, D., 1985. The initial lateritic weathering of pyroxenites from Jacuba Niquelândia, Brazil. Clay Minerals 20, 93-113.

Danni, J.C, Fuck, R.A and Leornardos, O.H., 1982. Archaean and lower protozoic units in Central Brazil. Geol. Rundschau 71, 291-317.

Decarreau, A., Colin, F., Herbillon, A., Manceau, A., Nahon D., Paquet, H., Trauth-Badaud, D. and Trescases, J.J., 1987. Domain segregation in NI-Fe-Mg-Smectites. Clays and Clays Minerals 35, 1-10.

Ferreira-Filho, C.F., Nilson, A.A., Naldrett, A.J., 1992. The Niquelândia mafic-ultramafic complex, Goias, Brazil: a contribution to the ophiolite x stratiform controversy based on new geological and structural data. Precambrian Research 59, 125-143.

Ferreira-Filho, C.F., Kamo, S.L., Fuck, R.A., Krogh, T.E. and Naldrett, A.J., 1994. Zircon and rutile U-Pb geochronology of th Niquelândia layered mafic and ultramafic intrusion, Brazil: constraints for the timing of magmatism and high grade metamorphism. Precambrian research 68, 241-255.

Foord, E.E., Starke, H.C. and Taggart, J.E., 1987. Reassessment of the volkonskoite-chromian smectite nomenclature problem. Clays and Clay Minerals 35, 139-149.

Garnier, J., Quantin, C., Martins, E.S. and Becquer, T., 2006. Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelandia, Brazil. J. of Geochem. Expl. 88, 206-209.

Garnier, J., Quantin, C., Guimarães, E. and Becquer, T., 2008. Can chromite weathering be a source of Cr in soils? Mineral. Mag. 72, 49-53.

Gasser, U.G, Juchler, S.J., Hobson, W. A. And Sticher, H., 1994. The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. Can. J. of Soil Sci. 75, 187-195.

Girardi, V.A.V., Rivalenti, G. and Sinigoi, S., 1986. The petrogenesis of the Niquelandia layered basic and ultrabasic complex, Central Goias, Brazil. J. of Petrology 27, 715-744.

Glaser, E., 1903. Rapport à M le Ministre des colonies sur les richesses de Nouvelle-Calédonie. Annales des Mines, Fr, 2e série, 4, 299-392.

Golding, H. G. and Bayliss, P., 1968. Altered chrome ores from the Coolac serpentine belt, New South Wales, Australia. The American Mineralogist 53, 162-183.

Grauby, O., Petit, S., Decarreau, A. and Baronnet, A., 1994. The nontronitre-saponite series: An experimental approach. Eur. J. Mineral. 6, 99-112.

Guimarães, E.M., Lenharo, S.L.R. and Lima, H.A.F., 2002. Caracterização mineralogica de minério de Niquel. XLI Congresso Brasileiro Geologica, João Pessoa, 420.

Hseu, Z.Y., Tsai, H. and Hsi, H.C., 2007. Weathering sequences of clay minerals in soils along a serpentinic toposequence. Clays and Clay Minerals 55, 389-401.

IUSS Working Group WRB. 2006. World reference base for soil resources 2006. 2nd edition. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome, 128 pp.

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

Kilmer, V.J. and Alexander, L.T., 1949. Methods in making mechanical analysis of soils. Soil Sci. 68, 15-24.

King, L.C., 1956. Geomorfologia do Brasil Oriental. Rev. Bras. De Geografia, Ano XVII, 147-265.

Köster, H.M., Ehrlicher, U., Gilg, H.A., Jordan, R., Murad, E. and Onnich, K., 1999. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. Clay Minerals 34, 579-599.

Loganathan, P., Hedley, M.J., Bretherton, M.R. and Rowarth, J.S., 2004. Accounting for particle movement when assessing the dissolution of slow release fertilizers in field soils. Nutrient Cycling in Agroecosystems 70, 77-84.

Massoura, S.T., Echevarria, G and Becquer, T, 2006. Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic. Geoderma 136, 28-37.

Melfi, A.J., Trescases, J.J. and Barros de Oliveira, S.M., 1980. Les latérites nickelifères du Brésil. Cahier de l'O.R.S.T.O.M., série Géol., XI, 15-42.

Moreira, A.A.N.; 1977. Relevo, in geografia do Brasil Regiao Centro-Oeste. Fundaçao I.B.G.E 4, 364p.

Myers, N., Mittermeier, R.A., Mittermeier, C.G., Da Fonseca, G.A.B. and Kent, J., 2000. Biodiversity hotspots for conservation priorities. Nature 403, 853-858.

Nahon, D., Colin, F. and Tardy, Y., 1982. Formation and distribution of Mg, Fe, Mn-smectites in the first stages of the lateritic weathering of forsterite and tephroite. Clay Minerals 17, 339-348.

Nystrom, J.O., Lindström, M. and Wickman, F.E., 1988. Discovery of a 2nd Ordovician meteorite using chromite as a tracer. Nature 336, 572-574.

Oliveira, S.M.B, Trescases, J-J. and Melfi, A.J., 1992. Lateritic nickel deposits of Brazil. Mineralium deposita 27, 137-146.

Oze, C., Fendorf, S., Bird, D.K. and Coleman, R.G., 2004. Chromium geochemistry of serpentine soils. International Geology Review 46, 97-126.

Proctor, J. and Nagy, L., 1992. Ultramafic rocks and their vegetation: An overview. In Baker, A.J.M., Proctor, J., and Reeves R.D., eds., The vegetation of ultramafic (serpentine) soils: Andover, MA, Intercept, 469-494.

Quantin, C., Becquer, T., Rouiller, J.H. and Berthelin J., 2002. Redistribution of metals in New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 1797-1804

Rabenhorst, M.C., Foss, J.E. and Fannings, D.S., 1982. Genesis of Maryland soils formed from Serpentinite. Soil Sci. Soc. of Am. J. 46, 607-616.

Reeves, R.D., Baker, A.J.M., Becquer, T., Echevarria, G. and Miranda, Z.J.G., 2007. The Flora and Biogeochemistry of the Ultramafic Soils of Goiás State, Brazil. Plant and Soil 293, 107-119.

Rivalenti, G., Girardi, V.A.V., Sinigoi, S., Rossi, A. and Siena, F., 1982. The Niquelandia Mafic-ultramafic complex of Central Goias, Brazil. Petrological considerations. Rev. Bras. Geoc. 12, 380-391.

Robles-Camacho, J. and Armienta, M.A., 2000. Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, México. J. of Geochem. Expl. 68, 167-181.

Santos, J.F.; 1974. Fatores de contrôle na concentraçao de niquel lateritico condicionado peda evoluçao geologica e geomorfologia do complexo basico-ultrabasico de Sao Joao do Piaui (PI). XXVIII Congr. Bras. Geol. Porto Alegre, 25-32.

Schwertmann, U. and Latham, M., 1986. Properties of iron oxides in some New Calédonian oxisols. Geoderma 39, 105-123.

Shanker, A.K., Cervantes, C., Loza Tavera, H. and Avudainayagam, S., 2005. Chromium toxicity in plants. Environment International 31, 739-753.

Suita, M.T.F. and Strieder, A.J., 1996. Cr-spinels from Brazilian mafic-ultramafic complexes: metamorphic modifications. International Geology Review 38, 245-267.

Trescases, J.J., 1975. L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale - Formation des gisements nickélifères de Nouvelle-Calédonie. Mémoire ORSTOM.

Ulmer, G., 1974. Alteration of chromite during serpentinization in the Pennsylvania-Maryland District. Am. Mineral. 59, 1236-1241.

Vidal-Torrado, P., Macias, F., Calvo, R., Gomes de Carvalho, S. and Christofaro Silva, A., 2006. Genese de solos derivados de rochas ultramaficas serpentinizadas no sudoest de Minas Gerais. Rev. Bras. Geoc. 30, 523-541.

Wakley, A., Black, I.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sci., 37, 252-263.

Whittaker, R.H., Walker, R.B. and Kruckerberg, A.R., 1954 The ecology of serpentine soils: a symposium. Ecology 35, 258-288.

Yongue-Fouateu, R., Ghogomu, R.T., Penaye, J., Ekodeck, GE, Stendal; H., and Colin, F., 2006. Nickel and cobalt distribution in the laterites of the Lomie region, south-east Cameroon. J. of African Earth Sciences 45, 33-47.

Tables

Table 1 –Mineralogical, granulometric characteristics and macro features of the different horizons of the three soil profiles and of the ultramafic bedrock. Horizon according to IUSS 2006. f.g.: fine granular, a.: angular, s.a.: sub-angular ; l.: loamy, c.: clay. ws: whole soil and cf: clay fraction. (+++ abundant, ++ commom, + minor, (+) traces, - absent).

Table 2 – Organic matter, pH, total contents of elements and proportion of Cr and Al substitution into iron oxides in the three soil profiles and the bedrock (d.l.: detection limit); * rate of Al and Cr substitution for Fe in iron oxides.

Table 3 – Smectite elemental composition from NIQ I (microprobe analysis).

Figure captions

Figure 1– Geologic map of the northern Goias, Brazil and of the ultramafic complex.

Figure 2 –Location of the three profiles of the ultramafic toposequence studied in Niquelândia (Brazil) (a.) and the main soil characteristics of the profil NIQ I, NIQ II and NIQ III (b.).

Figure 3 – Partitioning of Fe (a) and Cr (b) for the different horizons of the three soils NIQ I, II and III, with the recovery value in italic.

Figure 4 - XRD spectra of the soil horizons NIQ I-1 to 4 the ultramafic rock and the chromite vein. (Sm. smectite, Se. Serpentine, En. enstatite G. goethite, H. hematite, Chr. chromite and Qz quartz).

Figure 5 – Mösbauer spectra of NIQ I-3 measured at 293 K (a) and 0 K (b).

Figure 6 - XRD spectra of the soil horizons NIQ II-1, 4 and 5 and NIQ III-1, 5, 7. (Chr.: chromite, G.: goethite, H.: hematite and Qz : quartz).

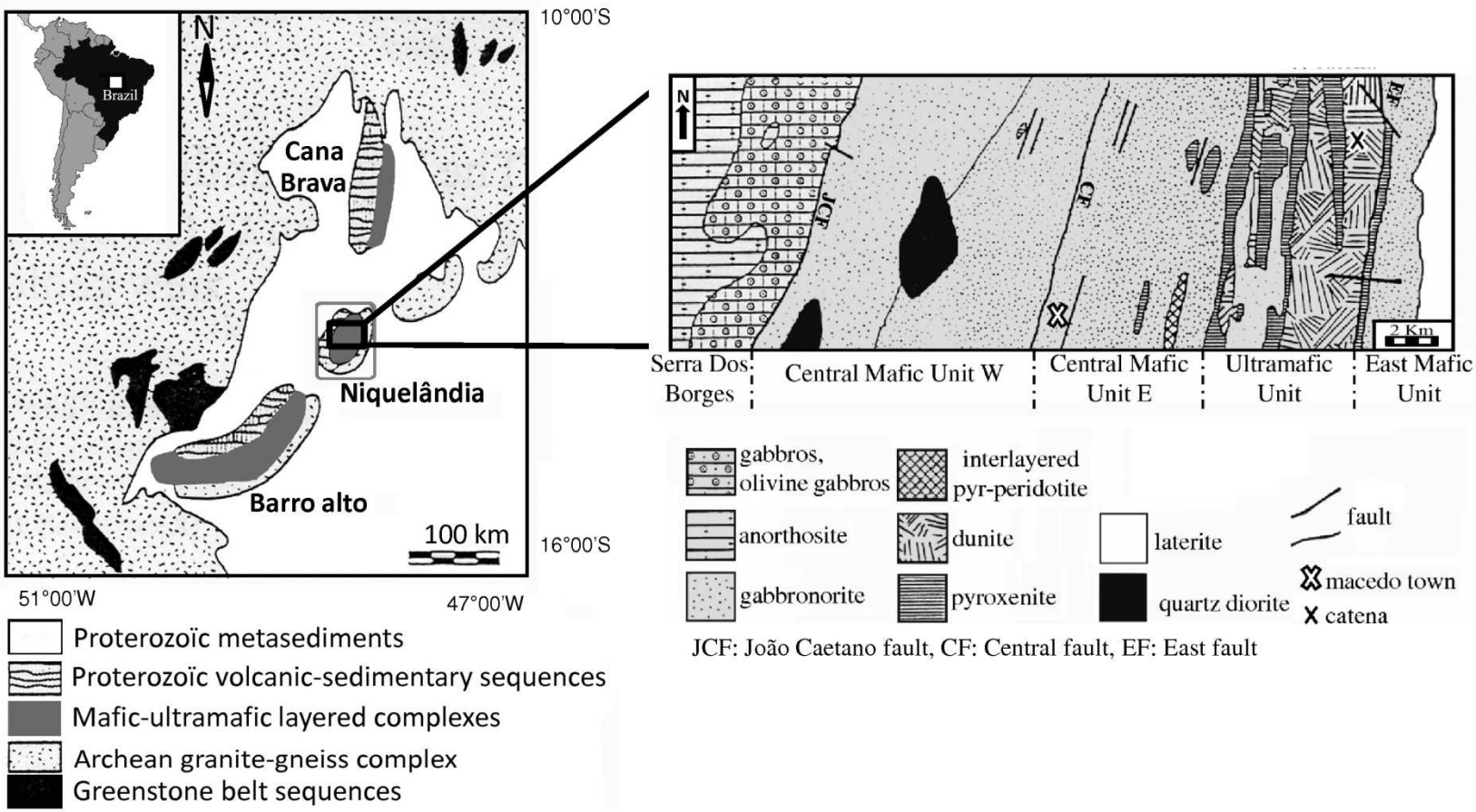

Figure 1 – Geology of the northern Goias, Brazil and of the Niquelândia ultramafic complex (based on Marini et al, 1984 and Ferreira-Filho et al., 1982).

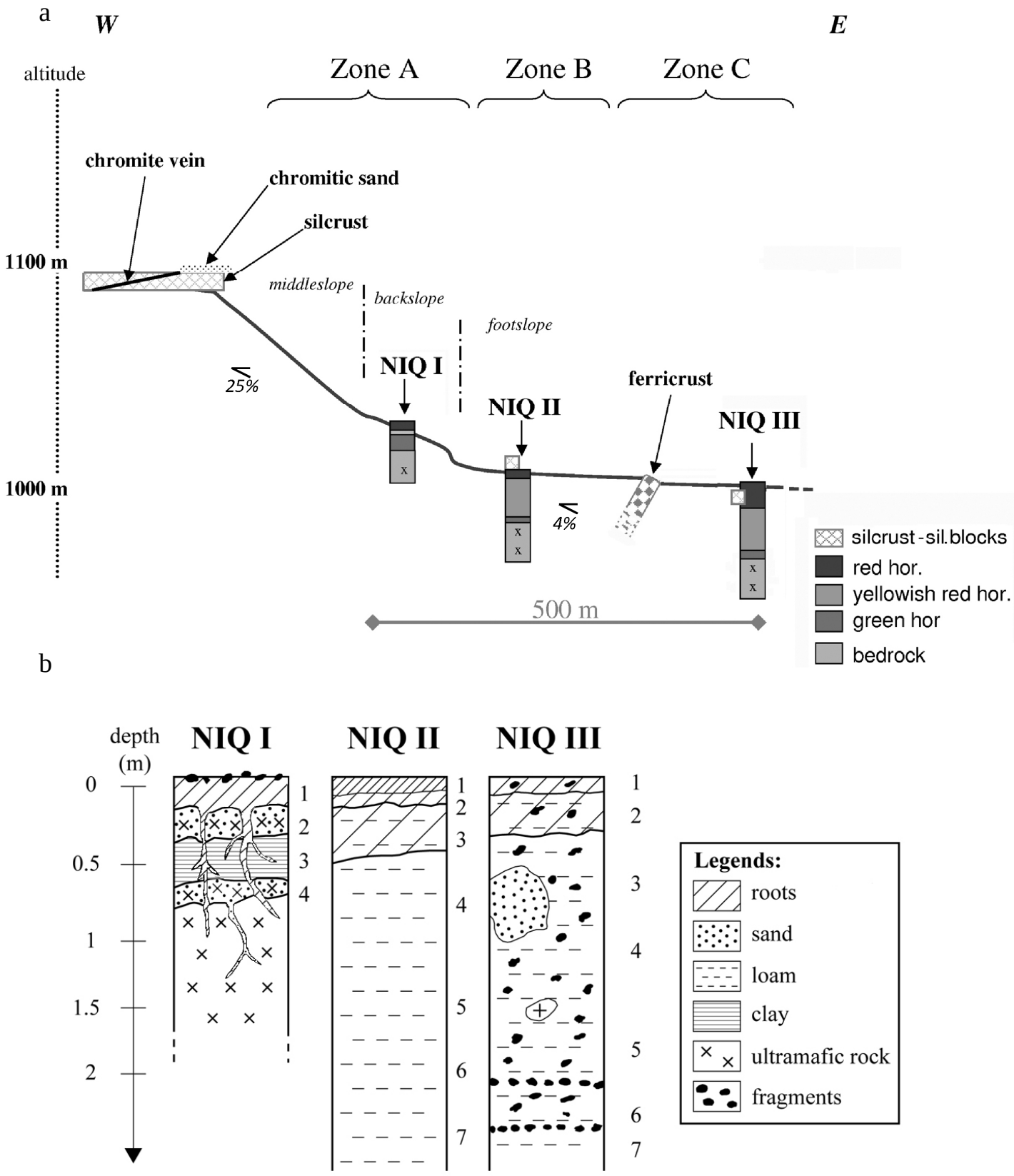

Figure 2 – Location of the three profiles of the ultramafic toposequence studied in Niquelândia (Brazil) (a) and the main soil characteristics of the profiles NIQ I, NIQ II and NIQ III (b).

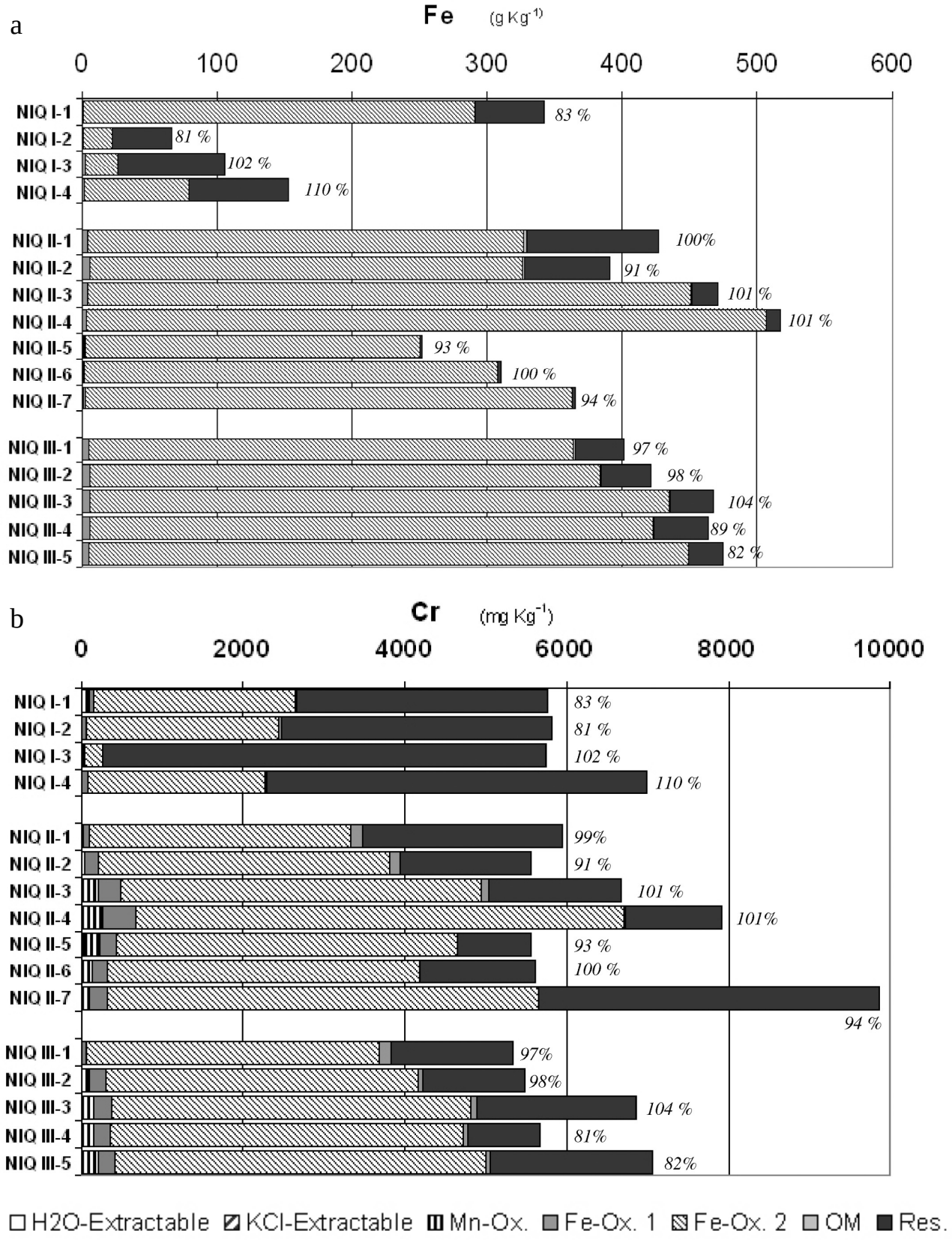

Figure 3 – Partitioning of Fe (a) and Cr (b) for the different horizons of the three soils NIQ I, II and III, with the recovery value in italic.

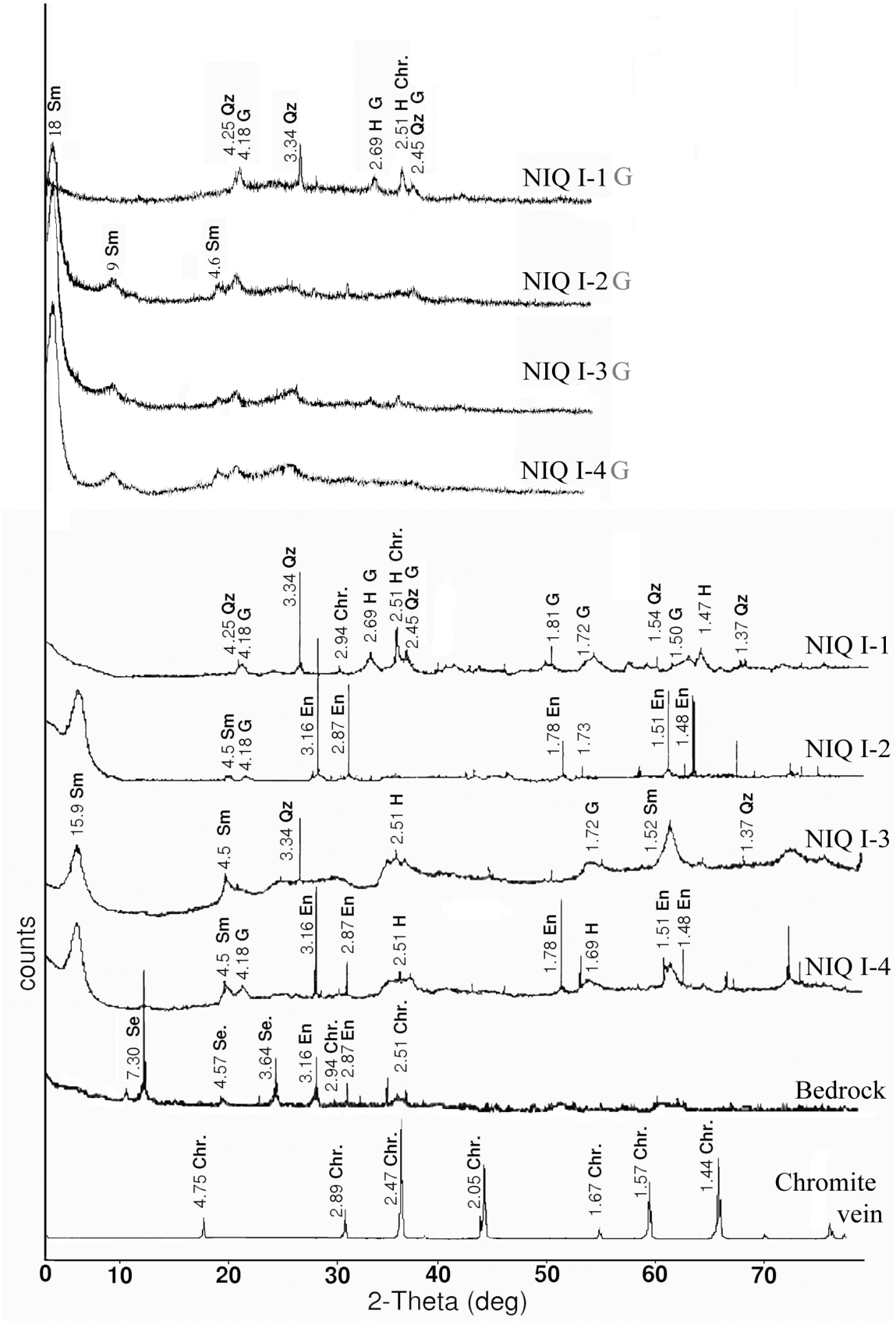

Figure 4 - XRD spectra of the ultramafic rock and the raw and glycolated (G) soil horizons NIQ I-1 to 4. (Sm.: smectite, Se.: Serpentine, En.: enstatite, G.: goethite, H.: haematite, Chr.: chromite and Qz: quartz).

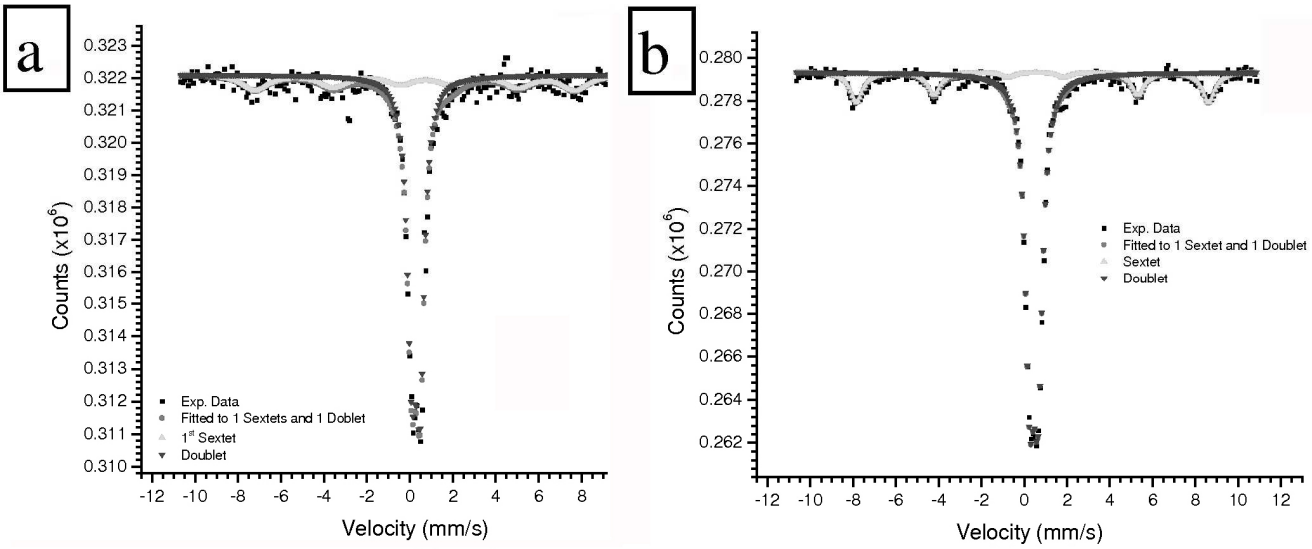

Figure 5 – Mösbauer spectra of NIQ I-3 measured at 293 K (a) and 0 K (b).

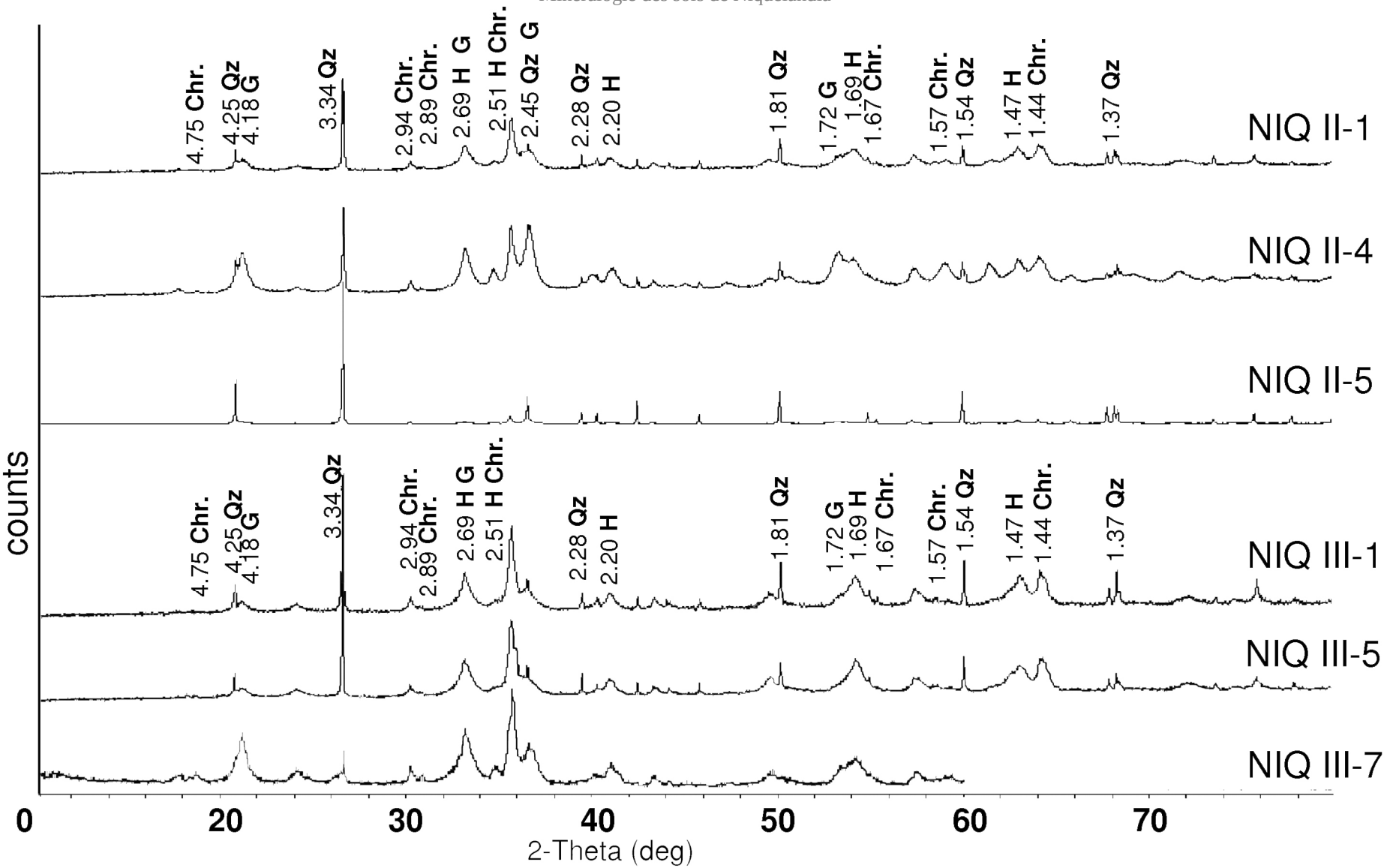

Figure 6 - XRD spectra of the soil horizons NIQ II-1, 4 and 5 and NIQ III-1, 5, 7 and the chromite vein. (Chr.: chromite, Goet.: goethite, Hem.: haematite and Qz : quartz)

	horizon	depth	Field morphology					particle size (g kg^{-1})			goethite		hematite		quartz		chromite		smectite		enstatite		other
		cm	structure	texture	color	roots	stones	clay	silt	sand	ws	cf	ws	cf	ws	cf	ws	cf	ws	cf	ws	cf	
NIQ I-1	A	0-15	f.g.	c.-l.	2.5YR2.5/3	+++	+	200	460	340	++	+	+++	+	++	+	(+)	-	-	-	-	-	
NIQ I-2	B C	15-30	massive	-	yellow-green	(+)	-	130	130	740	+	+	-	-	-	(+)	+	-	+++	+++	++	-	Serp.
NIQ I-3	Bt	30-70	f.g.	c.	yellow-green	(+)	-	290	300	410	(+)	+	-	+	+	+	(+)	-	+++	+++	-	-	
NIQ I-4	B C	70+	massive	-	yellow-green	-	-	160	180	660	++	+	-	-	-	(+)	+	-	+++	+++	+	-	Serp.
NIQ II-1	Ac	0-10	f.g. - s.a.	c.-l.	2.5YR2.5/3	+++	+	200	490	310	++		+++		+		+		-		-		
NIQ II-2	ABco	10-26	f.g. - s. a.	l.	2.5YR3/2	+++	(+)	200	500	300	++		++		++		+		-		-		
NIQ II-3	Bo1	26-50	f,g, - a,	c.-l.	2.5YR3/3-3/4	++	-	340	430	230	++	+++	++	-	++	+	+	-	-	-	-	-	
NIQ II-4	Bo2	50-90	f.g. - a,	c.-l.	2.5YR3/3-3/4	+	-	430	350	220	+++	+++	+	-	++	(+)	+	-	-	-	-	-	
NIQ II-5	Bo3	90-200	s.a. - f.g.	-	5YR3/3-7.5YR5/6	-	-	260	450	290	+++	++	++	(+)	+++	++	+	-	-	-	-	-	
NIQ II-6	Bo4	(280)	-	-	5YR3/3	-	-	130	660	210	+++	+	++	(+)	+++	+	+	-	-	-	-	-	
NIQ II-7	Bo5	(380)	-	-	2.5YR3/3-3/4	-	-	280	430	290	+++	+++	+	-	++	++	+	-	-	-	-	-	
NIQ III-1	Ac	0-14	s.a. - f.g.	l.	2.5YR2.5/3	+++	+	180	460	360	++		+++		++		+		-		-		
NIQ III-2	Abco	14-46	f.g. - s. a.	l.	2.5YR2.5/3	+++	(+)	210	470	320	++	++	+++	+++	++	++	+	-	-	-	-	-	
NIQ III-3	Bco	46-95	f.g.	c.-l..	2.5YR2.5/3	++	++	270	440	290	++	+	+++	++	++	+	+	-	-	-	-	-	
NIQ III-4	Bo1	95-125	f.g. - s. a.	c.-l..	2.5YR2.5/3	+	-	240	460	300	++	++	+++	++	++	++	+	-	-	-	-	-	
NIQ III-5	Bo2	125-200	f.g.	c.-l.	2.5YR2.5/3	-	-	280	420	300	++		+++		++		+		-		-		
NIQ III-6	2Bco	220-240	-	gravel	2.5YR2.5/3	-	+++	mixed gravel soil			++		+++		++		+						
NIQ III-7	3Bo	240+	f.g. - a.	c.-l.	2.5YR3/3-3/4		-	400	340	260	+++	+++	++	++	+	-	+	-	-	-	-	-	
Bedrock											-		-		-		+		+		+++		Serp.
chromite											-		-		-		+++		-		-		

Table 1 –Mineralogical, granulometric characteristics and macro features of the different horizons of the three soil profiles and of the ultramafic bedrock. Horizon according to IUSS 2006. f.g.: fine granular, a.: angular, s.a.: sub-angular ; l.: loamy, c.: clay. ws: whole soil and cf: clay fraction. (+++ abundant, ++ commom, + minor, (+) traces, - absent).

	depth	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Al	Mn	Cr	Ni	Co	OM	pH	Fe-Ox. Subst. rate Cr	Fe-Ox. Subst. rate Al
	cm	g kg^{-1}								mg kg^{-1}			g kg^{-1}	H_2O	%	
NIQ I-1	0-15	0.0	2.1	< d.l.	0.1	106	410.3	22.7	7.0	5,185	3,606	980	72	5.1	0.9	5.6
NIQ I-2	15-30	5.4	75.6	< d.l.	0.1	281	83.2	21.4	0.8	8,066	25,767	115	29	5.9	-	-
NIQ I-3	30-70	0.4	30.8	< d.l.	0.1	197	103.7	33.0	1.4	5,960	73,786	295	57	6.0	1.0	1.4
NIQ I-4	70+	1.2	43.2	< d.l.	0.2	202	139.4	31.7	0.8	9,400	32,216	189	58	6.1	3.0	3.2
NIQ II-1	0-10	0.1	2.4	< d.l.	0.2	101	426.9	20.2	6.9	6,597	3,944	829	79	5.2	1.1	4.4
NIQ II-2	10-26	0.0	2.2	< d.l.	0.1	100	431.0	20.9	6.9	6,217	3,704	830	62	5.4	1.2	5.0
NIQ II-3	26-50	0.1	2.2	< d.l.	0.2	81	465.9	21.8	8.2	6,986	4,048	627	54	6.1	1.1	4.9
NIQ II-4	50-90	0.3	3.6	< d.l.	0.2	50	512.9	15.0	6.2	9,268	6,252	513	72	6.2	1.3	3.7
NIQ II-5	90-200	0.0	1.8	< d.l.	0.1	227	270.6	5.6	3.8	5,687	4,119	380	38	6.2	1.8	2.6
NIQ II-6	(280)	0.0	3.2	< d.l.	0.1	209	311.1	6.3	4.3	6,553	4,588	517	40	6.3	1.3	1.9
NIQ II-7	(380)	0.0	5.1	< d.l.	0.2	102	390.0	11.8	5.2	11,931	6,066	705	53	6.3	1.6	1.7
NIQ III-1	0-14	0.1	1.9	< d.l.	0.2	98	413.4	25.8	6.7	6,135	3,710	881	69	5.3	1.1	5.1
NIQ III-2	14-46	0.1	1.9	< d.l.	0.2	97	430.3	30.6	6.0	6,925	3,650	807	46	5.4	1.1	5.4
NIQ III-3	46-95	0.1	1.5	< d.l.	0.2	95	448.4	28.7	5.7	7,611	3,383	652	42	5.5	1.1	6.3
NIQ III-4	95-125	0.1	1.5	< d.l.	0.1	77	467.5	32.9	5.8	7,048	3,513	683	46	5.5	1.1	6.2
NIQ III-5	125-200	0.0	1.3	< d.l.	0.1	64	468.5	39.1	4.8	8,556	3,156	517	41	5.5	1.1	6.7
u. bedrock		14.2	168	1.5	0.8	231	85	11.5	1.5	2.750	1.250	950	-	-	-	-

Table 2 – Main chemical characteristics of the different horizons of the three soil profiles and the u. bedrock (ultramafic). (d.l.= detection limit).

	number of measure	Ni	Mg	Fe	Cr	Al	Si
		wt.%					
smectites I	16	**0.4** ± 0.6	**28.3** ± 5.3	**8.5** ± 1.0	**0.6** ± 0.2	**2.9** ± 0.6	**50.7** ± 7.7
smectites II	9	**14.9** ± 2.4	**2.7** ± 0.5	**14.3** ± 2.4	**2.1** ± 0.7	**5.7** ± 0.7	**46.4** ± 7.4

Table 3 – Smectite elemental composition from NIQ I (microprobe analysis).

III- Compléments sur la minéralogie des sols de Niquelândia

1- Compartimentation de l'aluminium, du nickel et du manganèse

La compartimentation des autres éléments, i.e. Al, Ni, Mn, Mg, Ca, Na, K, Co et V, a également été réalisée. Certains résultats sont présentés en complément d'information.

Distribution de l'aluminium

Les teneurs en Al et sa distribution au sein des différents horizons des sols NIQ II et III sont proches, celui-ci étant principalement associé aux oxydes de Fe (55-90 % Al_{tot}) (Fig. IV_10a). Dans les conditions intertropicales, les substitutions aluminiques sont les plus courantes aussi bien au sein des goethites que des hématites (Norrish et Taylor, 1961; Schulze et Schwertmann, 1984; Torrent et al., 1987; Trolard et al., 1995). Le reste de l'Al est principalement associé à la fraction résiduelle, correspondant aux minéraux primaires encore présents. L'ensemble des résultats des compartimentations solides montre que la fraction résiduelle des sols lixiviés (NIQ II et III) est principalement composée de Cr, Fe, Al et Mg, ce qui correspond aux chromites et dans une moindre mesure aux magnétites. Cette hypothèse est confortée par les observations microscopiques ayant révélé que ces deux types de spinelles étaient les derniers témoins de la roche mère au sein des sols (Garnier et al., 2008). On peut également signaler qu'étant donnée la présence de petits grains noirs dans les culots après l'attaque acide finale, Cr, Fe, Al et Mg solubilisés lors de cette extraction correspondent probablement aux parties externes des chromites altérées. Les parties les plus saines des chromites, i.e. le cœur, ne sont pas solubilisées. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Robles-Camacho et Armienta (2000) montrant que seulement les parties altérées des chromites sont solubilisées lors des attaques acides.

Dans l'horizon superficiel du sol NIQ I, Al est également associé aux oxydes de Fe et à la fraction résiduelle en proportion égale. En revanche, au sein du sol NIQ I-2 à 4, Al est principalement associé à la fraction résiduelle (75-85 % Al_{tot}) correspondant à l'ensemble des minéraux primaires, i.e. olivines, pyroxènes et chromites, et argiles. Ces résultats confirment le stade plus précoce de l'altération du sol NIQ I au regard des sols NIQ II et NIQ III.

Distribution du nickel

Dans le sol NIQ I-1, 20 % du Ni_{tot} est associé à la fraction dite résiduelle, en revanche cette fraction représente presque 90% dans les horizons NIQ I-2 à 4. Au sein de ces horizons cette fraction correspond aux minéraux primaires mais aussi aux smectites (Fig. IV_10b). Dans l'horizon NIQ I-1 la majorité du Ni est associée aux oxydes de Fe. Dans les horizons profond, 2 à 4% Ni_{tot} est mis en solution par l'eau et la solution de KCl, montrant que cette fraction de Ni est facilement extractible et donc labile.

Au sein des sols NIQ II et III, seulement 0 à 20 % du Ni_{tot} est associé à la fraction résiduelle, i.e. aux minéraux silicatés et aux spinelles. Dans ces sols, la majorité du Ni est

associée aux oxydes de Fe, i.e. 70-95 % du Ni_{tot}, comme Cr et Al. Enfin, la fraction de Ni associée au compartiment organique, représentant environ 5 à 10 % du Ni_{tot}, est plus importante que pour les autres métaux (Cr, Al).

Distribution du manganèse

La quantité de Mn est importante au sein des sols NIQ II et NIQ III ainsi qu'au sein de l'horizon NIQ I-1 au regard de la roche mère, i.e. environ 4 fois plus. Dans ces derniers, Mn est en grande majorité associé aux oxydes de Mn et de Fe (Fig. IV_10c). Les oxydes de Mn renferment 45% du Mn et les oxydes de Fe mal et bien cristallisés entre 7 et 15% et environ 40% du Mn total, respectivement (Fig. IV_10c). Ces résultats mettent ainsi en évidence le fort enrichissement en Mn se déroulant lors de la pédogenèse, le Mn étant rapidement immobilisé au sein des profils d'altération sous forme d'oxydes. La quantité de Mn totale diminue avec la profondeur, de même que la fraction associée aux oxydes de Mn. La proportion de Mn associé à la fraction résiduelle est faible, variant de 2 à 8% du Mn total. Les teneurs et la distribution du Mn de l'ensemble des échantillons sont proches excepté au sein des horizons NIQ I-2 à 4où le Mn est présent en faible quantité. Le Mn au sein des horizons NIQ I-2 à 4 est associé aux minéraux primaires et probablement en faible proportion aux smectites, i.e. comme le montre les compositions élémentaires des deux types de smectites (chapitre IV).

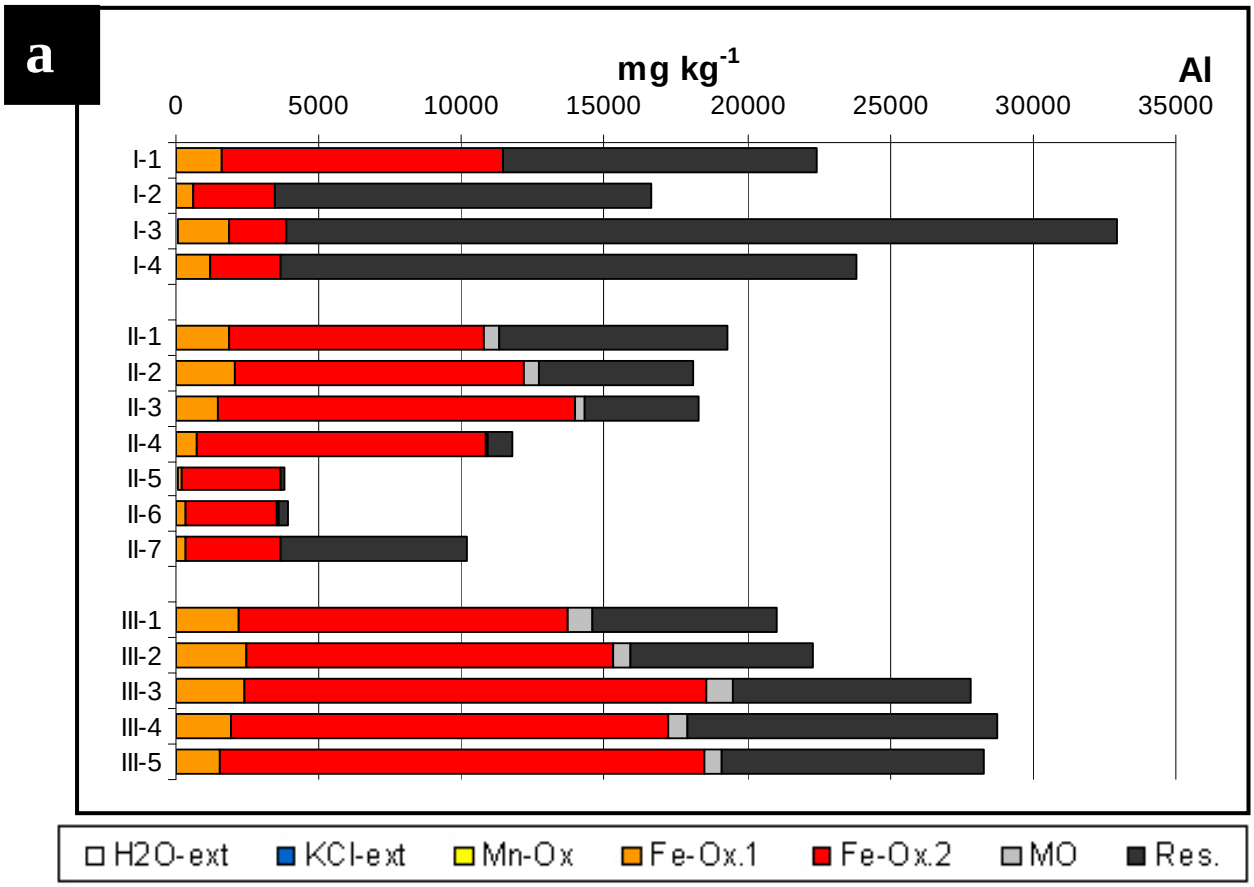

Figure IV_10 – Résultats des extractions séquentielles en mg kg^{-1} de sol sec *(a-* Al, *b-*Ni, *c-*Mn*).*

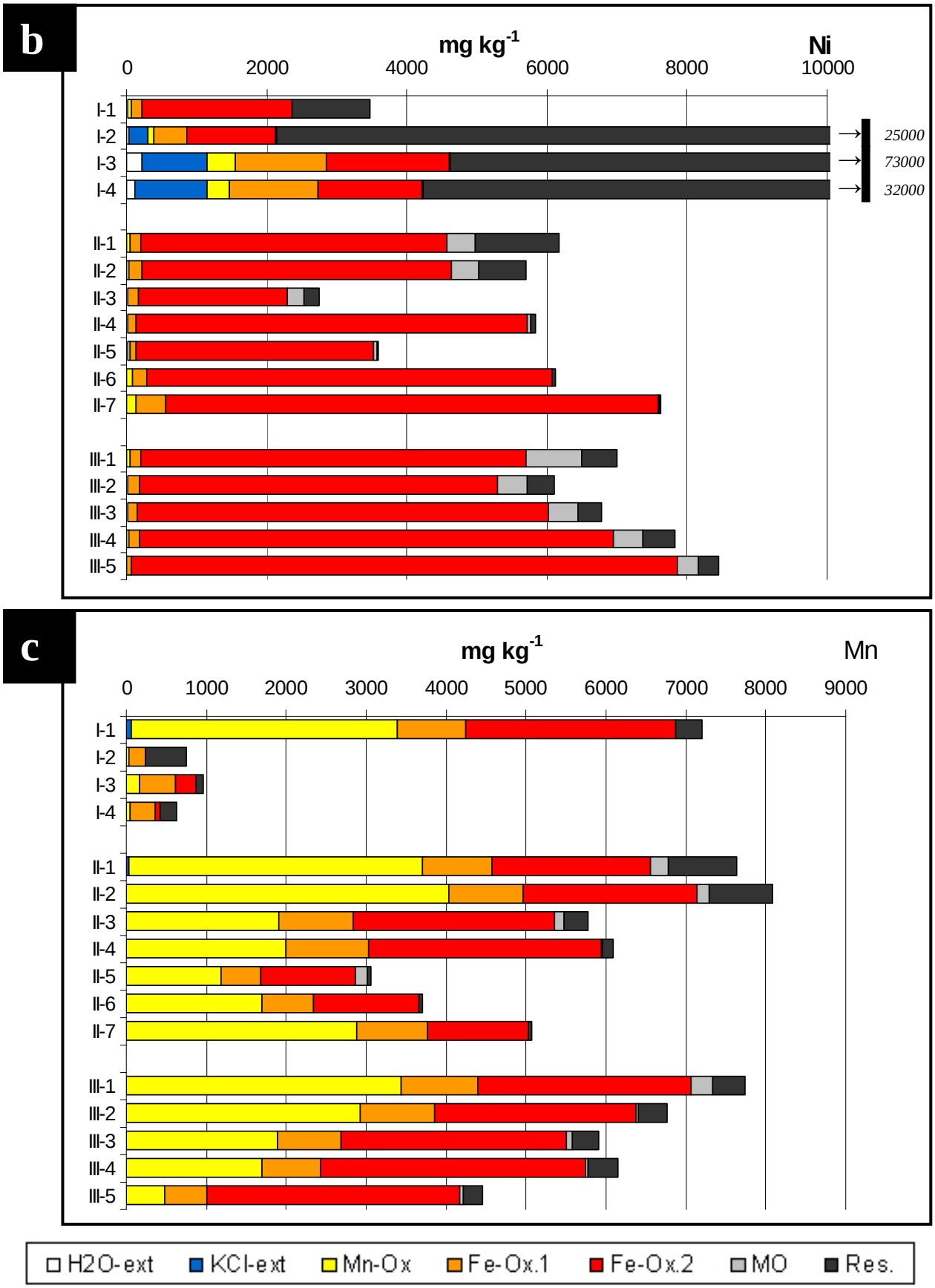

Figure IV_10 – Résultats des extractions séquentielles en mg kg^{-1} de sol sec *(a-* Al, *b-*Ni, *c-* Mn*)*.

Répartition et nature des oxydes de manganèse

Les extractions séquentielles ont montré qu'une fraction importante du Mn était sous la forme d'oxydes de Mn au sein des sols bien développés. Connaissant l'importance de ces oxydes dans la dynamique du Cr et aussi de Ni et Co (Quantin et al., 2002a et 2002b), une attention particulière a donc été portée sur ces derniers.

Les oxydes de Mn n'ont pu être décelés par DRX, ce qui suggère qu'ils ne sont pas assez bien cristallisés ou qu'ils ne sont présents que sous forme de petits agrégats et revêtements très diffus au sein de la matrice d'oxydes de Fe. Les observations microscopiques en MEB et les cartographies élémentaires ont permis de confirmer leur présence au sein des sols NIQ II et NIQ III (Fig. IV_11 et IV_12). Les observations des lames minces de sol ont permis d'étudier l'arrangement des différentes phases minérales au sein des agrégats. La matrice du sol est principalement constituée d'oxydes de Fe, plus ou moins substitués, qui englobent des oxydes de Mn, des chromites et des petites géodes de quartz. La figure IV_12 permet également d'observer le caractère dispersé des grains de chromite, de toutes tailles, englobés dans la matrice d'oxyde de Fe. Les oxydes de Mn présents sont majoritairement de petites tailles, souvent sous forme de revêtements et très dispersés au sein de la matrice oxydique de Fe. Cependant, on observe également quelques oxydes de Mn individualisés comme sur la lame mince du sol NIQ II-4. Il s'agit d'un oxyde de Mn de grande taille contenant un oxyde de Fe (Fig. IV_12). La densité atomique de l'objet est extrêmement élevée par rapport aux autres objets présents sur la lame. De plus, cet oxyde de Mn présente des stries concentriques démontrant une croissance nodulaire. C'est l'unique nodule de Mn de ce type observé dans l'ensemble des lames.

En revanche, au sein des profils développés sur la colline, à mi-pente, des poches composées presque exclusivement d'oxydes de Mn ont été mises en évidence. Ces derniers étant bien cristallisés, ils ont été identifiés par DRX et sont de la birnessite[1], minéral commun des sols (Taylor et al., 1968).

[1] La birnessite pure a pour composition ($Mn(IV)Mn(III)O_4$).

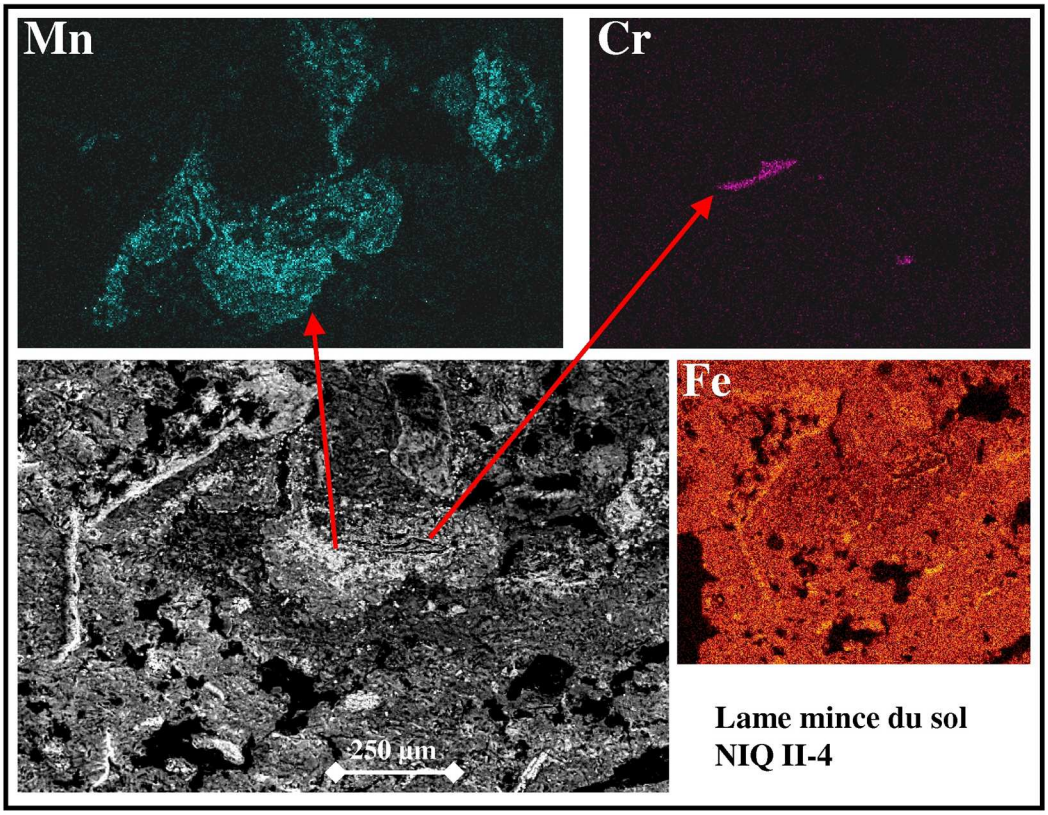

Figure IV_11 – Image en électrons retrodiffusés et cartographie élémentaire d'un agrégat du sol NIQ II-4.

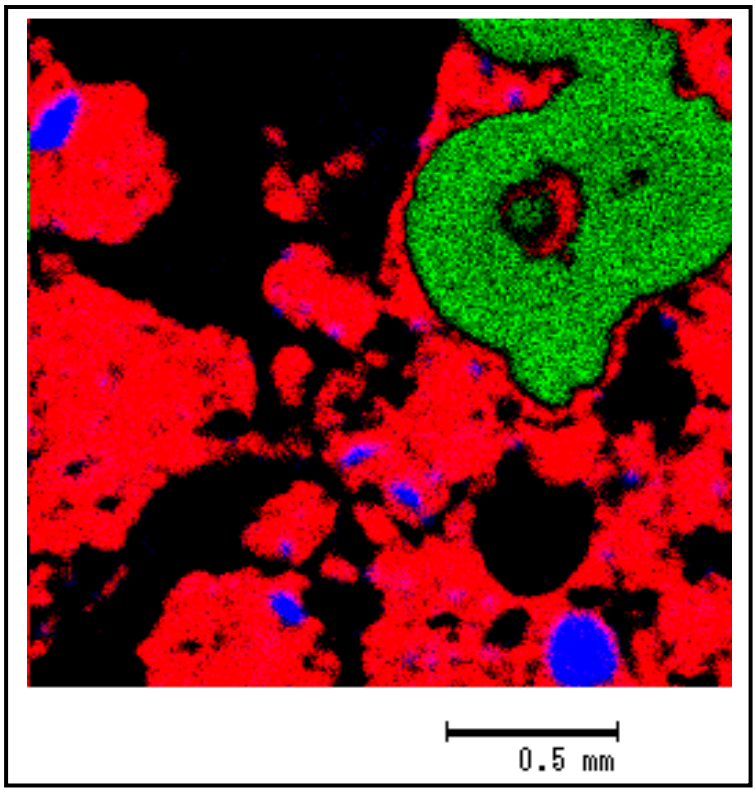

Figure IV_12 – Cartographie micro-fluo-X d'une lame de sol NIQ II-4 *(rouge - Fe, bleu - Cr et vert - Mn).*

Les résultats obtenus, par l'ensemble des outils de miscroscopie, ont confirmé la compartimentation réalisée à partir des extractions chimiques séquentielles. La forte proportion de Cr associé aux oxydes de Fe a été confirmée par ces mesures, tout comme la présence de nombreux petits grains de chromites dispersés et d'oxydes de Mn. Les deux principales phases porteuses du Cr au sein des sols se sont révélées être la chromite avec 10 à 19 % de Cr et les oxydes de Fe avec 0.2 à 1.7%, en % atomique. Le taux de substitution moyen de 1% calculé à partir des résultats des extractions séquentielles est similaire au taux de substitution mesuré ici.

XANES

Des analyses XANES en micro-faisceau ont été réalisées sur différents points des lames minces de sols NIQ II-4, NIQ II-5 et NIQ III. Ces mesures ont principalement été réalisées afin de confirmer la présence d'une fraction labile de Cr sous sa forme toxique et d'étudier sa répartition et sa relation avec les phases porteuses, i.e. type de liaison. Aucun pré-pic caractéristique de Cr(VI) n'a été observé au sein des spectres obtenus sur les lames minces des sols NIQ II-4, NIQ II-5 et NIQ III-5 (Fig. IV_13). L'absence de pré-pic indique l'absence de Cr(VI) au seuil de détection de la méthode, seulement des épaulements sont visibles. L'importante quantité de Cr(III) associé aux oxydes de Fe, qui forment la matrice du sol, induit une répartition très homogène du Cr(III), ainsi le signal du Cr(III) quelle que soit la zone analysée est intense. Par conséquent, le pré-pic est peut-être négligeable devant le pic de Cr(III), le rapport Cr(VI)/Cr_{tot} de la fraction totale est probablement très petite. Un doute subsiste sur un des spectres de la lame NIQ III-5 (spectre 2 Fig. IV_13b), en effet un pré-pic peut être distingué avant l'épaulement. Ce spectre étant en partie altéré, il est impossible d'affirmer avec certitude la présence de Cr(VI).

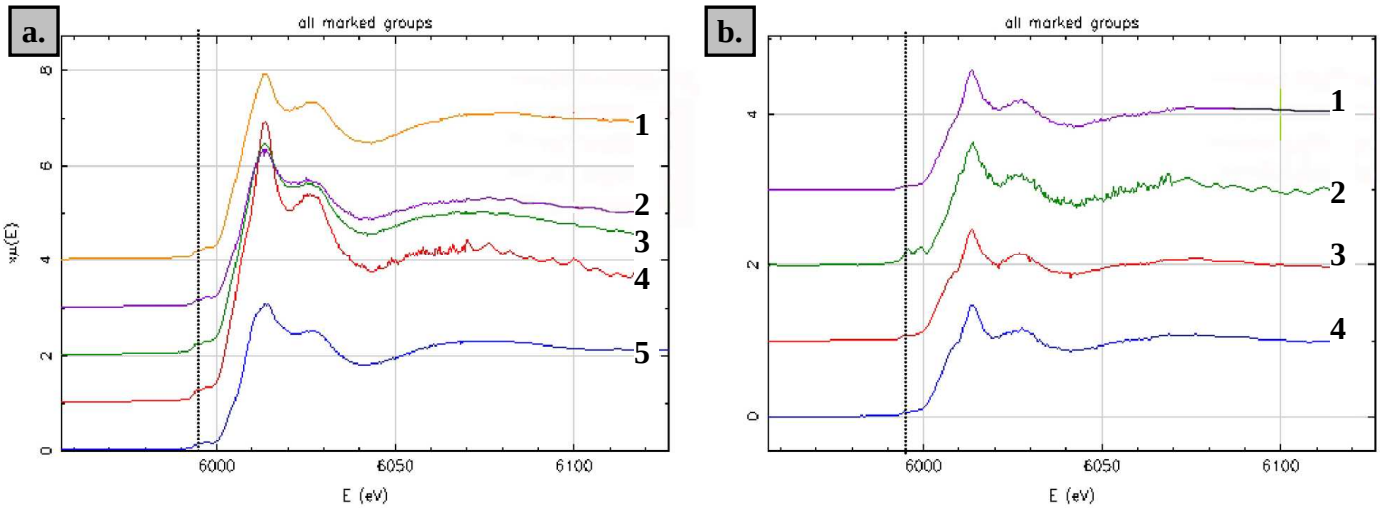

Figure IV_13 – Spectres XANES au seuil K du Cr de plusieurs points des horizons NIQ II-4 et NIQ III-5, respectivement a et b.

2- Pédogenèse du sol CHR IV

Lors de la formation de la silcrète, celle-ci a recoupé les veines de chromite puisqu'elle présente un pendage vers le sud. Pendant le cycle «velhas» (King, 1956), la partie supérieure des veines a été démantelée lors de l'aggradation du profil d'altération «fossile». L'ensemble du matériel composant ce profil a été lessivé au cours du temps, laissant ainsi uniquement une arène chromifère comme témoin. La partie inférieure, protégée par la silcrète, est restée en place (Fig. IV_5). Aujourd'hui, la pédogenèse affecte la roche mère sous la silcrète, et un sol s'est ainsi développé au niveau de ces veines de chromite. Ces dernières sont encore relativement continues même si elles se désagrègent en débris de toutes tailles au sein du profil. Le sol CHR IV permet d'évaluer la dynamique du Cr dans des conditions plus particulières puisque la teneur en chromites dans certaines zones du profil est extrêmement importante. Une étude pédologique et minéralogique de ce sol a donc été réalisée même si celui-ci est situé en dehors de la toposéquence (Fig. IV_14).

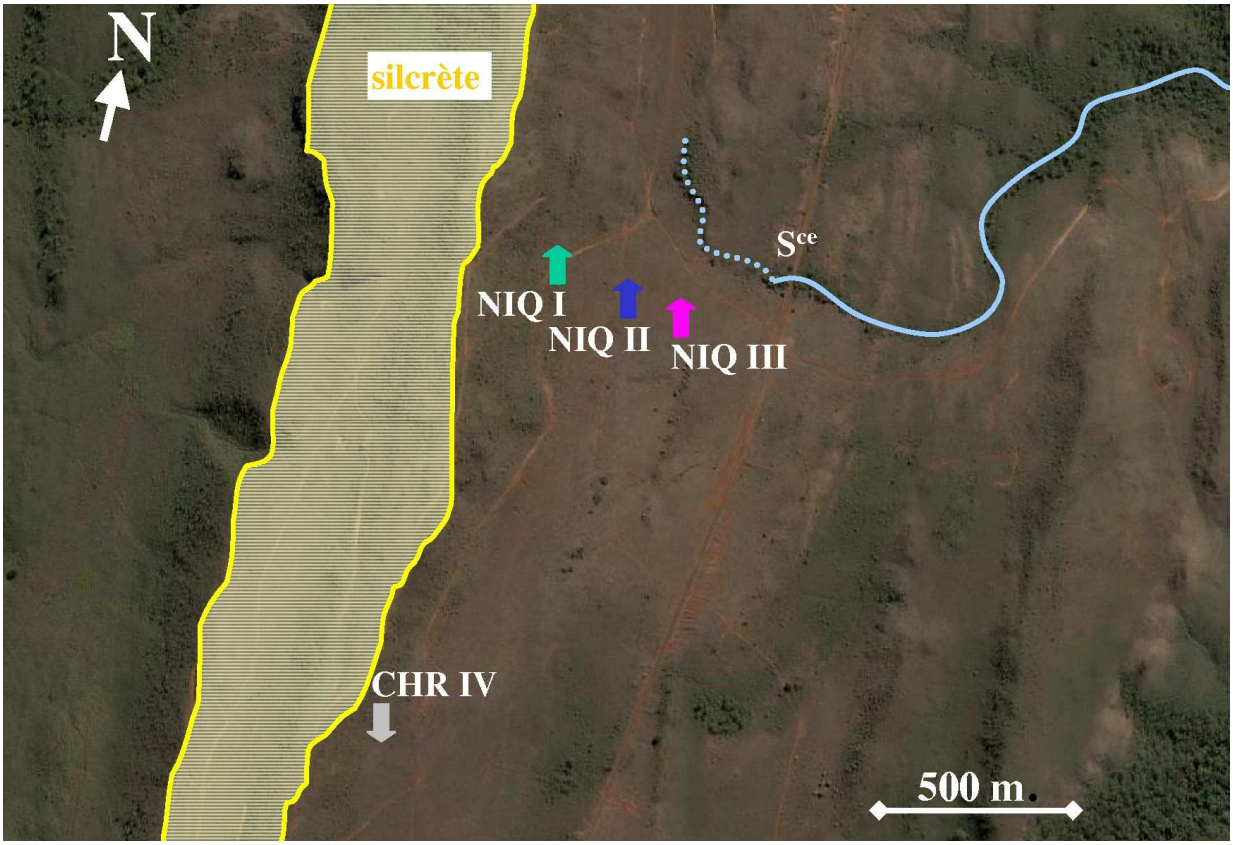

Figure IV_14 - Carte de localisation des sols.

Caractéristiques générales

Ce sol est situé à environ 1089 mètres d'altitude. La végétation se développant sur ce sol est similaire à celle des autres sols et on observe des racines sur environ 80 centimètres. Le profil étudié fait environ 250 centimètres et est composé de 6 horizons très rouges (2,5YR2,5/4 à 7,5YR4/6), micro agrégés à grumeleux et argilo-limoneux. Les différents horizons présentent donc des caractéristiques similaires aux sols NIQ II et NIQ III. Les veines de chromites sont situées à environ 90-100 et 160 centimètres de profondeur au sein du profil (Fig. IV_15).

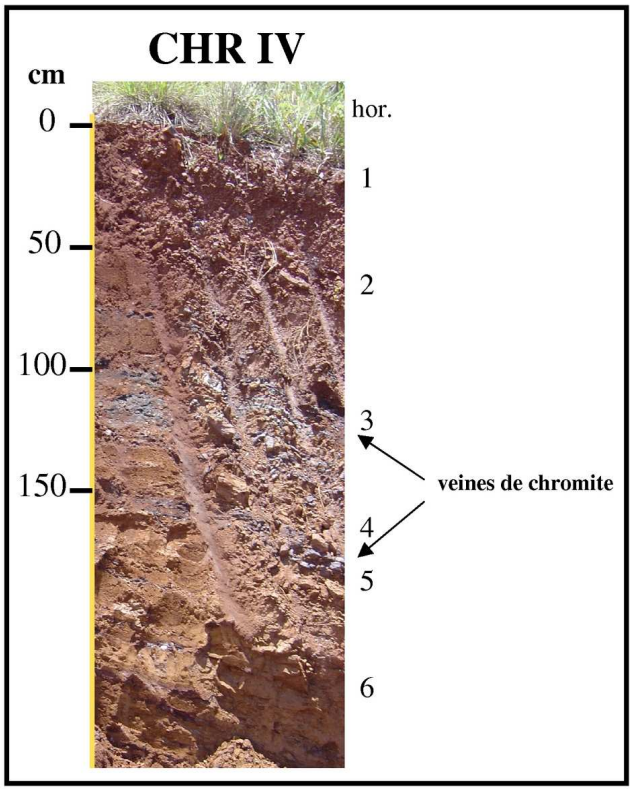

Figure IV_15- Photographie du sol CHR IV.

Composition chimique et compartimentation du chrome

La composition de ce sol est également proche de celle des sols NIQ II et III. Les horizons sont très riches en Fe (230 et 430 g kg^{-1}) excepté pour les deux horizons contenant beaucoup de grains de chromites. Les teneurs en Fe et Al sont dans la même gamme de valeurs, en revanche la teneur en Mn, des différents horizons, est inférieure à celle des autres sols (60 à 4300 mg kg^{-1} de Mn)(Tab. IV_4). La teneur totale en Cr est très importante variant de 3 900 à 37 300 mg kg^{-1} (Tab. IV_4). Les extractions séquentielles montrent qu'une grande partie du Cr est toujours associée aux chromites, le reste du Cr est principalement associé aux oxydes de Fe (Fig. IV_16).

Les deux horizons comportant les veines de chromites, CHR IV-3 et 5 sont plus particuliers. L'horizon CHR IV-3 est composé de petites veines de chromites intercalées au sein d'une matrice ferrugineuse et CHR IV-5 est composé d'une large veine de chromite avec un peu de matrice. Pourtant, la teneur en Cr de ces deux horizons est la moins importante (Tab. IV_4). De même, au sein de ces deux horizons les teneurs en Fe et Al sont bien inférieures à celle des autres horizons. Une partie importante de l'échantillon a résisté à la dissolution totale. La dissolution des chromites n'étant pas complète lors de l'attaque acide, sur des horizons particulièrement riches en chromites comme CHR IV-3 et 5, la teneur en Cr totale est sous-estimée. En revanche, les horizons 4 et 6, situés au contact de ces veines de chromite, présentent des teneurs en Cr total très importantes (30 390 et 37 360 mg kg^{-1}) (Tab. IV_4). Ce sont ainsi les deux horizons étudiés les plus riches en Cr, puisque la teneur en Cr est 4 fois supérieure à celle de NIQ II-4. Par conséquent, si on considère que la roche mère de ces deux horizons est similaire, les teneurs totales de ce sol suggèrent une contribution de la veine de chromite sur la fraction totale de Cr. De plus, la teneur extrêmement faible de Mn de l'horizon CHR IV-5 (60 mg kg^{-1}) suggère que la quasi-totalité des éléments composant cet horizon (Cr, Fe, Al, …) résulte uniquement de l'hydrolyse des chromites, pauvres en Mn.

	prof.	**Fe**	**Al**	**Mn**	**Cr**	**Ni**
	cm	g kg^{-1}	mg kg^{-1}			
CHR IV-1	0-20	228.6	16 580	1 720	9 090	2 370
CHR IV-2	20-90	276.6	19 740	1 500	11 990	3 340
CHR IV-3	90-120	131.0	8 510	1 820	7 640	4 570
CHR IV-4	120-160	401.6	20 680	3 210	37 360	7 930
CHR IV-5	160-180	34.5	3 770	60	3 890	510
CHR IV-6	180-260	430.6	19 830	4 320	30 390	7 470

Tableau IV_ 4 – Teneur en métaux des horizons du sol CHR IV.

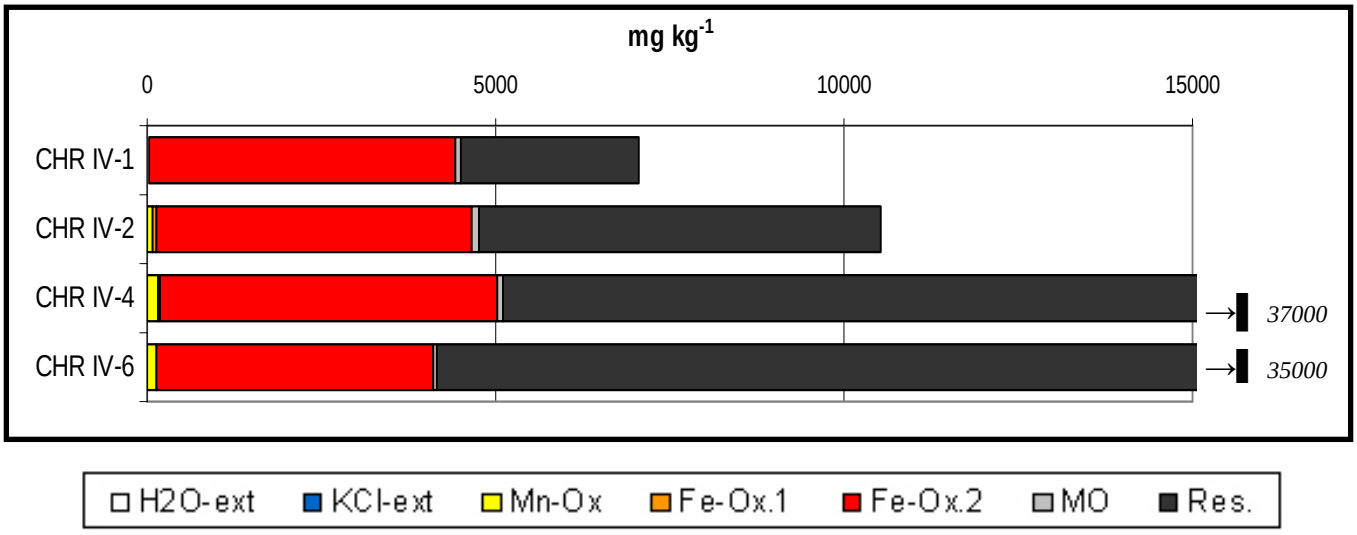

Figure IV_16 – Compartimentation du Cr du sol CHR IV.

Composition minéralogique

Les différents horizons de ce sol sont principalement composés d'oxydes de Fe (goethite et hématite), de quartz et de chromites (Fig. IV_17). Il n'y a pas d'olivine et de pyroxène au sein de ce sol, confirmant son caractère fortement lixivié. On retrouve les deux types de chromites au sein de ce sol, la chromite de la veine (VC) et de la roche (RC) (Garnier et al., 2008). La présence des VC suggère que la roche mère de ce sol est similaire à celle des sols NIQ I, NIQ II et NIQ III. La chromite VC est seulement présente au sein des horizons CHR IV-3 et 5. Au sein de l'horizon CHR IV-3, les pics, correspondant aux chromites (VC), sont grands et fins, ce signal proche de celui de la chromite pure souligne que cet horizon est quasiment exclusivement composé de chromites issues de la veine. Enfin, le quartz étant présent au sein de l'horizon CHR IV-6, situé sous les deux veines de chromite, ne peut avoir une origine détritique, il a donc précipité au sein même du sol.

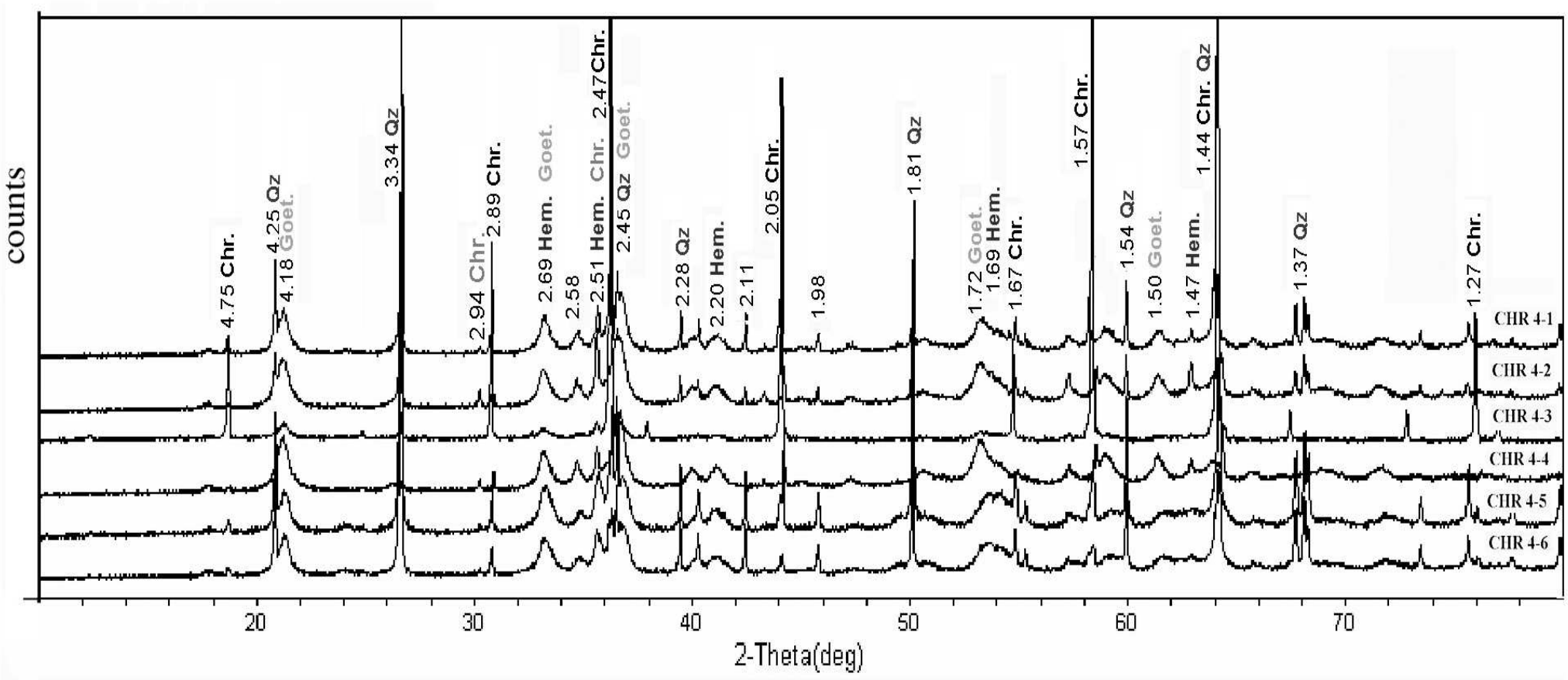

Figure IV_17 – Spectres DRX des différents horizons du sol CHR IV (Chr. chromite de la veine, Chr. chromite de la roche, Goet. goethite, Hem. hématite, Qz quartz).

Ce sol bien développé est principalement constitué d'oxydes de Fe (goethite et hématite). La teneur totale de Cr est très importante et plus particulièrement dans les horizons situés sous les veines de chromite. Le chrome est encore principalement associé aux chromites, dont on retrouve les deux types décrits dans Garnier et al., 2008, i.e. issues de la roche et des veines. Les chromites ont été altérées au cours du temps puisque les horizons sous-jacents des veines de chromite sont particulièrement riches en Cr. Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées sur les chromites des sols de la toposéquence, suggérant que les chromites sont altérées en surface, mais que leur cœur est encore très résistant puisqu'une grande partie des grains de chromites résiste aux attaques acides (Garnier et al., 2008). La résistance des chromites et la dissolution des bordures lors des attaques acides ont également été mises en évidence par Robles-Camacho et Armienta (2000). Les résultats des DRX sur ce sol confirment l'existence et la répartition des deux types de chromites, i.e. les chromites de type roche et des veines. Les deux types de chromites sont le resultat d'une cristallisation fractionnée du magma, ces dernières cristallisant en première (Bariand et al., 1977). La ségrégation lors de la cristallisation du magma engendrant la mise en place de niveaux riches en chromite voire de veines est connue au sein des complexes ultramafiques et notamment celui de Niquelândia (Melfi et al., 1980; Rivalenti et al., 1982).

IV- Synthèse de l'étude minéralogique et pédologique

L'étude minéralogique réalisée a permis de caractériser en profondeur les phases minéralogiques majeures et mineures, qui peuvent être des phases porteuses des métaux au sein des différents sols.

Les sols sont très riches en oxydes bien cristallisés (goethite et hématite). L'ensemble des olivines et pyroxènes a été dissous par hydrolyse au sein des sols bien développés, NIQ II et III. Les éléments mobiles (Mg, Si, Ca, Na et K) ont été lixiviés au cours du temps et les sols se sont ainsi enrichis en métaux comme Fe. Les oxydes représentent la principale phase porteuse des métaux (Cr, Al et Ni). Les métaux sont intégrés au réseau cristallin en substitution du Fe(III). Une partie minoritaire du Fe est présente sous forme d'oxydes de Fe pas ou mal cristallisés, ces derniers étant moins résistants à l'hydrolyse que les oxydes de Fe bien cristallisés (Cornell et Schwertmann, 1996). Le Mn est également très rapidement oxydé sous forme d'oxydes de Mn, ces derniers étant très diffus au sein des sols et ainsi difficiles à caractériser. Ces phases minérales jouent certainement un rôle important dans la dynamique des métaux puisque de nombreux métaux sont associés à ces fractions (Cr, Ni). Les smectites constituent également une phase porteuse de Ni, Cr et Al, mais elle n'est que transitoire puisqu'elles sont facilement hydrolysées en conditions supergènes et ainsi principalement présentes au contact de la roche au sein des sols NIQ II et NIQIII. Enfin, on retrouve parfois des témoins des smectites sous forme de «fantômes» de garniérite dans les profils NIQ II et III.

Les teneurs en Cr de ces sols sont particulièrement élevées, variant de 5 000 à 37 000 mg kg^{-1}. Les sources de Cr sont principalement des minéraux primaires comme les olivines et pyroxènes. Les chromites constituent également une source de Cr au sein des sols, mais leur hydrolyse étant plus lente, cette source est probablement très diffuse dans le temps. Le Cr étant principalement intégré au réseau cristallin des oxydes de Fe, il est principalement associé à des phases minérales stables dans les conditions supergènes.

Les compositions des sols et les processus pédologiques mis en évidence sont en accord avec les résultats des études réalisées sur ce type de sols en climat intertropical (Trescases, 1975; Nahon et al., 1982; Colin et al., 1985; Becquer et al., 2006). L'ensemble des résultats indique que le colluvionnement depuis la colline de matériel oxydique, de débris de la silcrète et de chromites peut être important. Le colluvionnement constitue donc un processus pédogénetique important pour cette toposéquence.

Ce sol bien développé est principalement constitué d'oxydes de Fe (goethite et hématite). La teneur totale de Cr est très importante et plus particulièrement dans les horizons situés sous les veines de chromite. Le chrome est encore principalement associé aux chromites, dont on retrouve les deux types décrits dans Garnier et al., 2008, i.e. issues de la roche et des veines. Les chromites ont été altérées au cours du temps puisque les horizons sous-jacents des veines de chromite sont particulièrement riches en Cr. Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées sur les chromites des sols de la toposéquence, suggérant que les chromites sont altérées en surface, mais que leur cœur est encore très résistant puisqu'une grande partie des grains de chromites résiste aux attaques acides (Garnier et al., 2008). La résistance des chromites et la dissolution des bordures lors des attaques acides ont également été mises en évidence par Robles-Camacho et Armienta (2000). Les résultats des DRX sur ce sol confirment l'existence et la répartition des deux types de chromites, i.e. les chromites de type roche et des veines. Les deux types de chromites sont le resultat d'une cristallisation fractionnée du magma, ces dernières cristallisant en première (Bariand et al., 1977). La ségrégation lors de la cristallisation du magma engendrant la mise en place de niveaux riches en chromite voire de veines est connue au sein des complexes ultramafiques et notamment celui de Niquelândia (Melfi et al., 1980; Rivalenti et al., 1982).

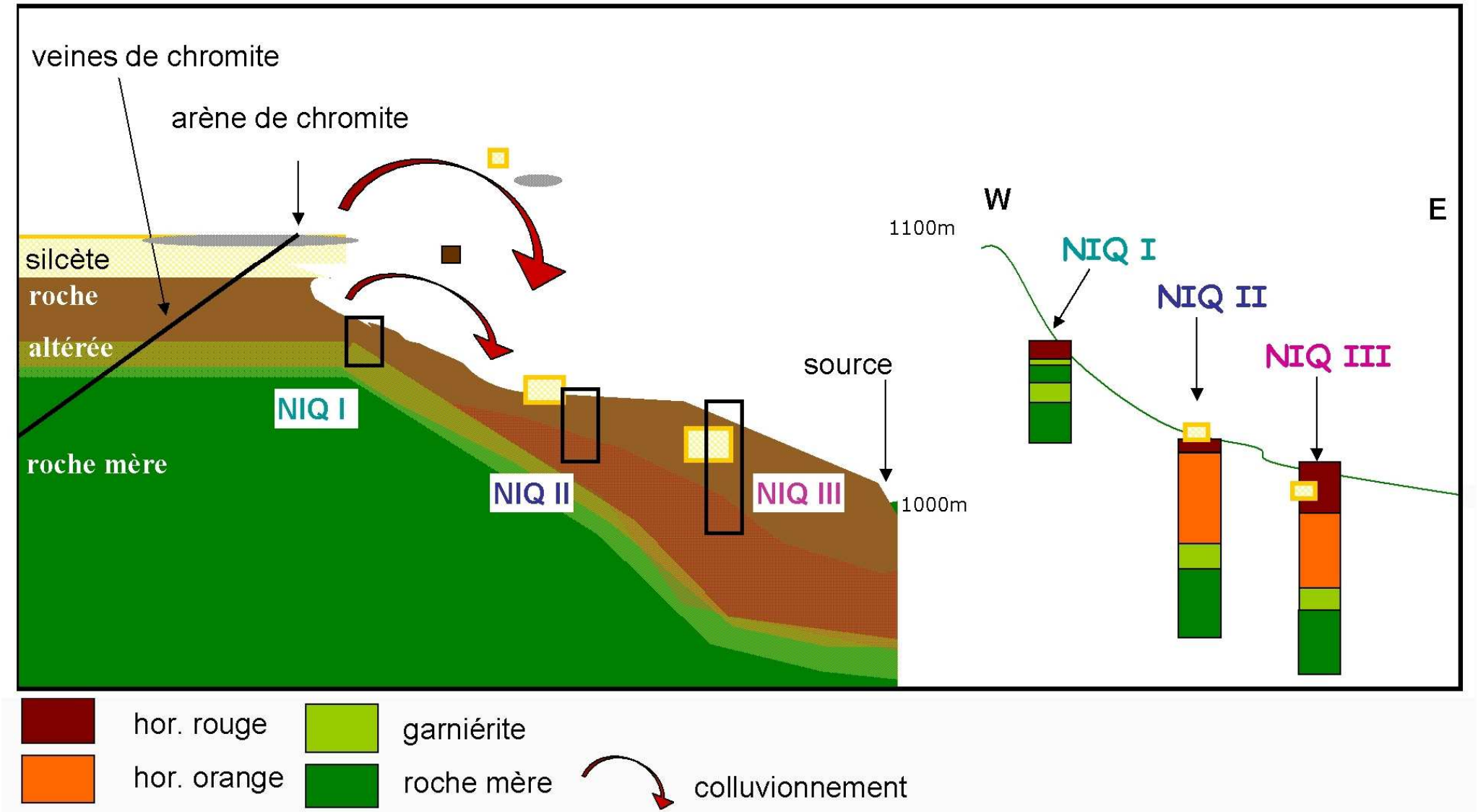

Figure IV_18 – Modèle de formation et d'évolution au cours du temps de la toposéquence de Niquelândia.

Chapitre V
Disponibilité du chrome dans les sols de Niquelândia.

L'étude préliminaire (Garnier et al., 2006) ainsi que les résultats de la compartimentation du Cr ayant suggéré qu'une partie du Cr est plus facilement disponible au sein des sols NIQ II et NIQ III, une étude plus approfondie de la disponibilité du chrome des sols, a donc été menée. Le but de ce chapitre est de quantifier et caractériser le compartiment le plus facilement disponible de chrome dans les sols de Niquelândia. En effet, c'est le chrome disponible qui est susceptible d'avoir un impact sur les organismes et d'être transporté par les eaux jusqu'aux eaux souterraines et dans les écosystèmes environnants. Etant données les caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques distinctes des deux espèces de chrome, la disponibilité des deux espèces doit être considérée.

Ce chapitre s'articule autour de deux parties:

- La première présente les résultats des extractions chimiques spécifiques et des cinétiques d'échange isotopique du Cr. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article soumis à Journal of Soils and Sediments puis de quelques compléments sur la disponibilité du Cr au sein des sols de Niquelândia. Puis, les résultats de l'extractibilité du Cr au sein des sols NIQ I et CHR IV sont présentés.
- La deuxième partie du chapitre discute les résultats des expérimentations en colonnes.

I- Disponibilité du chrome au sein des sols de Niquelândia

1- Disponibilité du chrome dans les sols NIQ II et NIQ III

L'article présente les résultats des cinétiques d'échange isotopique du chromate réalisées sur les sols NIQ II et NIQIII. Cette technique est depuis de nombreuses années un outil pertinent pour caractériser les disponibilités de certains éléments comme P, Cd, Ni au sein de sols (Tiller et al. 1972; Fardeau et al., 1996; Echevarria et al., 1998; Tongtavee et al., 2005; Massoura et al., 2006). En revanche, un seul article fait référence de l'utilisation de cette technique pour les chromates (Szulczewski et al., 1997). Ce dernier utilise l'échange isotopique sur des sols contaminés par du chromate. Les résultats de cette étude suggèrent que l'extraction chimique du chromate par le phosphate (KH_2PO_4, James et al., 1995) sous-estime le compartiment chimique échangeable de chromate des sols.

SOILS, SEC 2 • GLOBAL CHANGE, ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT AND SUSTAINABLE LAND USE • RESEARCH ARTICLE

Assessing chromate availability in tropical ultramafic soils using isotopic exchange kinetics

Jérémie Garnier · Cécile Quantin · Guillaume Echevarria · Thierry Becquer

Received: 14 October 2008 / Accepted: 27 January 2009
© Springer-Verlag 2009

Abstract

Background, aim, and scope The presence of labile chromate in the soils is an environmental problem because of its high toxicity. The isotopic exchange kinetics (IEK) methods have been shown to be a useful tool to measure the phytoavailability of major (P, K) and trace elements (Cd, Zn, Ni, Pb) in soils. This study focused on the potential of applying IEK for chromate to characterize its availability in two tropical ultramafic Ferralsols.

Materials and methods Two Ferralsols (NIQ II and NIQ III) of the ultramafic complex of Niquelândia (Goias, Brazil), known to have a high content of extractable chromate, were investigated. We adapted IEK for chromate in order to distinguish different pools of available chromate according to their rate of exchange kinetic.

Results The extractable Cr(III) ranged from 9 to 132 mg kg^{-1}, whereas extractable Cr(VI) ranged from 64 to 1,014 mg kg^{-1}. The intensity factor, i.e., concentration of soluble Cr, ranged from 78 to 231 μg L^{-1} in profile NIQ II and from 6 to 141 μg L^{-1} in profile NIQ III. The highest concentrations were found in both topsoils and in the NIQ II-5 horizon. Most of the Cr(VI) was labile in short ($E_{0-1\ min}$) or medium-term ($E_{1\ min-24\ h}$) in both soils. The $E_{0-1\ min}$ and $E_{1\ min-24\ h}$ represented 39 to 83% of labile Cr (VI) in NIQ II and 69 to 80% in NIQ III. A high quantity of Cr(VI) was thus extremely labile and highly available, particularly in NIQ II. Moreover, both soils had a high buffering capacity of soluble Cr(VI) by labile pools.

Discussion The Cr(VI) availability is large and varied significantly among the soil profiles. The r_1/R parameter has long been considered as an indicator of the soil "fixing capacity" for ions like P. The values of r_1/R for Cr(VI) measured on the two studied soils are among the lowest ever reported for any element, especially in the organic matter-poor and iron oxide-rich horizons (r_1/R in the 0.001–0.003 range). But, considering the high proportion of labile CrVI in these soils, it is more appropriate to relate r_1/R to the buffer capacity. The latter was extremely high and probably due to labile Cr(VI) retained in its majority by low-energy bonds on the surface of colloids. The quantity of readily labile Cr ($E_{0\text{-}1min}$) was significantly correlated ($r=0.96$, $p<0.01$) with the quantity of Cr associated to amorphous or poorly crystallized Fe-oxides. Thus, amorphous Fe oxides control the Cr availability in these Ferralsols. The correlation between E parameters and clay content has to be carefully considered. Indeed, these soils contain mainly fine and discrete clay-sized Fe oxides, particularly goethite. Despite different data supporting the idea of the formation of inner-sphere surface complexes of chromate on goethite, the high quantity of readily labile Cr (VI) and the high buffer capacity observed for these soils are consistent with low-energy bonds on the surface of colloids in agreement with the formation of outer-sphere complexes.

Conclusions The two studied Ferralsols contain a large quantity of labile Cr(VI), which is controlled by amorphous

Responsible editor: Chengrong Chen

J. Garnier · C. Quantin (✉)
UMR 8148 IDES, Université Paris Sud 11—CNRS,
Bât. 504,
F-91405 Orsay CEDEX, France
e-mail: cecile.quantin@u-psud.fr

G. Echevarria
UMR 1120 LSE, ENSAIA-INPL-INRA,
2 avenue de la Forêt de Haye, BP 172,
F-54505 Vandoeuvre-lès-Nancy CEDEX, France

T. Becquer
UMR 137, IRD—Université Paris VI and XII,
SupAgro—Bât. 12, 2 place Viala,
F-34060 Montpellier Cedex 2, France

Published online: 21 February 2009

Fe oxides and pH. IEK for chromate allows distinguishing different pools of available chromate according to their rate of exchange kinetic. The buffer capacity of these soils is extremely high and probably with a majority of low-energy bonds on the surface of colloids. The study highlighted a high chromate availability in those soils and, consequently, potential chromate toxicity on soils organisms.
Recommendations and perspectives IEK could be a powerful tool to quantify chromate availability in soils. Our attempt to apply the IEK for chromate seems to be a success and the IEK for Cr consequently seems to have future. However, the robustness and the limit of the IEK for chromate have to be examined in more detail for a large diversity of soils.

Keywords Availability · Brazil · Chromate · Isotopic exchange · Lability · Metal · Serpentinic soils · Toxicity · Ultramafic soils

1 Background, aim, and scope

The presence of metals and the low concentrations of nutrients like N, P, K and Ca are generally thought to be responsible for the low fertility of ultramafic soils (Proctor and Woodell 1975), which support an endemic and metalliferous vegetation adapted to the metal stress. Despite high Cr concentrations in ultramafic rocks, Cr availability is generally low since the soil Cr-bearing minerals are extremely insoluble and very slowly weathered.

Chromium is commonly present in ultramafic soils either as Cr(III) or Cr(VI). Cr(VI) is a strong oxidizing agent and thus highly toxic, whereas Cr(III) is a micronutrient and a non-hazardous species (Fendorf 1995). Moreover, chromate is known to be mutagenic, teratogenic, and carcinogenic (Nieboer and Shaw 1988). Thus, aqueous chromate, even at a low concentration, is highly toxic for plants and organisms. Cr availability in ultramafic soils is generally low (Shanker et al. 2005), but unexpectedly high levels of KH_2PO_4-extractable Cr, up to 960 mg kg^{-1} of Cr(VI), have been reported in Niquelândia soils (Goiás, Brazil) (Garnier et al. 2006).

Only a fraction of an element (nutrient, metal or organic contaminant) is available for organisms and is therefore potentially toxic (Alexander 2000; Young et al. 2005). Availability is governed by three concepts: intensity (the free ion activity in the soil solution), quantity (the ion amount potentially released from the soil matrix into the soil solution), and the buffering capacity (the capacity of the soil matrix to maintain the concentration of the target element constant in the soil solution; Beckett 1964; Echevarria et al. 1998). Up to the present time, no unique method exists to assess metal availability to soil organisms. Some are direct like plant and ecotoxicological tests (Morel 1996) and indirect like chemical extractions (Kotas and Stasicka 2000), diffusion gradient in a thin-film (Zhang et al. 1998) and isotopic exchange kinetics approaches (Echevarria et al. 1998). The last have been shown to be useful tools to measure the phytoavailability of major (P, K) and trace elements (Cd, Zn, Ni, Pb) in soils (Fardeau 1996; Gray et al. 2004; Sinaj et al. 1999; Tiller et al. 1972; Tongtavee et al. 2005) and also for invertebrates (Scheifler et al. 2003). Isotopic dilution was used for Cr to investigate the Cr(VI) concentration in contaminated soils (Szulczewski et al. 1997) and to compare the Cr(III) sorption evaluated by EDTA and isotopic dilution (Gäbler et al. 2007). Isotopic exchange kinetics (IEK) allows one to distinguish different pools of available elements according to their rate of exchange kinetics and, thus, to have more knowledge on the bonding of the exchangeable elements with the bearing phase (Echevarria et al. 2006). Furthermore, it has been shown that plants take up major elements and metals predominantly from the isotopically exchangeable pool (Fardeau 1996; Gérard et al. 2000; Hamon et al. 1997).

Thus, the objectives of the research reported here are (a) to characterize the chromate availability by isotopic exchange kinetics in two Cr-rich ultramafic Ferralsols, which contain different proportions of exchangeable Cr (VI), and (b) to relate the availability data derived from IEK to soil mineralogy and Cr speciation in order to validate their use for chromate.

2 Materials and methods

2.1 Sampling and soil analyses

Two Ferralsols were selected along a soil toposequence representative of the Niquelândia ultramafic massif (Garnier et al. 2006). Pits were opened and horizons sampled (NIQ II-1 to 5 and NIQ III-1 to 5, 1 to 5 denoted the horizons). Samples were dried at 40°C, sieved to <2 mm and sterilized by γ-irradiation (6 kGy) before analysis. Elemental analyses were performed after the total dissolution of approx. 250 mg of finely crushed samples by a mixture of HF, $HClO_4$, HNO_3, and HCl. Extractions of elements associated with the amorphous or poorly crystallized Fe-oxides (Fe_a; Cr_a) and with the well crystallized Fe-oxides (Fe_r; Cr_r) have been performed according to Garnier et al. (2006). Major and trace elements were quantified by ICP-OES. Extractable Cr(III) and Cr(VI) were determined after extraction with 1 M KCl and 0.1 M KH_2PO_4, respectively (Bartlett and James 1996). In the filtered extracts (<0.2 µm), the total Cr (corresponding to Cr(III)+Cr(VI)) was measured by ICP-OES and Cr(VI) was determined by colorimetry with the diphenylcarbazide complex (DPC) method. In

this way, it was verified that the Cr extracted by KH_2PO_4 was exclusively Cr(VI).

2.2 Isotopic exchange kinetics

2.2.1 Rationale: theoretical considerations before extending the use of IEK to chromate

The isotopic exchange kinetics method was adapted from the procedure developed for PO_4^{3-} (Fardeau 1993) to study the chromate availability in soils using $^{51}CrO_4^{2-}$ as a tracer. The use of the IEK concepts on a new element requires that some hypotheses and conditions be fulfilled. Firstly, the isotope used as a tracer must behave identically to the chemical species under study. The redox transformation of Cr during the time frame of the kinetics can therefore be neglected. This key parameter is assumed to be true as (a) soils were γ-irradiated before the experiment; (b) the oxidation is limited, as demonstrated by Oze et al. (2007) in a New Caledonia soil similar to the Niquelândia ones, and, at equilibrium, the reduction is then also limited. Secondly, the quantity of isotope added must be negligible compared to the amount of chromate in the soil solution. Finally, the compartment into which the tracer is added must behave homogenously in terms of exchange properties. In this case, the assumption made is that all chromate ions from the soil solution have the same behavior in terms of isotopic exchange properties (Collins et al. 2006; Hamon et al. 2004). According to the Cr Eh–pH diagram and the pH range of soils, $HCrO_4^-$ represents 70 to 95% and CrO_4^{2-} 5 to 30% of the stable forms of Cr(VI) which can be present (Kotas and Stasicka 2000) and were defined hereafter as Cr(VI). We also assume that the tracer added will partition similarly to natural Cr(VI) between $HCrO_4^-$ and CrO_4^{2-} forms. If these hypotheses are verified, the decrease in the activity of the tracer in the soil solution can be attributed solely to steady-state exchanges between labile pools on the soil solid phase and the soluble pool. The method therefore allows for an evaluation of the three parameters that characterize the availability of a given element in soils (Echevarria et al. 1998): intensity, quantity, and capacity

The specific activity of CrO_4^{2-} ions in solution was followed with IEK and extrapolated to longer times as validated for Ni, Zn, and Cd (Echevarria et al. 1998; Gray et al. 2004; Sinaj et al. 1999). Since the soil-solution system is under steady state conditions, the concentration of Cr(VI) in the soil solution remains constant throughout the entire experiment (verified initially in soil solution mixtures over time). Therefore, the monitoring of the radioactivity in the soil solution (r_t in kBq kg^{-1}) is sufficient to quantify the labile compartments in the solid phase (E_t in mg kg^{-1}). The equation describing the decrease of r_t over time developed by Fardeau (1993) and successfully utilized for Cd, Ni, and Zn was applied to chromate (Eq. 1):

$$r_t/R = r_1/R \times \left[t + (r_1/R)^{\frac{1}{n}}\right]^{-n} + r_\infty/R \qquad (1)$$

where R is the total radioactivity introduced at time t=0 (in kBq kg^{-1}), r_1 is the radioactivity in the soil solution system at time t=1 min, r_∞ is the radioactivity after an infinite time of exchange and n is a parameter which describes the rate of net transfer of the tracer from the solution to the solid phase of the soil for t>1 min. The ratio r_∞/R is the maximal possible dilution of the isotope in the soil:solution system and corresponds to the dilution of the total radioactivity added into total Cr(VI) in the soil solid phase, $Cr(VI)_T$, then (Eq. 2):

$$r_t/R = r_1/R \times \left[t + (r_1/R)^{\frac{1}{n}}\right]^{-n} + Cr(VI)_S/Cr(VI)_T \qquad (2)$$

where $Cr(VI)_s$ (in mg kg^{-1}) is the amount of chromate in the soil solution per kg of soil. According to the principles of isotope dilution, the labile compartment of chromate for a time comprised between 0 min and t minutes is given by Eq.3:

$$E_t = \frac{Cr(VI)_S}{\frac{r_t}{R}} \qquad (3)$$

The capacity factor (CF), i.e., the capacity of the solid phase to maintain the chromate concentration in the soil solution, was estimated by computing the ratio of the most instantaneously labile compartment of chromate on the concentration of chromate in solution (i.e., $E_{1\ \mathrm{min}} \times 1{,}000/C_{\mathrm{CrVI}}$). It is the best available estimate of the capacity factor and is consistent in terms of units with a distribution coefficient, K_d (l kg^{-1}). Actually, according to Eq. 3, the capacity factor is the inverse of r_1/R. Therefore, the buffer capacity or capacity factor of a soil towards a given element is described by the r_1/R value. The higher the buffer capacity, the lower the r_1/R value. The n value describes the evolution of isotopic exchange for higher times and is influenced by two phenomena: (1) diffusion-limited isotopic exchange and (2) slow chemical processes at surfaces. n values have never exceeded 0.5 for any element so far, which is consistent with Crank's equations in $t^{1/2}$ that describe solute diffusion kinetics. The higher the n value, the more important the diffusion effects in isotopic exchange.

2.2.2 Experimental

One ml of a $^{51}CrO_4^{2-}$ (1.6 kBq ml^{-1}) was injected in soil suspensions (10 g/100 ml deionized water, five replicates) after mixing on an end-over-end shaker for 17 h, i.e., until

the Cr concentration in solution (C_{Cr}) was constant. After 1, 4, 10, and 40 min, aliquots were sampled with a syringe and immediately filtered (cellulose nitrate, 0.2 µm). C_{Cr}, i.e., the sum of Cr(III) and Cr(VI), was measured in the filtered solution by ICP-MS and the speciation of Cr determined using DPC. The measurement of Cr(VI) by DPC confirmed that the KH_2PO_4-extracted Cr was exclusively Cr(VI) and also that a significant part of the KCl-extracted Cr , assumed to be Cr(III), was in fact Cr(VI). Fe concentration in solution was determined by ICP-MS and found negligible, indicating the absence of any colloidal-Fe in suspension. Radioactive Cr(VI) in the soil solution aliquots was measured at different times by using γ counting. The maximal dilution of ^{51}Cr(VI) was considered as the ratio between the concentration of the ionic species in the solution and its total concentration in the solid phase (i.e., $Cr(VI)_s/Cr(VI)_T$). Because most Cr in soils is present as Cr(III), a large part is not involved in the isotopic exchange of Cr(VI). Thus, the total concentration of Cr(VI) in the solid phase $Cr(VI)_T$ involved in IEK was estimated by the KH_2PO_4-extractable Cr(VI).

2.3 Statistical analysis

Pearson correlation matrix was calculated for all soil characteristics with Statistical Analysis System SAS 9.1.

3 Results

3.1 Soil parameters and Cr speciation in soil

Soil horizons were slightly acidic and pH values decreased with depth (Table 1). The ΔpH was negative in surface horizons and became positive in deeper ones for both soils, indicating that positive charges prevail in the lower horizons. The organic carbon content ranged from 1.5 to 22 mg kg^{-1}, and decreased with depth. Soils are loamy, with a higher clay proportion in profile NIQ II. The mineralogy of the two soils was dominated by goethite and haematite (data not shown), with the presence of chromite, and quartz, particularly in NIQ II-5. Soils were free from clay minerals and the clay fraction contained only Fe oxides and quartz. Fe content ranged from 271 to 513 g kg^{-1}. Fe (75–98%) was associated with well-crystallized Fe oxides (Fe_r, see Table 1). Total Cr (Cr_t) ranged from 5,690 to 9,270 mg kg^{-1} and nickel from 3,150 to 6,252 mg kg^{-1}. Most of the Cr was associated to the well-crystallized Fe oxides (about 53–78%) (see Table 1).

The extractable Cr(III) ranged from 0.1 to 1.9% Cr_{tot}, whereas extractable Cr(VI) ranged from 1.1 to 10.9% Cr_{tot} (Table 2). This labile Cr was thus mainly present in the anionic Cr(VI) form, which can form labile complexes with

Table 1 Main physical and chemical characteristics of the soil horizons

	Depth cm	Particle size distribution			Org. C gkg^{-1}	pH		ΔpH	Total elements				Selective sequential extractions						
		Clay gkg^{-1}	Silt	Sand		H_2O	KCl		Fe gkg^{-1}	Al	Mg	Mn	Cr mg kg^{-1}	Ni	Co	Fe_a mg kg^{-1}	Fe_r	Cr_a	Cr_r
NIQ II-1	0–10	20	49	31	20.7	5.23	5.02	−0.21	427	20.2	2.38	6.91	6,217	3,945	829	3,935	323,122	88	3,131
NIQ II-2	13–23	20	50	30	14.8	5.43	5.58	0.15	431	20.9	2.25	6.92	6,986	3,704	830	4,060	328,860	153	3,873
NIQ II-3	35–47	34	43	23	5.3	6.07	6.3	0.23	466	21.8	2.22	8.21	9,268	4,048	627	3,135	382,310	270	4,760
NIQ II-4	68–80	43	35	22	4.0	6.15	6.58	0.43	513	15.0	3.62	6.16	5,687	6,252	513	1,919	423,511	344	6,284
NIQ II-5	140–155	26	45	29	1.5	6.23	6.6	0.37	271	5.6	1.85	3.78	6,553	4,119	380	813	233,531	201	3,101
NIQ III-1	0–10	18	46	36	22.1	5.27	4.84	−0.43	413	25.8	1.90	6.72	6,135	3,710	881	4,195	359,332	60	3,626
NIQ III-2	20–35	21	47	32	7.8	5.38	5.87	0.49	430	30.6	1.88	5.96	6,925	3,650	807	5,477	378,244	199	3,869
NIQ III-3	60–70	27	44	29	5.2	5.51	6.14	0.63	448	28.7	1.52	5.69	7,611	3,383	652	6,097	428,341	234	4,430
NIQ III-4	110–120				2.8	5.48	6.04	0.56	467	32.9	1.47	5.83	7,048	3,513	683	5,023	417,658	210	4,360
NIQ III-5	140–155	38	36	26	1.5	5.48	6.34	0.86	469	39.1	1.34	4.79	8,557	3,156	517	4,591	444,279	201	4,596

Table 2 Extractable concentrations of Cr of the soils and percentages of Cr(III) and Cr(VI) on Cr total

	Cr_{tot}	Cr(III)–KCl		Cr(VI)–KH_2PO_4	
	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	%Cr_t	mg kg^{-1}	%Cr_t
NIQ II-1	6,597	11	0.16	116	1.76
NIQ II-2	6,217	30	0.48	270	4.34
NIQ II-3	6,986	77	1.11	708	10.14
NIQ II-4	9,268	132	1.42	1,014	10.94
NIQ II-5	5,687	106	1.87	593	10.43
NIQ III-1	6,135	9	0.14	64	1.04
NIQ III-2	6,925	39	0.56	343	4.95
NIQ III-3	7,611	63	0.82	466	6.12
NIQ III-4	7,048	53	0.75	430	6.10
NIQ III-5	8,557	64	0.75	463	5.41

Fe oxide surfaces and can be displaced by phosphate (Bartlett and James 1996). Cr(VI) extracted by KH_2PO_4 was highly correlated to Cr_a (r=0.88, p<0.01, Fig. 1a), Cr_r (r=0.76, p<0.01), and pH_{H2O} and pH_{KCl} (r=0.87 and 0.87, respectively, p<0.01, Fig. 1b). Obviously, there was no correlation with total Cr.

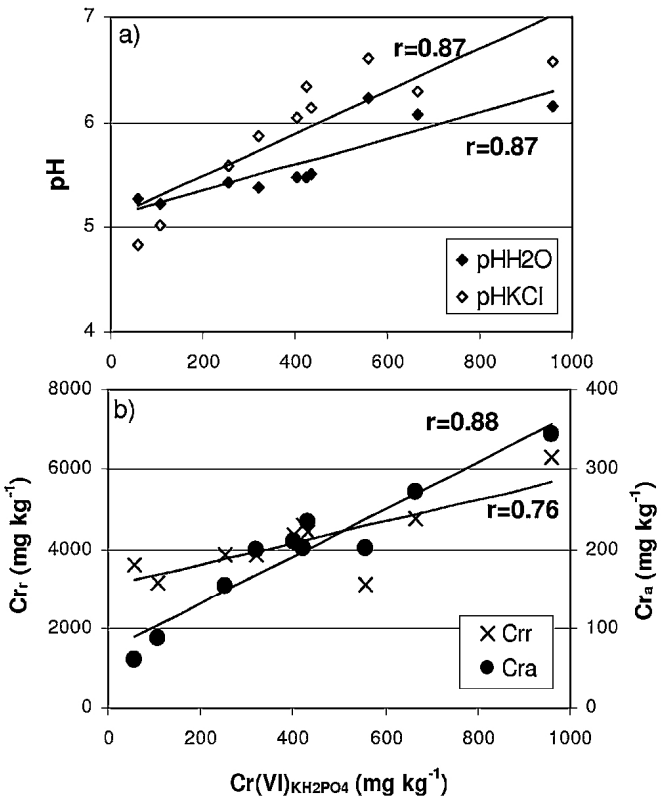

Fig. 1 Content of Cr(VI) extracted by KH_2PO_4 in function of pH_{H20} and pH_{KCl} of soils (**a**) and in function of Cr associated to amorphous Fe-oxides (Cr_a) and well crystallized Fe-oxides (Cr_r) (**b**)

3.2 Assessment of chromium availability by IEK

The n parameter, corresponding to the decrease of radioactivity for exchange times larger than 1 min, varied from 0.15 to 0.37 (Table 3). These values are close to those obtained for PO_4^{3-} of 0.1 to 0.4 (Frossard et al. 1994), Cd 0.19–0.50 (Gérard et al. 2000; Gray et al. 2004), Ni 0.11–0.39 (Echevarria et al. 2006) and Zn 0.13–0.27 (Sinaj et al. 1999).

The Cr(VI) availability varied significantly among the soil profiles (Fig. 2). The intensity factor (C_{Cr}) ranged from 78 to 231 µg L^{-1} in NIQ II and from 6 to 141 µg L^{-1} in NIQ III (see Table 3). The highest concentrations were found in the topsoils and in NIQ II-5. Some of these values were well above the reported concentrations for natural water or soil solutions (Becquer et al. 2003, Robles-Camacho and Armienta 2000).

Most of the Cr(VI) was labile and short ($E_{0-1\ min}$) or medium-term ($E_{1\ min-24\ h}$) in both soils (see Fig. 2). Indeed, $E_{0-1\,min}$ ranged from 24 to 336 mg kg^{-1} Cr(VI) and 18 to 204 mg kg^{-1} Cr(VI) in NIQ II and NIQ III, respectively. $E_{1\ min-24\ h}$ ranged from 64 to 244 mg kg^{-1} Cr(VI) in NIQ II and from 23 to 205 mg kg^{-1} Cr(VI) in NIQ III. The $E_{0-1\ min}$ and $E_{1\ min-24h}$ represented 39 to 83% of labile Cr(VI) in NIQ II and 69% to 80% in NIQ III. A high quantity of Cr (VI) was thus extremely labile and highly available, particularly in NIQ II, and both soils had a high potential to replenish the soil solution with Cr(VI).

The labile Cr over a short time ($E_{0-1\,min}$) and medium time (E_{0-24h}) were significantly correlated with pH_{H2O} (p< 0.05, Fig. 3) and pH_{KCl} (p<0.05, see Fig. 3) and highly correlated with the clay content (p<0.01, Fig. 3). The $E_{0-1\,min}$ and E_{0-24h} were also highly correlated with Cr_a (p< 0.01, see Fig. 3) and Cr_r (p<0.01, see Fig. 3). Thus, pH, Fe-oxides, and the clay-size particles control Cr(VI) dynamics in the soils studied.

Table 3 Kinetic parameters for the soil profiles NIQ II and NIQ III

	$r(1)/R$	n	C_{Cr} µgl^{-1}	CF lkg^{-1}
NIQ II-1	0.034±0.004	0.366±0.060	104	231
NIQ II-2	0.028±0.013	0.179±0.042	93	372
NIQ II-3	0.002±0.000	0.193±0.063	87	2,669
NIQ II-4	0.002±0.000	0.149±0.109	78	4,312
NIQ II-5	0.028±0.013	0.179±0.042	231	364
NIQ III-1	0.052±0.008	0.240±0.037	141	131
NIQ III-2	0.003±0.001	0.259±0.088	46	2,130
NIQ III-3	0.002±0.000	0.271±0.091	40	3,108
NIQ III-4	0.001±0.000	0.189±0.082	39	5,241
NIQ III-5	0.001±0.000	0.313±0.100	6	14,527

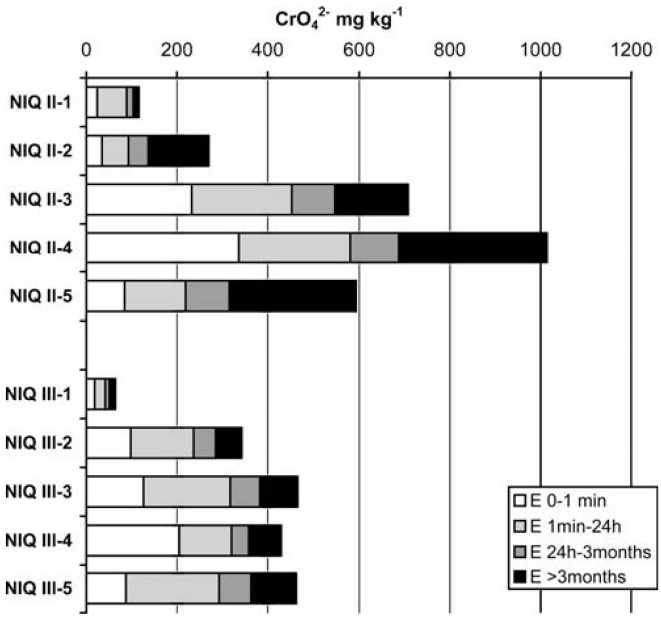

Fig. 2 Distribution of CrO_4^{2-} in the different isotopically exchangeable pools for the two profiles

4 Discussion

The r_1/R parameter has long been considered as an indicator of the soil 'fixing capacity' for ions like P (Fardeau 1993). Actually, the binding energy of surface ions that exchange with the radioactive isotopes is very likely to be inversely proportional to the r_1/R value according to both the sorption data published and the reported IEK parameters. The more rapidly and intensely the radiotracer is taken from the solution, the weaker the bonds. The term "fixing capacity" is then likely to bring confusion, so that it would be better to qualify this as the 'buffer capacity' from the soil surfaces, with higher values (i.e., >0.1) characterizing unbuffered systems, lower values (i.e., <0.1) characterizing buffered systems and much lower values (i.e., <0.01) characterizing strongly buffered systems. The values of r_1/R for Cr(VI) measured on the two studied soils are among the lowest ever reported for any element, especially in the organic matter-poor and iron oxide-rich horizons (r_1/R in the 0.001–0.003 range). Then, the buffer capacity of these soils is extremely high, particularly in oxide- and clay-rich horizons, and probably with a majority of low-energy bonds on the surface of colloids. These high values, particularly in the NIQ II profile, highlight the high potential replenishment of soil solution by the fine particles of the soil matrix.

The n parameter can be linked to slow interaction processes with solid phases (sorption/desorption, precipitation/dissolution, surface complexation), but more specifically to diffusion-limited surface sorption inside the soil matrix. In general, chromate ions do not seem to differ from phosphate. In the case of soil NIQ II, it is clear that the presence of a well-developed microstructure of the soil colloids in the upper organo-mineral horizon leads to much higher diffusion of the isotope than in mineral horizons. In the other soil, the mineralogy and discontinuity may probably explain the complexity of the pattern of n values within the soil profile.

The relatively high Cr concentrations in solution mean there is no strong limitation for plant root uptake of Cr and,

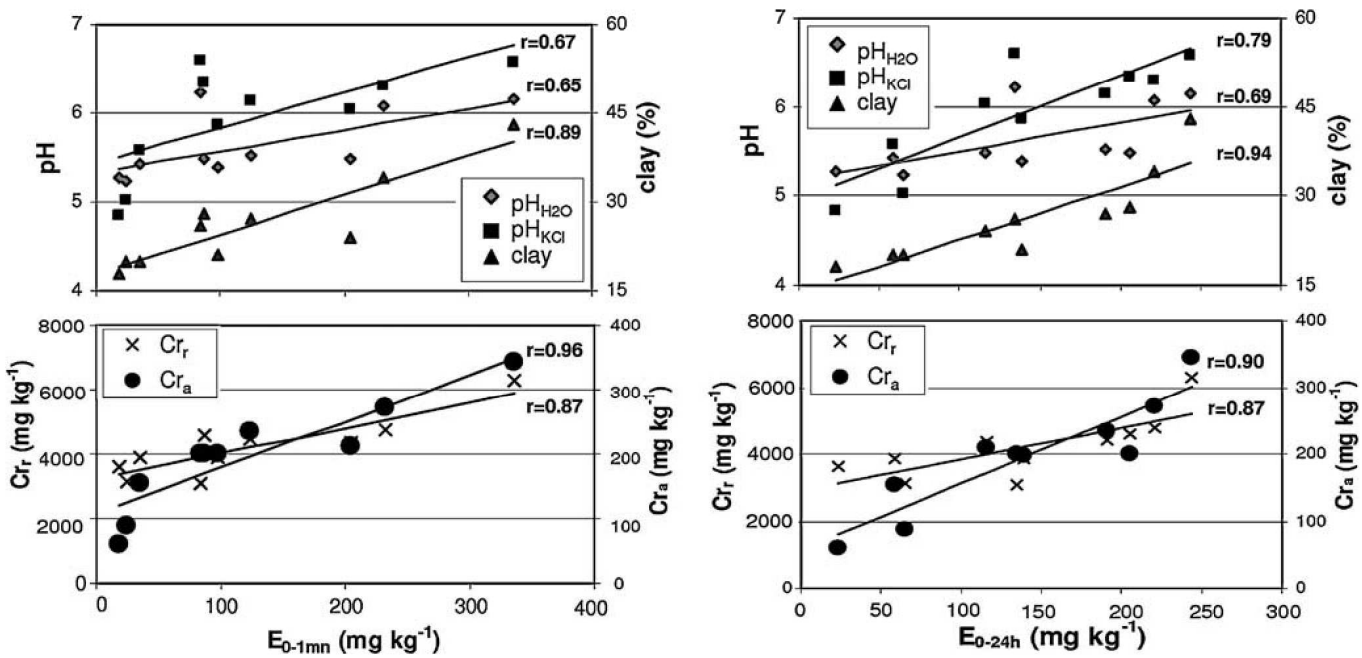

Fig. 3 Relationships between $E_{0\text{-}1\,min}$, $E_{0\text{-}24\,h}$ and pH_{H20}, pH_{KCl}, clay content, Cr_a and Cr_r

thus, for its potential transfer into the plant and phytotoxicity. The quantity of readily labile Cr ($E_{0-1\,\mathrm{min}}$) is significantly correlated with the quantity of Cr associated to amorphous or poorly crystallized Fe-oxides. This correlation increases when considering the sum of $E_{0-1\ \mathrm{min}}$ and $E_{1\ \mathrm{min}-24\ \mathrm{h}}$, i.e., $E_{0-24\ \mathrm{h}}$ (r=0.96, p<0.01). $E_{0-1\ \mathrm{min}}$ and $E_{0-24\ \mathrm{h}}$ are also significantly correlated to Cr_r, and clay content (see Fig. 3). This kind of correlation has already been reported for Ni (Chardot et al. 2007). Thus, amorphous Fe oxides control the Cr availability in these Ferralsols. Moreover, the pH dependance of the most labile fractions of Cr(VI) is explained by the close relationships between oxide surface protonation and Cr(VI) sorption. When pH increases, oxide surfaces deprotonate and, thus, the Cr(VI) sorption decreases. As a consequence, $E_{0-1\ \mathrm{min}}$ increases. This was previously highlighted on these soils by Garnier et al. (2006). The correlation between E parameters and clay content has to be carefully considered. Indeed, the clay fraction contains mainly fine and discrete clay-sized Fe oxides, which show a high surface area, up to 200 $m^2\ g^{-1}$ (Cornell and Schwertmann 1996), and can control the sorption of chromate and other anions. Geric Ferralsols from New Caledonia, particularly rich in Al and Fe-oxides, are able to sorb 8,000–8,300 mg P kg^{-1} (Dubus and Becquer 2001), and goethite is reported to retain 2.6 mmol P m^{-2} (Cornell and Schwertmann 1996). Using these data, we can estimate that only 2–3% of the iron oxide surfaces would be covered by labile chromate.

Despite the different data supporting the idea of the inner-sphere surface complexes formation of chromate on goethite (Fendorf et al. 1997), the high quantity of readily labile Cr(VI) and the high buffer capacity observed for these soils are consistent with low-energy bonds on the surface of colloids in agreement with the formation of outer-sphere complexes.

5 Conclusions

The chromate availability in these soils is large and controlled by the amorphous Fe-oxides, particularly those from the clay-size fraction. This may have an impact on vegetation biodiversity and Cr-tolerant species are probably growing on these soils. The high Cr concentrations in solution mean there is no limitation for its potential transfer to plants. The high buffer capacity and quantity of readily labile Cr(VI) of both soils suggest that chromate forms low-energy bonds on the surface of colloids. Finally, IEK for chromate allows one to distinguish different pools of available chromate according to their rate of exchange kinetics. The very labile pool of chromate is particularly high in these two Ferralsols. This compartment is the most important from the ecotoxicological point of view. Moreover, this was the first successful attempt to adapt the use of Isotopic Exchange Kinetic methods to Cr(VI) ever reported.

6 Recommendations and perspectives

The difficulty in assessing the total fraction of available chromate in the soil solid phase (here, phosphate extractable chromate) is introducing limitations in the accuracy of the method because the extrapolation of the power function (see Eq. 1) requires it. However, the IEK method provides a good estimation of the reactivity of chromate in the soil and of the quantities of chromate retained by the solid phase. One could argue why we did not calculate a single E-value at so-called equilibrium but, according to both the detection limit of ^{51}Cr in the solution samples and the intensity of isotopic exchange (very low r_1/R values), it was impossible to reach the 2- to 6-day equilibrium E value often used (Young et al. 2000) for other elements. Therefore, the extrapolation of the kinetics after 40 min was the only tool available, but this has some limitations in terms of the accuracy on the quantity factors and the error increases when one assesses long-term exchangeable pools. The robustness and the limit of IEK for chromate now have to be examined in more detail. Thus, it has to be performed with a wider range of Cr-rich soils, particularly on soils with a different Cr(VI)-fixing capacity. However, our results were consistent and correlated with soil key parameters, suggesting that IEK could be a powerful tool to quantify chromate availability in soils. Our attempt to apply the IEK for chromate is a success and, consequently, the IEK for Cr has a future.

Acknowledgments This work was supported by a grant awarded to J. Garnier by the French Ministry of National Education and Research and by the CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brazil) under contract No 475124/2006-5. The authors thank Dr. V. Ettler (Charles Univ. Prague) for ICP-MS analysis, Pr E. Guimarães (Univ. Brasilia) and P. Pradel (UMR IDES) for XRD analysis, and Dr. J.-M. Garnier for his useful comments and manuscript improvement. We also thank the Votorantim Níquel, for field access facilities, and Embrapa Cerrados, Planaltina (DF), Brazil, for laboratory support.

References

Alexander M (2000) Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. Environ Sci Technol 34:4259–4265

Bartlett JR, James BR (1996) Chromium. In: Sparks DL et al (eds) Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp 683–701

Beckett PHT (1964) Studies on soil potassium. The 'immediate' Q/I relations of labile potassium in the soil. J Soil Sci 15:9–23

Becquer T, Quantin C, Sicot M, Boudot JP (2003) Chromium availability in ultramafic soils from New-Caledonia. Sci Total Environ 301:251–261

Chardot V, Echevarria G, Gury M, Massoura S, Morel JL (2007) Nickel bioavailability in an ultramafic toposequence in the Vosges Mountains (France). Plant Soil 293:7–21

Collins RN, Tran ND, Bakkaus E, Avoscan L, Gouget B (2006) Assessment of isotope exchange methodology to determine the sorption coefficient and isotopically exchangeable concentration of selenium in soils and sediments. Environ Sci Technol 40:7778–7783

Cornell RM, Schwertmann U (1996) The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and use. VCH Publishers: Weinheim, Germany

Dubus IG, Becquer T (2001) Phosphorus sorption and desorption in oxide-rich Ferralsols of New Caledonia. Aust J Soil Res 39:403–414

Echevarria G, Morel JL, Fardeau JC, Leclerc-Cessac E (1998) Assessment of phytoavailability of nickel in soils. J Environ Qual 27:1064–1070

Echevarria G, Massoura S, Sterckeman T, Becquer T, Schwartz C, Morel JL (2006) Assessment and control of the bioavailability of Ni in soils. Environ Toxicol Chem 25:643–651

Fardeau JC (1993) Le phosphore assimilable des sols: sa représentation par un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments. Agronomie 13:1–15

Fardeau JC (1996) Dynamics of phosphate in soils. An isotopic outlook. Fertil Res 45:91–100

Fendorf SE (1995) Surface reactions of chromium in soils and waters. Geoderma 67:55–71

Fendorf S, Eick MJ, Grossl PR, Sparks DL (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. Environ Sci Technol 31:315–320

Frossard E, Fardeau JC, Brossard M, Morel JL (1994) Soil isotopically exchangeable phosphorus: a comparison between E and L values. Soil Sci Soc Am J 58:846–851

Gäbler HE, Bahr A, Heidkamp A, Utermann J (2007) Enriched stable isotopes for determining the isotopically exchangeable element content in soils. Eur J Soil Sci 58:746–757

Garnier J, Quantin C, Martins ES, Becquer T (2006) Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelândia, Brazil. J Geochem Expl 88:206–209

Gérard E, Echevarria G, Sterckeman T, Morel JL (2000) Cadmium availability to three plant species varying in cadmium accumulation pattern. J Environ Qual 29:1117–1123

Gray CW, McLaren RG, Günther D, Sinaj S (2004) An assessment of cadmium availability in cadmium-contaminated soils using isotope exchange kinetics. Soil Sci Soc Am J 68:1210–1217

Hamon RE, Wunke J, McLaughlin M, Naidu R (1997) Availability of zinc and cadmium to different plant species. Aust J Soil Res 35:1267–1277

Hamon RE, Lombi E, Fortunati P, Nolan AL, McLaughlin MJ (2004) Coupling speciation and isotope dilution technique to study arsenic mobilization in the environment. Environ Sci Technol 38:1794–1798

Kotas J, Stasicka Z (2000) Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. Environ Poll 107:263–283

Morel JL (1996) Bioavailability of trace elements to terrestrial plants. In: Tarradellas J et al (eds) Soil; Ecotoxicology. Lewis Eds, pp 141–176

Nieboer A, Shaw SL (1988) Chromium in the Natural and Human Environments. In: Nriagu JO, Nieboer E (eds) Wiley, New York, pp 399–442

Oze C, Bird DK, Fendorf S (2007) Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. P Natl Acad Sci USA 104(15):6544–6549

Proctor J, Woodell SRJ (1975) The ecology of serpentine soils. Adv Ecol Res 9:255–366

Robles-Camacho J, Armienta MA (2000) Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico. J Geochem Explor 68:167–181

Scheifler R, Schwartz C, Echevarria G, de Vaufleury A, Badot PM, Morel JL (2003) 'Nonavailable' soil cadmium is bioavailable to snails: evidence from isotopic dilution experiments. Environ Sci Technol 37:81–86

Shanker AK, Cervantes C, Loza Tavera H, Avudainayagam S (2005) Chromium toxicity in plants. Environ Int 31:739–753

Sinaj S, Mächler F, Frossard E (1999) Assessment of isotopically exchangeable zinc in polluted and nonpolluted soils. Soil Sci Soc Am J 63:1618–1625

Szulczewski MD, Helmke PA, Bleam WF (1997) Comparison of XANES analyses and extractions to determine chromium speciation in contaminated soils. Environ Sci Technol 31:2954–2959

Tiller KG, Honeysett JL, de Vries MPC (1972) Soil zinc and its uptake by plants. I. Isotopic exchange equilibria and the application of tracer techniques. Aust J Soil Res 10:151–164

Tongtavee N, Shiowatana TJ, McLaren RG, Gray CV (2005) Assessment of lead availability in contaminated soil using isotope dilution techniques. Sci Tot Environ 348:244–256

Young SD, Tye A, Carstensen A, Resende L, Crout N (2000) Methods for determining labile cadmium and zinc in soil. Eur J Soil Sci 51:129–136

Young SD, Zhang H, Tye AM, Maxted A, Thums C, Thornton I (2005) Characterizing the availability of metals in contaminated soils. I. The solid phase: sequential extraction and isotopic dilution. Soil Use Manage 21:450–458

Zhang H, Davison W, Knight B, McGrath A (1998) In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. Environ Sci Technol 32:704–710

2- Disponibilité du chrome des sols NIQ I et CHR IV

L'étude de la disponibilité du Cr du sol NIQ I, mais également du sol CHR IV, a été réalisée à l'aide d'extractions au KCl et au KH_2PO_4.

	prof	**Cr $_{tot}$**	**Cr - KCl**		**Cr - KH_2PO_4**	
	cm	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	% Cr tot	mg kg^{-1}	% Cr tot
NIQ I-1	0-15	5 185	6	0.11	52	1.00
NIQ I-2	15-30	8 066	4	0.05	1	0.01
NIQ I-3	30-70	5 960	7	0.12	3	0.05
NIQ I-4	>70	9 400	7	0.06	5	0.05
CHR IV-1	0-25	9 090	4	0.05	34	0.37
CHR IV-2	25-80	11 990	46	0.38	355	0.30
CHR IV-3	80-110	7 640	111	1.45	622	8.14
CHR IV-4	110-165	37 360	174	0.47	1 710	4.58
CHR IV-5	165-185	3 890	23	0.59	69	1.76
CHR IV-6	>185	30 390	143	0.47	1 569	5.16

Tableau V_4 – Concentrations et proportions de Cr extrait au KCl et de KH_2PO_4 des sols NIQ I et CHR IV.

Sol NIQ I

Les extractions chimiques par KCl et KH_2PO_4[50] mettent en évidence une très faible extractibilité du Cr dans le sol NIQ I, aussi bien sous forme de Cr(III) que de Cr(VI) (Tab. V_4). En effet, l'extractibilité du Cr(III) du sol NIQ I, comme dans les sols NIQ II et NIQ III (Garnier et al., 2008a), est très faible (4 à 7 mg kg^{-1}). L'extractibilité du chromate dans l'horizon de surface (NIQ I-1) est du même ordre de grandeur qu'au sein des autres horizons de surface NIQ II-1 et NIQ III-1 (52 mg kg^{-1}). En revanche, elle est très faible au sein des horizons NIQ I-2 à 4 composés de garniérite et de minéraux primaires (olivines, pyroxène et chromites) (1 à 5 mg kg^{-1}). Ces résultats montrent donc d'une part que le Cr associé au smectites est peu disponible. D'autre part, on peut également noter que l'extractibilité du Cr(VI) étant également très faible, les résultats suggèrent que si le Cr(III) n'est pas rapidement oxydé, il est immobilisé au sein des sols sous une forme non disponible. Ce résultat est en accord avec Brigatti et al. (2000) qui ont mis en évidence la forte capacité d'adsorption des saponites pour le Cr(III), que celui-ci est fortement retenu et que son relarguage s'avère difficile même en condition acide.

[50] En théorie, les extractions au KCl (1M) et KH_2PO_4 (0.1M) permettent d'accéder respectivement aux fractions plus facilement disponible/échangeable de Cr(III) et Cr(VI) (Barlett et al., 1996).

La figure V_4 présente la relation existant entre le ΔpH et la quantité de Cr extrait par la solution de KH_2PO_4. Le ΔpH[51] indique si les charges de surface dominantes au sein de l'horizon sont positives ou négatives, pour un ΔpH négatif et positif respectivement (Parfitt, 1980). Il semble donc y avoir une relation directe entre la capacité de sorption des phases porteuses constituants l'horizon et la quantité de Cr (VI) disponible. Au regard de l'ensemble des résultats et de la minéralogie des sols, c'est la quantité d'oxyde de Fe qui contrôle le ΔpH d'un horizon et ainsi sa capacité d'adsorption des oxyanions de chromate.

Les ΔpH des différents horizons du sol NIQ I sont négatifs, entre -0.25 et -1.5, indiquant que la capacité d'échange de ces sols est majoritairement cationique et plus particulièrement dans les horizons riches en smectites (Fig. V_4). Ces smectites peuvent ainsi constituer une phase porteuse du Cr(III) libéré lors de l'hydrolyse des minéraux primaires.

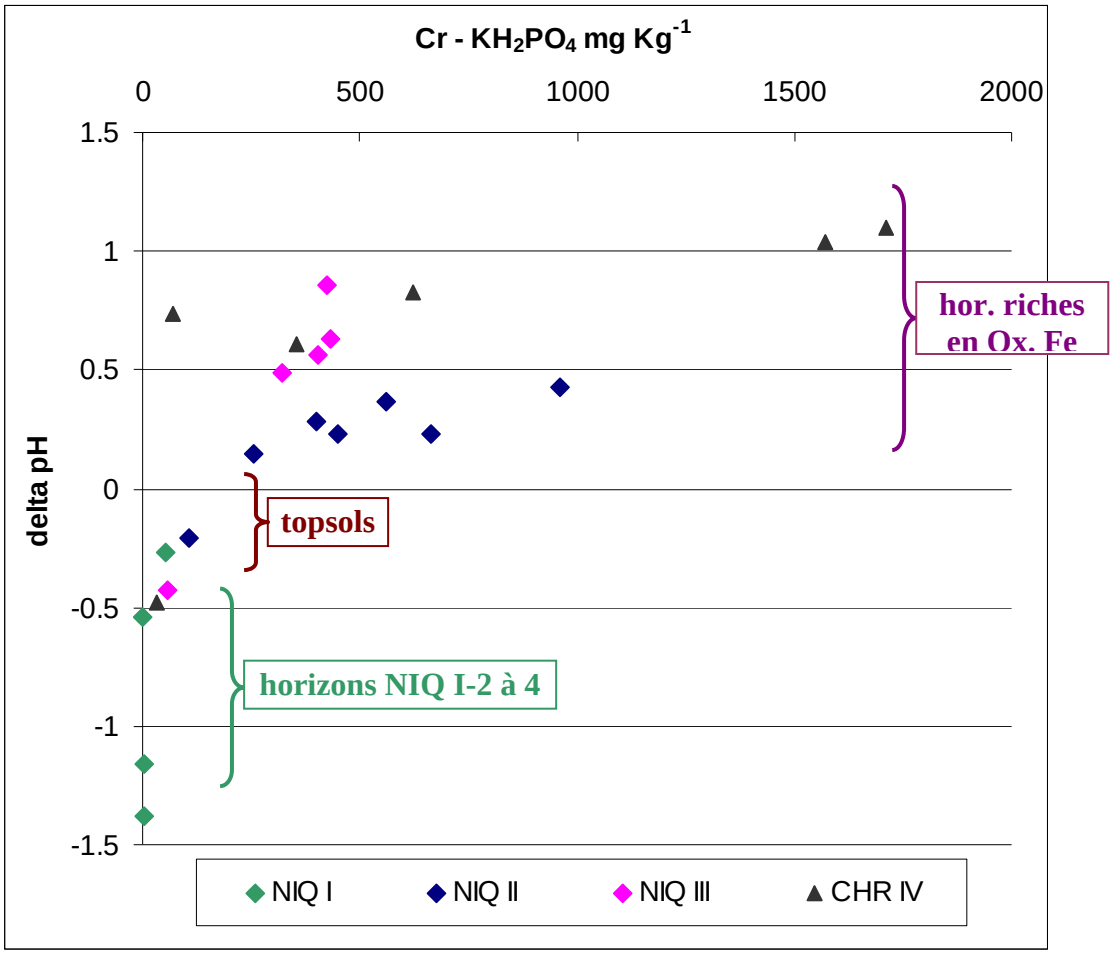

Figure V_4 – Relation entre le Δ pH et le Cr extrait au KH_2PO_4 au sein des différents horizons des sols NIQ I, NIQ II, NIQ III et CHR IV.

[51] Le ΔpH (KCl-H_2O) indique si les charges de surfaces dominantes sont positives ou négatives (Parfitt, 1980).

L'horizon NIQ I-1 est l'horizon présentant le ΔpH le plus élevé et la disponibilité la plus élevée montrant à nouveau la forte relation existant entre la disponibilité du Cr et le ΔpH (Fig. V_4). Les oxydes de Fe étant présents, mais en faible quantité, les horizons profonds, i.e. NIQ I-2 à 4, ne possèdent pas une capacité d'échange anionique aussi importante que les horizons profonds des sols NIQ II et III (Fig. V_4). Par conséquent, même si du Cr(III) est oxydé au sein du sol NIQ I, le Cr(VI) généré ne sera que faiblement retenu et ainsi l'extractibilité *in situ* du chromate sera faible.

Sol CHR IV

L'extractibilité du Cr(III) au sein du sol CHR IV est limitée (4 à 174 mg kg^{-1}), de revanche celle en Cr(VI) est très importante (34 à 1 710 mg kg-1), et plus particulièrement au sein des horizons 4 et 6 (Tab. V_4). Ces résultats montrent que le Cr est majoritairement extractible sous la forme hexavalente dans ce sol, comme au sein des deux Ferrasols NIQ II et NIQ III.

Les horizons les plus riches en Cr extractible sont également les plus riches en Cr total à l'échelle d'un profil. Cependant, à l'échelle du massif, la quantité de Cr(VI) facilement extractible ne semble pas fonction de la quantité totale de Cr, puisque cette fraction dans les horizons les plus riches en Cr total (CHR IV-4 et 6) ne représente que 4 à 5 % du Cr total contre 10 % pour l'horizon NIQ II-4 (Fig. V_5).

Des cinétiques d'échange isotopique du chromate ont été réalisées sur les sols NIQ I et CHR-IV. Les résultats pour les horizons NIQ I-2, 3 et 4 ne sont pas interprétables, la teneur en Cr disponible étant trop faible pour pouvoir quantifier l'échange à l'aide de cette technique. En revanche, les résultats pour les autres horizons (NIQ I-1, CHR IV-1, 2, 4 et 6) sont similaires à ceux obtenus sur les sols NIQ II et NIQ III. Les valeurs calculées pour les trois paramètres (intensité, quantité et pouvoir tampon) sont dans les mêmes ordres de grandeurs. Ces cinétiques ont permis de mettre en évidence la labilité d'une partie du chromate extractible et l'importante vitesse d'échange au sein du sol NIQ I-1 et CHR IV comme dans les sols NIQ II et NIQ III.

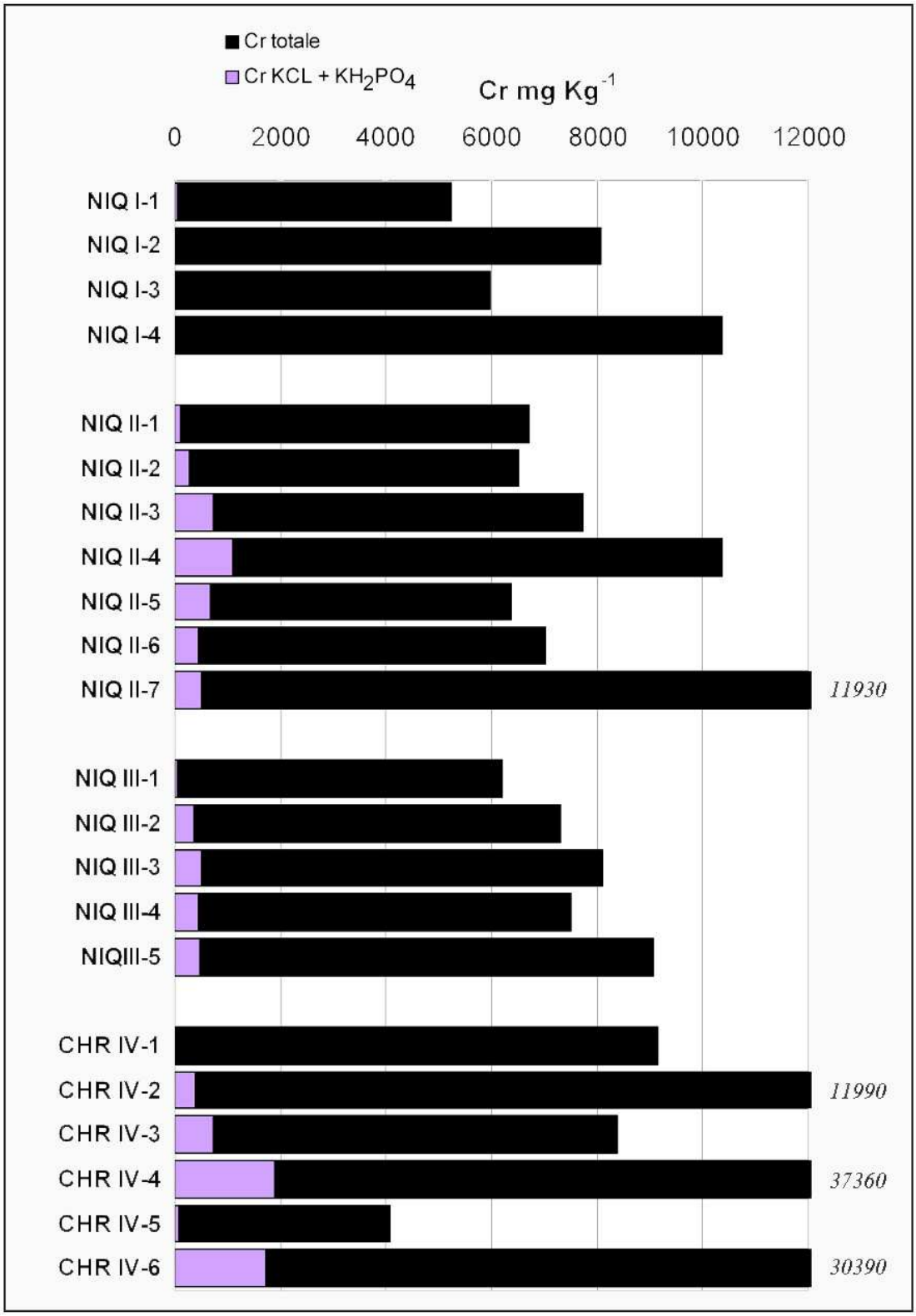

Figure V_5 – Quantités de Cr extrait au KCl et au KH_2PO_4 par rapport à la teneur totale de Cr des sols NIQ I, NIQ II, NIQ III et CHR IV.

II- Paramètres de contrôle de la mobilité du chromate

Les extractions chimiques spécifiques et la cinétique d'échange isotopique (CEI) ont mis en évidence la forte disponibilité du chromate au sein des sols de Niquelândia et plus particulièrement au sein du sol NIQ II. La CEI a permis de quantifier la fraction disponible du chromate, et permis de discrétiser le compartiment disponible en sous compartiments ayant des vitesses d'échanges décroissantes ($E_{0\text{-}1min}$, $E_{0\text{-}24h}$ …). Les résultats des CEI montrent que la capacité à maintenir une concentration élevée en Cr(VI) au sein de la solution est élevée, cette étude en régime dynamique va permettre de vérifier le maintien de cette capacité au cours du temps. L'étude de la mobilité en colonne vise à vérifier en régime dynamique la disponibilité du Cr et vérifier les caractéristiques de cette mobilité mises en évidences lors des extractions chimiques et les CEI.

Cette étude a été réalisée sur le sol NIQ II puisque c'est le sol de la toposéquence présentant la plus importante fraction de Cr disponible et puisqu'au-delà de la quantité de Cr(VI) disponible, la répartition verticale de cette disponibilité soulève des interrogations.

1- Déroulement de l'expérience

Les colonnes de sol ont été prélevées *in situ* et en force. Ce dispositif permet d'étudier en laboratoire la disponibilité des éléments dans des conditions plus proches de celles existant *in situ* puisque la structure est conservée, tout en contrôlant certains paramètres comme les apports en eau et en matière organique. Il est également plus facile de réaliser les prélèvements à différentes profondeurs et au cours du temps et ainsi d'obtenir une chronique au sein de ces colonnes qu'*in situ*.

L'expérimentation s'est déroulée en deux périodes. Tout d'abord, la mobilité du Cr(VI) est quantifiée dans les conditions les plus proches de celles régnant *in situ* durant la saison humide, la quantité d'eau traversant la colonne au cours de cette période correspondant aux précipitations de la saison humide reparties sur 60 jours. Puis, dans un deuxième temps, de la matière organique (MO) a été introduite à la surface des colonnes sous forme d'un compost (en mélangeant ce compost au sol sur 5-10 cm), afin d'étudier l'influence de la MO sur la disponibilité du Cr(VI). La réduction du Cr(VI) est fortement accélérée en présence de MO, certains auteurs suggèrent ainsi une dépendance vis-à-vis des bactéries voire même que celle-ci soit contrôlée par la voie microbienne (Tokunaga et al., 2001; Desjardin et al., 2002; Bolan et al., 2003). Le carbone organique dissous, fournissant une source d'énergie pour les micro-organismes hétérotrophes donneurs d'électrons, facilite la réduction du Cr(VI) dans les sols (Bolan et al., 2003). Banks et al. (2006) montrent au sein de colonnes amendées avec de la MO, la concentration de Cr(VI) diminue rapidement alors que l'adsorption de Cr augmente, suggérant que le Cr(VI) a été réduit en Cr(III). Le Cr était ainsi moins mobile au sein des sols amendés en MO (Banks et al., 2006).

Enfin, l'étude de la dynamique de la fraction disponible dans le temps et dans l'espace doit permettre d'évaluer plus précisément la mobilité du Cr au sein de sols et l'impact de celui-ci sur les organismes vivants et vis-à-vis de l'eau souterraine.

Dynamique de l'écoulement des colonnes

Les 2 premières eaux récupérées en bas de colonnes[52] étaient légèrement oranges. On peut noter deux choses: i) ce phénomène était plus important pour la colonne B, ii) le phénomène était moins intense pour la colonne C mais son extension dans le temps était plus importante (environ 10 jours). La coloration orangée correspond certainement à un lessivage de colloïdes de Fe puisque ces eaux sont les seules de la chronique présentant une concentration en Fe supérieure à la limite de détection. Il résulte probablement de la déstabilisation physico-chimique de certains agrégats ou recouvrements d'agrégats lors de la mise en eau des colonnes. Le fonctionnement des trois colonnes s'est révélé proche. Les écoulements ont rapidement trouvé un équilibre. Le taux d'évaporation[53], calculé à partir des volumes ayant percolés au sein des colonnes, est équivalent pour les trois colonnes, il est d'environ 20%.

Les colonnes ayant une réponse rapide après l'application de l'événement pluvieux au sommet des colonnes, leur fonctionnement suggère une percolation rapide, ce qui est en accord avec la bonne structure et la capacité élevée d'infiltration des Latosols de la région (Reatto et al., 2007). Il existe très probablement un effet de bord, mais celui-ci ne semble pas créer un trop grand artefact. Les mesures colorimétriques du Fe(II) en bas de colonnes ont permis de vérifier que le milieu est resté oxydant au cours des 4 mois de fonctionnement des dispositifs.

Les concentrations mesurées sur des solutions prélevées successivement sur le même rhizon se sont révélées très proches, montrant que la solution prélevée est représentative des eaux interstitielles, validant ainsi la méthode de prélèvement. De plus, les volumes et les concentrations obtenues à partir d'un rhizon court et long à la même profondeur sont similaires. Ainsi, à chaque profondeur et pour chaque colonne, les concentrations mesurées au sein des deux rhizons ont été moyennées. Les concentrations de la plupart des cations étant relativement constantes au cours de l'expérimentation, il a été possible de moyenner les concentrations sur l'ensemble de chacune des deux périodes, i.e. d'expérimentation avant et après l'ajout de la MO.

[52] Ces solutions correspondent aux eaux de percolation qui sortent du système.
[53] Ce taux correspond à la quantité d'eau traversant la colonne rapportée à la quantité d'eau appliquée en haut de colonne.

2- Evolution de la composition des solutions

pH

Le pH des eaux de percolation est légèrement acide: 6.7 ± 0.16, et a peu varié durant les 4 mois de fonctionnement des colonnes (Fig. V_6).

Les pH des solutions de sol des trois colonnes (A, B et C) sont similaires avec respectivement 6.7 ± 0.17, 6.6 ± 0.19 et 6.7 ± 0.17. Il est légèrement plus acide vers le sommet des colonnes, avec en moyenne 6.3 ± 0.22 et 6.5 ± 0.19 à 30 et 100 cm de la surface, respectivement. Le pH est dans la gamme des pH des solutions du sol mesurés sur les sols développés sur les roches ultramafiques par d'autres auteurs (Gasser et Dahlgren., 1994; Oze et al., 2004; Becquer et al., en préparation).

L'évolution du pH au cours du temps suggère que l'ajout de MO en surface n'a que faiblement modifié le système (Fig. V_6). Les fluctuations du pH sont de moins en moins importantes avec le temps, indiquant que le système s'est stabilisé.

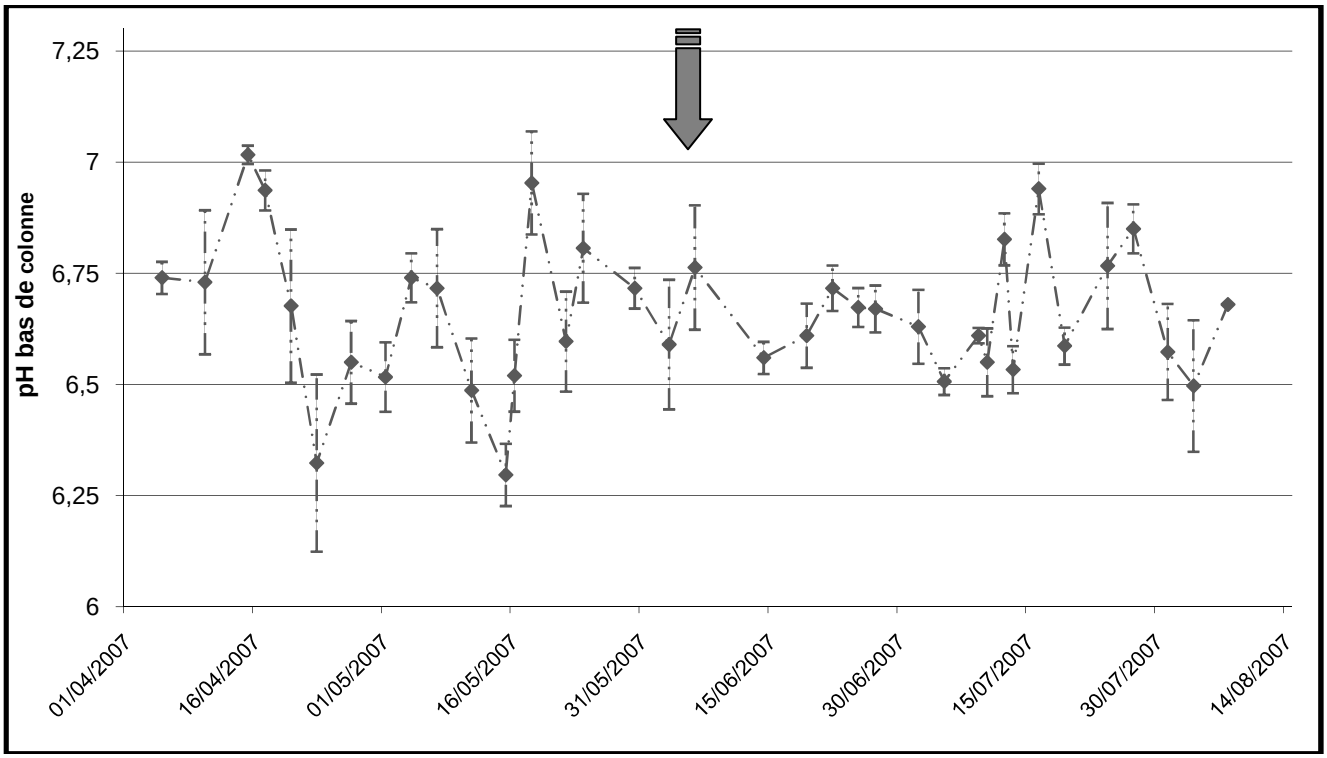

Figure V_6 – Evolution du pH moyen des eaux de percolation au cours du temps, (↓ ajout de MO).

Concentrations en élément majeur

Les concentrations en Si des eaux à 30 cm sont voisines de 26.0 ± 4 et 33.3 ± 9 µmol L^{-1}, avant et après apport de MO respectivement. La concentration en Si des eaux augmente entre 30 et 50 cm puis diminue légèrement quelle que soit la période (avant ou après l'ajout de MO), passant en moyenne de 31.5 ± 6 et 37.0 ± 7 µmol L^{-1} à 50 cm à 26.6 ± 5 et 32.5 ± 32.5 µmol L^{-1} à 100 cm (Tab. V_5). La forme de silicium prédominante en solution à pH < 9.75 est $H_4SiO_4°$ (Fig. V_7). La Si est ainsi neutre, par conséquent la diminution avec la profondeur de la concentration des eaux est plus certainement due à des précipitations notamment de silice amorphe.

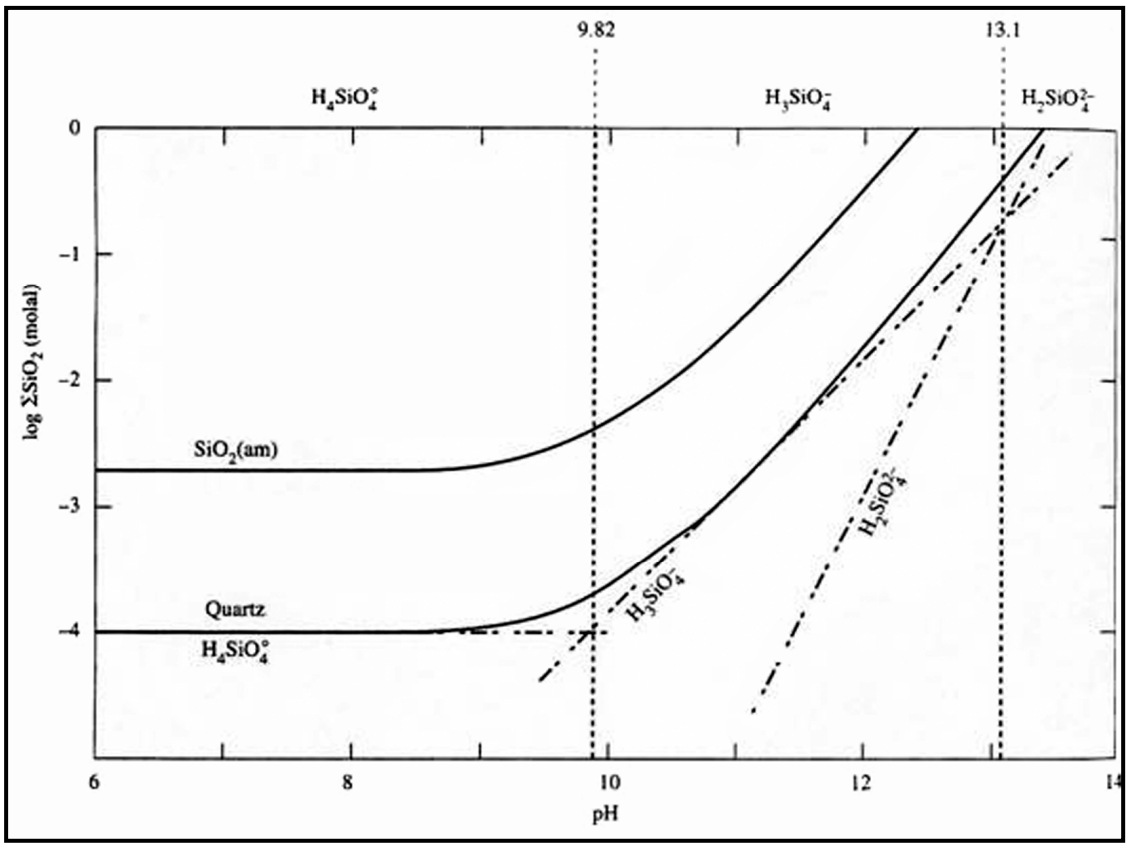

Figure V_7 – Diagramme de stabilité de la silice à 20°C.

Les sources de Si semblent reparties de manière homogène au sein du profil puisque la concentration augmente légèrement jusqu'à 50 cm, où les horizons sont principalement constitués d'oxydes de Fe et de quartz. La concentration en Si des eaux reste relativement constante avec la profondeur. Au sein de ces sols, les sources potentielles de Si mises en évidence sont le quartz, observé par DRX (Chapitre IV), et probablement des phases amorphes siliceuses ayant précipité. La concentration en Si de l'ensemble des solutions est en accord avec cette hypothèse puisqu'elle n'est pas en équilibre avec ces deux phases (à 25°C, log K_{amorph}= -2.71 et log K_{quartz}= -4) (Fig.V_7). Au regard de la répartition verticale de la concentration en Si homogène, l'association entre la MO et celle-ci semble limitée et les processus de sorption faibles contrairement aux autres cations.

Les concentrations en Mg des eaux sont importantes avec en moyenne 40.8 ± 30 et 49.6 ± 22 µmol L^{-1} à 30 cm, avant et après apport de MO respectivement. La concentration moyenne en Mg des eaux diminue fortement avec la profondeur pour atteindre respectivement 21.4 ± 7 et 33.1 ± 9 µmol L^{-1} à 100cm (Tab. V_5).

Les concentrations en Si et en Mg des eaux des trois colonnes sont très homogènes comme le montrent les faibles écarts types (Fig. V_8), et l'évolution des concentrations en Mg et en Si au cours du temps sont proches.

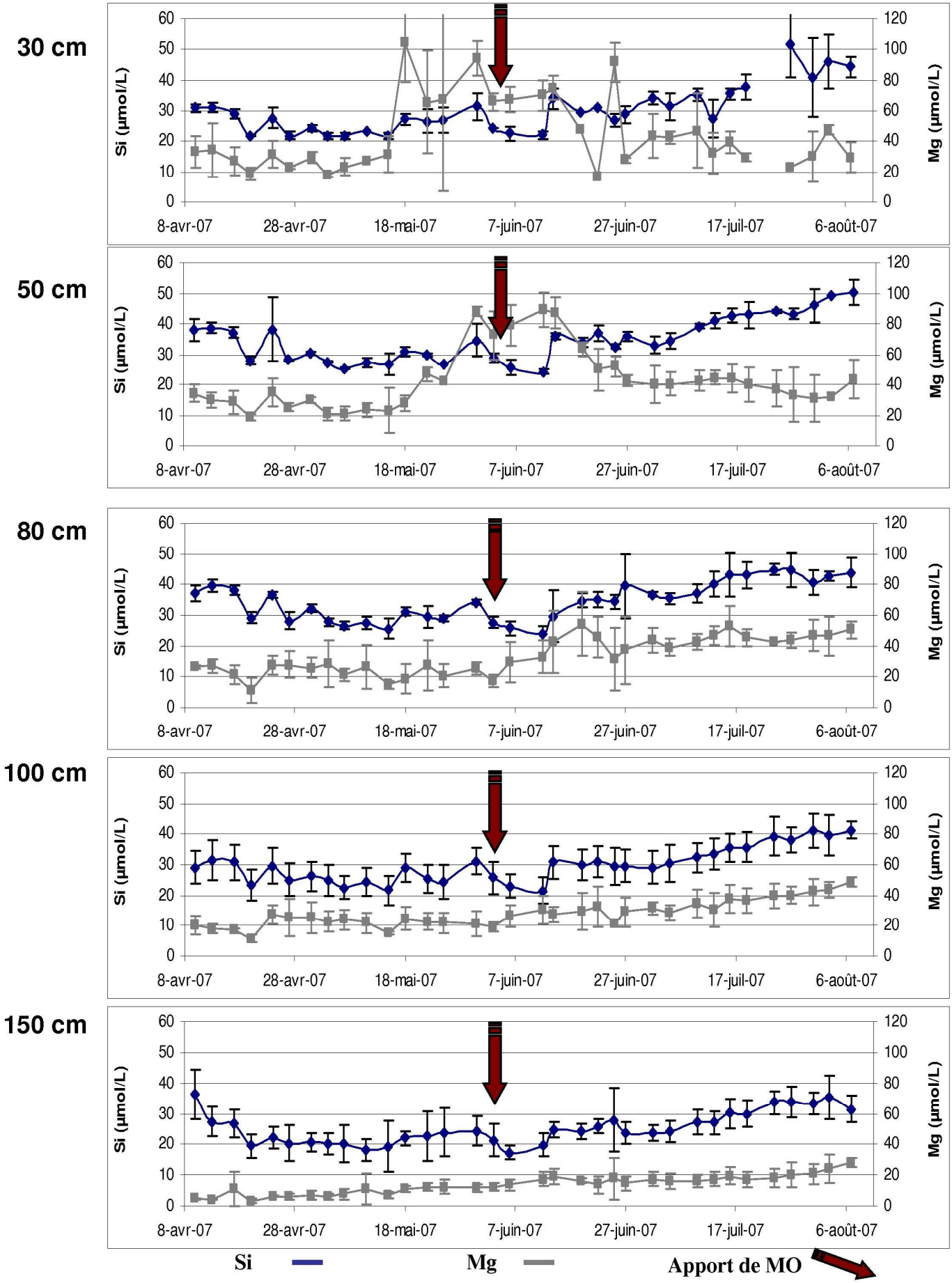

Figure V_8 – Concentrations moyennes des 3 colonnes (moyenne des 6 rhizons) en Si et Mg des eaux a cours du temps à 30, 50, 80, 100 cm et des eaux de percolation à 150cm.

Les concentrations en Na des eaux sont faibles, même en surface avec en moyenne 9.9 ± 6 et 10 ± 5 µmol L^{-1} à 30 cm avec et sans MO, respectivement (Tab. V_5). Elles diminuent légèrement et constamment avec la profondeur pour atteindre 6.0 ± 4 et 6.3 ± 4 µmol L^{-1} à 100cm (Fig. V_9). Dans les deux premières semaines, les teneurs en Na des eaux à 100 cm et de percolation diminuent rapidement (Fig. V_9), correspondant certainement à la lixiviation du Na facilement disponible. Les faibles concentrations mesurées sont en accord avec la nature des sols et de la roche mère.

La concentration en Ca des solutions est élevée au regard de celle en Na, atteignant ponctuellement 688 µmol L-1 (en bas de colonne). La concentration moyenne en Ca diminue avec la profondeur, passant entre 30 et 100 cm de 43.0 ± 31 à 37.6 ± 21 µmol L^{-1} sans MO et de 67.7 ± 38 à 37.3 ± 16 avec MO (Tab. V_5, Fig. V_9). Dans les eaux de percolation, les concentrations en Ca sont encore plus faibles (28.2 et 20.6 µmol L^{-1}). Les concentrations en Ca à 30 et 50 cm augmentent fortement après l'ajout de la MO, passant en moyenne de 43.0 ± 31 à 67.7 ± 38 µmol L^{-1} et de 42.6 ± 33 à 71.1 ± 145 µmol L^{-1}, respectivement (Tab. V_5). En revanche aucun effet de la MO n'a été observé sur les eaux à 80 et 100cm et sur les eaux de percolation.

Les résultats indiquent que la principale source de Ca, Na et également Mg se trouve au sein des horizons de surface donc très probablement associée aux composés organiques. Les évolutions des concentrations avec la profondeur vont dans ce sens.

Au cours du temps, le comportement du Ca et du Na semble être proche (Fig. V_9), quelle que soit la profondeur, les concentrations des eaux de colonnes restent relativement constantes tout au long de l'expérience (Fig.V_9). En revanche, une diminution des concentrations en Ca, Na et également Mg des eaux avec la profondeur indique que ces derniers sont en partie absorbés par les micro-organismes, adsorbés à la surface de phases porteuses et/ou ont précipité. Dans le cas d'une précipitation, étant donné qu'aucune phase cristallisée contenant du Ca n'a été mise en évidence lors de l'étude minéralogique aussi bien par DRX que lors des observations microscopiques, la précipitation de phases amorphes est privilégiée. Ainsi, au regard de la composition des eaux du sol, particulièrement riches en Si, Mg et Ca, les gels de silice et/ou de carbonates de calcium sont probablement les principales phases pouvant précipiter au sein des pores lorsque la saturation est atteinte par évaporation. Dans la solution du sol, Sears et Langmuir (1982) indiquent que la concentration en Si peut atteindre la saturation vis-à-vis de la silice amorphe par évaporation. Dans ce climat très contrasté, en fin de saison humide l'évaporation est toujours aussi intense, mais les précipitations deviennent sporadiques favorisant la précipitation de Si au sein de la porosité du sol. La précipitation de Si a d'ailleurs été envisagée au niveau de l'horizon NIQ II-5 afin d'expliquer l'augmentation brutale de la teneur totale en Si et en quartz entre les horizons NIQ II-4 et NIQ II-7 (Chapitre IV).

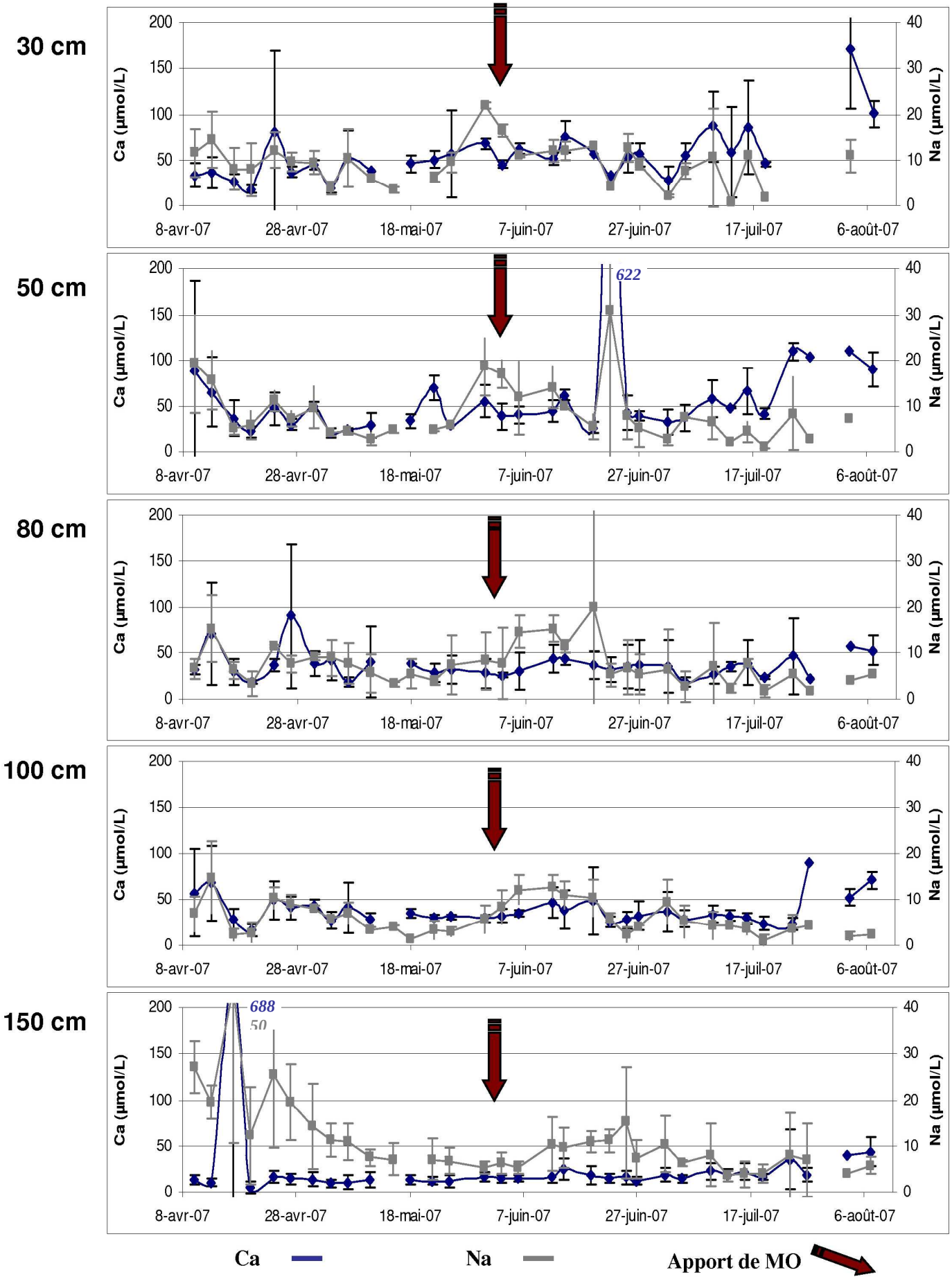

Figure V_9 – Concentrations moyennes des 3 colonnes (moyenne des 6 rhizons) en Ca et Na des eaux au cours du temps à 30, 50, 80, 100 cm et des eaux de percolation à 150cm.

Concentrations en métaux

Les teneurs en Fe, Al, Mn et Co de l'ensemble des eaux se sont révélées toujours inférieures à la limite de détection (à l'exception des 2-3 premiers prélèvements, voir *fonctionnement des colonnes*), indiquant une mobilité très réduite voire nulle de ces métaux au sein du sol NIQ II.

Les concentrations en Ni des solutions sont importantes, surtout dans les horizons de surface (Tab. V_5) et parfois supérieures à celles mesurées dans les solutions des sols ultramafiques de Davos (Gasser et Dahlgren, 1994). Les concentrations en Ni des eaux varient de la limite de détection à 8.2 µmol L^{-1} (Tab. V_5). Les concentrations en Ni des eaux de colonnes sont très hétérogènes d'une colonne à l'autre, aussi bien en fonction de la profondeur qu'au cours du temps (Fig. V_10). La concentration moyenne en Ni diminue de manière importante avec la profondeur passant entre 30 et 100 cm de 0.80 ± 0.4 à 0.42 ± 0.3 µmol L^{-1} sans ajout de MO et de 2.27 ± 1.1 à 0.35 ± 0.2 µmol L^{-1} après l'ajout. L'évolution verticale de la concentration en Ni suggère fortement le contrôle de la disponibilité du Ni par la MO. Cependant, la concentration en Ni des eaux de la colonne B et dans une moindre mesure de la colonne C augmente brutalement à 80 cm pour atteindre en moyenne 4.0 et 1.5 µmol L^{-1} sans ajout de MO et 3.8 et 1.2 µmol L^{-1} après l'ajout de MO. Ces fortes concentrations en Ni ont été uniquement observées au niveau des deux rhizons à 80 centimètres de ces deux colonnes et pas dans les eaux à 100 cm (Fig. V_10), indiquant la présence d'une source de Ni labile très locale. Alors que les concentrations en Ni en surface augmentent après l'ajout de MO, les concentrations à 80cm n'augmentent pas. Ce Ni labile ne semble donc pas avoir été complexé par des composés organiques. Cela suggère la présence localement d'une phase porteuse de Ni labile, comme les «fantômes»[54] de garniérite, observés dans le sol NIQ III. En effet, la garniérite qui est instable dans les parties supérieures des profils d'altération où le drainage est fort (Istock et Harward, 1982) s'exprime encore parfois sous forme de «fantômes» au sein desquels on retrouve des smectites nickélifères encore cristallisées.

Les concentrations en Ni des eaux à 30 et 50 cm augmentent avec le temps, passant en moyenne respectivement de 0.8 à 2.27 µmol L^{-1} et de 0.45 à 0.69 µmol L^{-1}(Fig. V_10). Cela suggère: i) que la MO stockée au sein des horizons de surface constitue la principale source de Ni disponible et ii) ou que des complexes organiques capables de complexer le Ni sont produits. De plus, globalement, la concentration en solution diminuant fortement depuis les horizons superficiels, les résultats suggèrent que la mobilité du Ni est contrôlée par les composés organiques. Cela est en accord avec les résultats de la compartimentation qui ont montré qu'une fraction significative de Ni était associée au compartiment organique en surface (10% et 5% du Ni total dans NIQ II-1 et NIQ II-2).

[54] Un fantôme est une poche composée de minéraux vestiges. Ces derniers ne sont plus stables dans cette partie du profil.

Le nickel est certainement complexé sous forme de chélates organométalliques au sein des horizons de surface. Ce type de complexe est bien connu au sein de ce type d'environnement (McBride, 1994; Perrier et al., 2004). Ces complexes semblent mobiles en surface, mais se dégradent probablement avec le temps et/ou dans les horizons profonds (Berthelin et Cheikzaleth-Messadegh, 1977; Munier-Lamy et al., 1991). Le Ni non complexé est alors adsorbé à la surface des oxydes de Fe comme on peut l'observer en profondeur.

Enfin, la disponibilité et la mobilité du Ni sont en accord avec les résultats de l'étude sur la végétation de Niquelândia, Reeves et al.(2007) ayant mis en évidence l'existence d'espèces hyper-accumulatrices de Ni notamment sur ce sol de Niquelândia. La dynamique du Ni et plus particulièrement l'association du Ni avec les composés organiques est également en accord avec son accumulation par les végétaux.

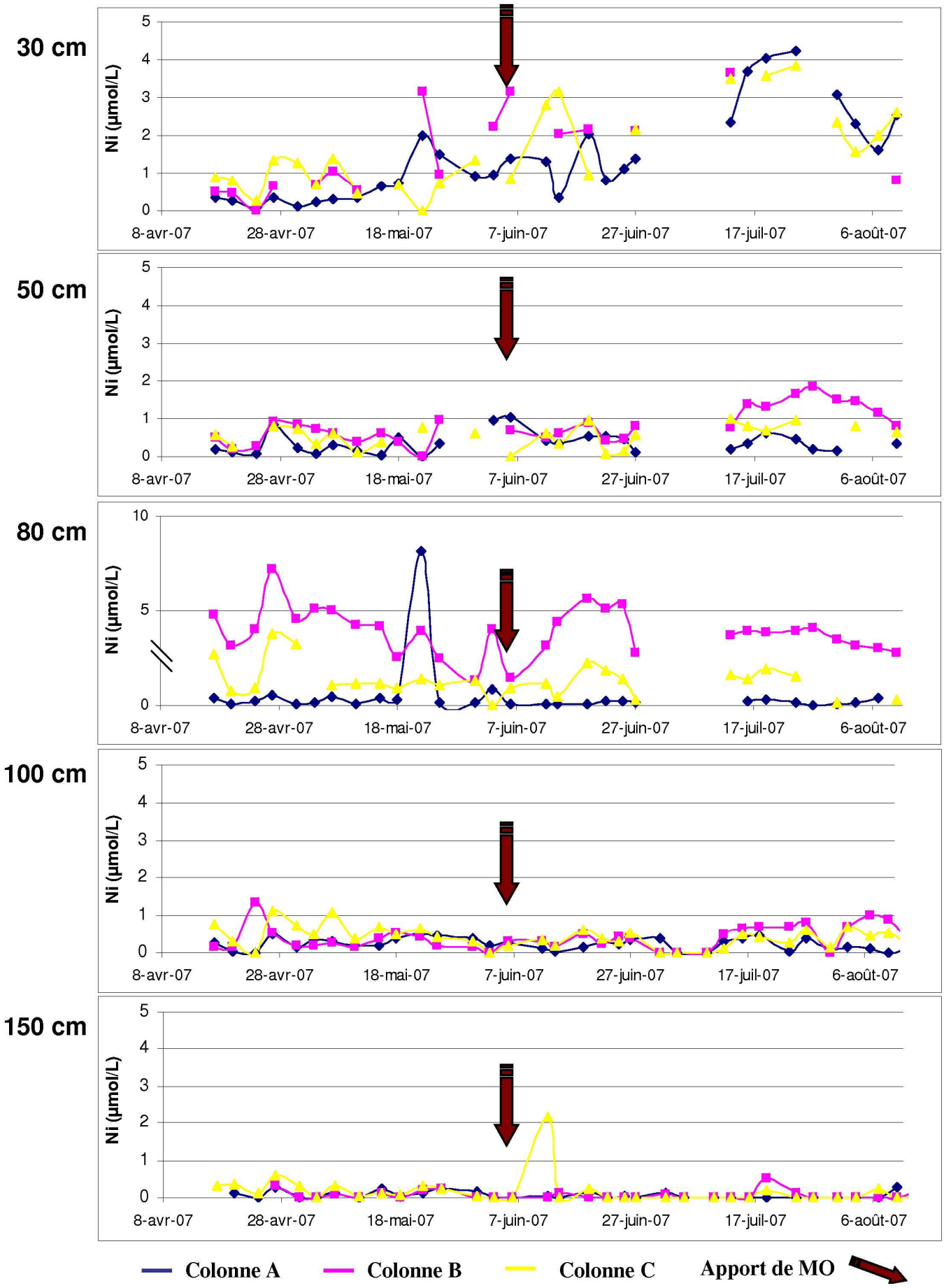

Figure V_10 – Concentrations moyennes (moyenne des 2 rhizons) en Ni des eaux de colonnes au cours du temps à 30, 50, 80, 100 cm et des eaux de percolation à 150cm.

Les concentrations en Cr des solutions sont élevées, variant de la limite de détection à 6.1 µmol L^{-1} (Tab. V_5), et le chrome est dans sa grande majorité sous forme hexavalente, $HCrO_4^{2-}$ (Fig. I-1). L'absence de Fe dans ces solutions indique que le Cr n'est pas associé à des colloïdes de Fe. La concentration des eaux de surface est constante dans le temps, i.e. 0.81 ± 0.4 avant et 0.88 ± 0.6 µmol L^{-1} après l'ajout de MO (Tab.V_5). En revanche, à partir de 50 cm, la concentration en Cr des eaux augmente avec le temps (Fig. V_11). La concentration en Cr augmente continuellement en profondeur pour atteindre 2.11 ± 0.8 µmol L^{-1} avant l'ajout de MO et après 2.30 ± 0.6 µmol L^{-1} dans les eaux à 100 centimètres. L'augmentation de la concentration en Cr des eaux n'étant effective qu'à partir de 50 cm et initiée avant l'ajout de la MO, sa disponibilité ne semble donc pas directement contrôlée par les composés organiques. De plus, on peut noter qu'avec la profondeur des tendances se dessinent: i) l'augmentation avec le temps est de plus en plus forte avec la profondeur, ii) la concentration en Cr de la colonne A est supérieure à celle de la colonne B elle-même supérieure à celle de la colonne C (Fig. V_11). Le pH et la composition des solutions des trois colonnes étant relativement homogènes, ces résultats suggèrent que cette différence est reliée à une importante variabilité spatiale de la disponibilité du Cr(VI) du sol NIQ II. La fraction disponible du chromate étant corrélée à la fraction argileuse composée uniquement d'oxydes de Fe (chapitre V), les différences de disponibilité du Cr sont liées à des différences de texture du sol. De telles différences ont d'ailleurs été observées *in situ* au sein du profil NIQ II, avec localement des passages plus riches en argiles.

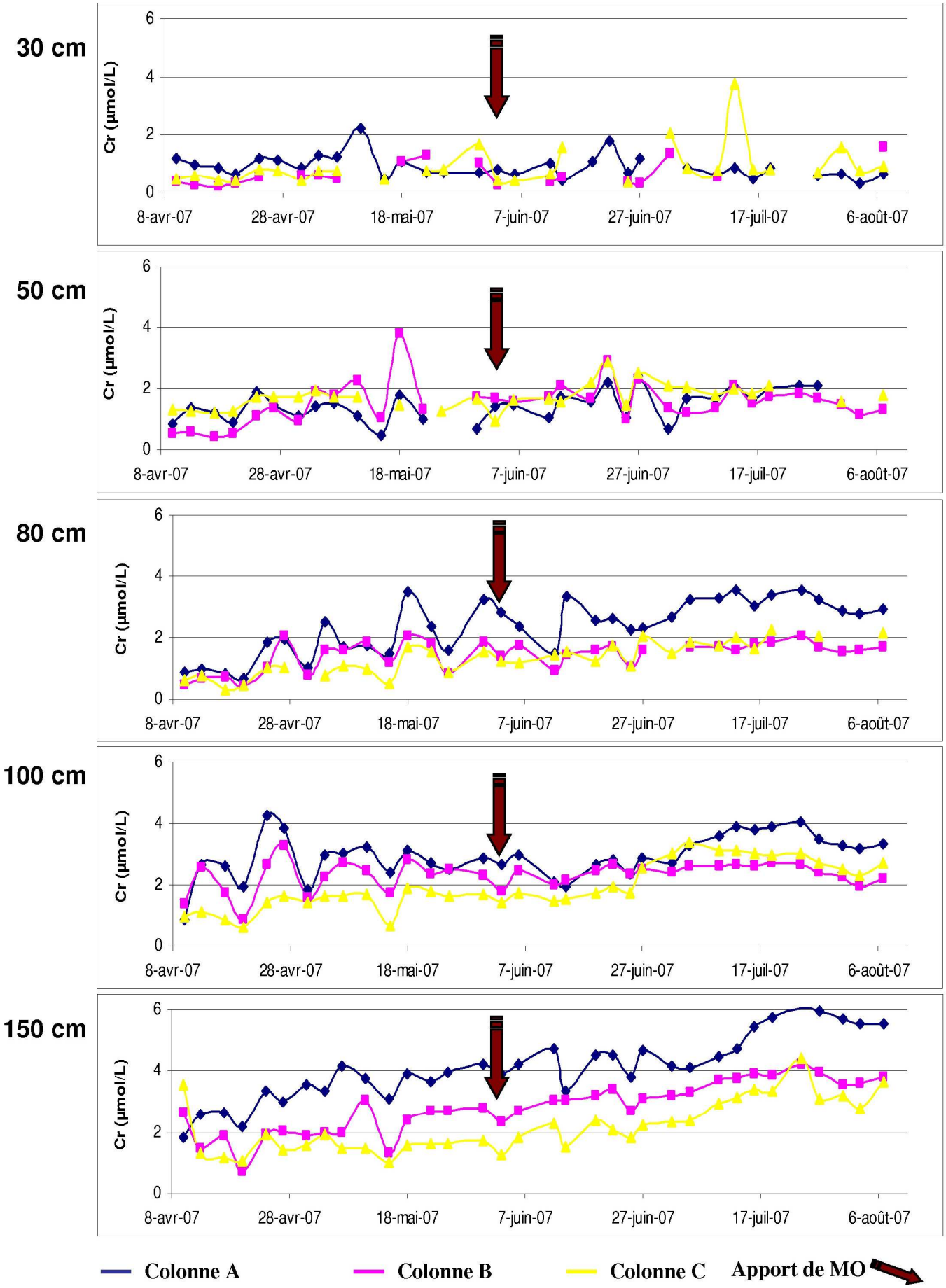

Figure V_11 – Concentrations moyennes (moyenne des 2 rhizons) en Cr des eaux de colonnes au cours du temps à 30, 50, 80, 100 cm et des eaux de percolation à 150cm.

Les concentrations en Cr mesurées au sein de ces trois colonnes sont dans la même gamme de valeur que les concentrations obtenues sur les sols ultramafiques de Davos par Gasser et Dahlgren (1994) et Gasser et al., (1994). Ces auteurs ont montré qu'une fraction importante du Cr en solution n'était pas sous la forme «dissoute» mais associée à des colloïdes. Dans ces solutions de colonnes, la concentration en Fe et Al étant négligeable, le Cr n'est certainement pas associé à des colloïdes de Fe, en revanche, il peut être associé à des colloïdes de Si.

Les concentrations et la spéciation (Cr(VI)-Cr(III)) du Cr en solution sont en accord avec la disponibilité environnementale mise en évidence par les CEI (du chapitre V). L'augmentation de la concentration avec la profondeur, plus particulièrement à partir de 80 cm de profondeur, est également en accord avec la répartition verticale de la disponibilité du Cr(VI), i.e. importante disponibilité dans NIQ II-4.

L'ensemble des résultats suggère que la MO n'influence pas significativement la concentration de Cr en solution. Desjardin et al. (2002), Bolan et al. (2003) et Banks et al. (2006) suggèrent que la réduction est catalysée par les bactéries. La concentration en Cr des eaux est constante dans les horizons de surface, suggérant qu'il n'y a pas de réduction significative du Cr(VI) mis en solution au sein de ces colonnes.

rhizons	depth cm	Mg	Ca	Na	Si	Cr	Ni	Mn	Fe	Al	Co	
		µmol l^{-1}										
1+2	30	**40.8** ± 30	**43.0** ± 31	**9.9** ± 6	**26.0** ± 4	**0.81** ± 0.4	**0.80** ± 0.6	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**moy.**
		49.6 ± 22	**67.7** ± 38	**10** ± 5	**33.3** ± 9	**0.88** ± 0.6	**2.27** ± 1.1	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**moy. avec MO**
		14 / 123	14 / 218	0.7 / 23	21 / 59	d.l. / 3.8	d.l. / 4.3	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**min / max**
3+4	50	**32.3** ± 18	**42.6** ± 33	**8.8** ± 7	**31.5** ± 6	**1.36** ± 0.6	**0.45** ± 0.3	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**moy.**
		52.4 ± 20	**71.1** ± 145	**8.7** ± 9	**37.0** ± 7	**1.73** ± 0.5	**0.69** ± 0.4	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**moy. avec MO**
		12 / 102	14 / 622	0.7 / 58	23 / 50	0.4 / 3.8	d.l. / 1.9	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**min / max**
5+6	80	**23.2** ± 9	**38.0** ± 28	**7.4** ± 4	**31.5** ± 5	**1.32** ± 0.7	**2.13** ± 2.1 (0.85/4.0/1.5)	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**moy.**
		41.5 ± 14	**35.1** ± 17	**7.8** ± 8	**36.7** ± 7	**2.05** ± 0.7	**1.80** ± 1.8 (0.17/3.8/1.2)	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**moy. avec MO**
		2 / 70	12 / 146	0.2 / 46	20 / 51	0.4 / 3.6	d.l. / 8.2	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**min / max**
7+8	100	**21.4** ± 7	**37.6** ± 21	**6.0** ± 4	**26.6** ± 5	**2.11** ± 0.8	**0.42** ± 0.3	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**moy.**
		33.1 ± 9	**37.3** ± 16	**6.3** ± 4	**32.5** ± 7	**2.3** ± 0.6	**0.35** ± 0.2	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**moy. avec MO**
		9 / 52	12 / 114	0.4 / 24	17 / 47	0.6 / 4.3	d.l. / 1.4	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**min / max**
eaux de percolation	140	**8.1** ± 5	**28.2** ± 104	**15.6** ± 14	**22.9** ± 6	**2.35** ± 0.9	**0.13** ± 0.1	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**moy.**
		17.8 ± 6	**20.6** ± 11	**7.9** ± 5	**27.0** ± 6	**3.61** ± 1.1	**0.10** ± 0.3	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**moy. avec MO**
		2 / 34	0.2 / 688	1.3 / 50	13 / 45	0.7 / 6.1	d.l. / 2.2	< d.l.	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**min / max**

15 prélèvements

ajout de MO en surfaces - 19 prélèvements

Tableau V_5 – Moyennes des concentrations en Mg, Ca, Na, Si, Cr, Ni, Mn, Fe, Al et Co des solutions pour les trois colonnes *(l.d. limite de détection).*

3- Dynamique des éléments en solution

Les concentrations de l'ensemble des solutions ont été moyennées afin d'observer le comportement des différents cations et du chromate au cours du temps. La figure V_12 présente leurs évolutions en fonction de la profondeur. Cette figure permet d'observer les différents comportements des éléments en fonction de la profondeur, trois types peuvent être établis:

i- Les éléments mis en solution en surface et en partie fixés (précipitation et/ou sorption) en profondeur, (Ca, Mg, Na et Ni).

ii- Les éléments s'équilibrant dans les premiers centimètres avec les phases minérales, et faiblement affectés par les phénomènes de fixation en profondeur, (Si).

iii- Les éléments mis en solution au fur et à mesure avec la profondeur, (Cr(VI)).

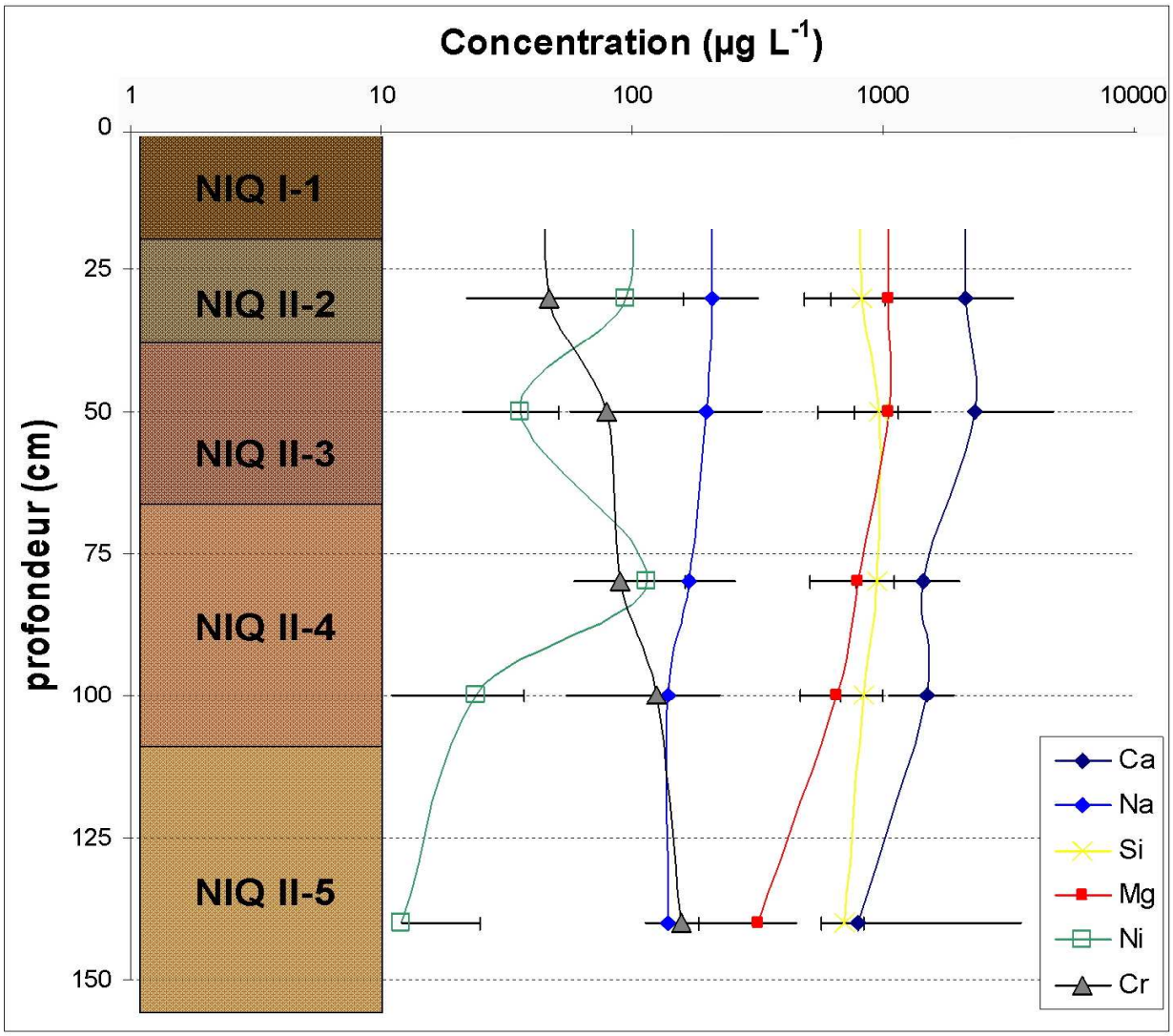

Figure V_12 – Evolution des concentrations moyennes avec la profondeur des eaux de colonne sur l'ensemble de la période d'expérimentation.

Les solutions sont globalement riches en Si, Mg, Ca, ce qui est en accord avec la composition de du sol et la mobilité élevée de ces trois éléments dans les sols ultramafiques en milieu intertropical (Bosio et al. 1975; Trescases, 1975; Nahon et al., 1982; Colin et al., 1985, Laclau et al., 2003). Le Si est mis en solution par dissolution du quartz et probablement également de phases amorphes. Les dynamiques du Ca, Mg et Na sont contrôlées par la MO en surface et par les réactions de sorption-désorption sur les phases porteuses, probablement les oxydes de Fe, en profondeur. Le Ni est principalement disponible au sein des horizons de surface, i.e. riches en MO, et aussi très localement dans les horizons profonds, probablement sous formes de phases amorphes, i.e. vestiges de garniérite. En revanche, la source du Cr facilement disponible ne semble pas relié à la matière organique mais celui-ci semble désorbé par les oxydes de Fe confirmant les résultats des CEI.

La diminution de la minéralisation des solutions du sol avec la profondeur résulte certainement de phénomènes d'absorption, de sorption et de la coprécipitation sous forme de gels et phases amorphes. Les horizons profonds se comportent ainsi comme des filtres. La compétition pour les sites de sorption des surfaces des phases porteuses apparaît comme un processus important dans la dynamique du chromate.

La lixiviation des éléments depuis les horizons de surface, i.e. topsol, modifie les équilibres entre les éléments adsorbés et la solution, ainsi par compétition pour les sites, certains éléments vont être préférentiellement désorbés. Dans des sols Ferralitiques du Brésil, Fontes et Gomes (2003) montrent que lorsque les concentrations en solution des métaux sont faibles, ces derniers sont adsorbés proportionnellement à leur concentration molaire à la surface des oxydes de Fe. Mais si la concentration augmente, une compétition pour les phases porteuses apparaît et la proportion de Cr, Cu et Pb sorbés augmente aux dépends de Ni, Zn et Cd (Fontes et Gomes, 2003). La diminution de la concentration en Ni est très rapide et intense suggérant que celui-ci présente une forte affinité pour les phases minérales du sol, i.e. les oxydes de Fe.

Les concentrations en Cr mesurées au sein de ces trois colonnes sont importantes et dans la même gamme de valeur que les concentrations obtenues sur les sols ultramafiques de Davos par Gasser et Dahlgren (1994). Contrairement aux solutions du sol de Davos, au sein des eaux des colonnes, le Cr est hexavalent et n'est pas associé à des colloïdes de Fe (Gasser et al., 1994). Les résultats ont confirmé l'importante disponibilité du chromate des horizons profonds du sol NIQ II. La dynamique du Cr(VI) au cours du temps est en accord avec la capacité de ce sol à maintenir une concentration élevée de Cr(VI) en solution mise en évidence par les CEI (Chapitre V).

Les importantes différences observées d'une colonne à l'autre, aussi bien pour le Cr que pour le Ni, montrent que la disponibilité des métaux au sein de ces sols présente une grande variabilité spatiale et temporelle reliée principalement à la composition (oxydes de Fe, phases amorphes) et la texture locale (proportion en argiles). Le sol étant un milieu très hétérogène de par sa composition, mais aussi par sa structure et sa texture, les conditions

physico-chimiques régnantes varient spatialement et temporellement, et par conséquent la disponibilité des métaux Cr et Ni varie également. Les trois colonnes ayant été prélevées les unes à cotés des autres, la disponibilité du Cr et du Ni est hétérogène à une échelle décamétrique.

Ce dispositif en l'absence de plantes est cependant biaisé, de nombreux éléments nutritifs se retrouvent en excès dans les horizons profonds puisqu'ils ne sont pas absorbés, mais il a permis dans un premier temps d'observer l'évolution de la composition des eaux percolant à travers une tranche de sol. Il a permis de vérifier la disponibilité du Cr en mode dynamique. Les résultats confirment l'importance des oxydes de Fe dans la dynamique des éléments. Ils montrent le contrôle sur la dynamique des métaux par des processus de sorption-désorption, de complexation et de compétition pour les surfaces des phases porteuses. Dans un deuxième temps, un échantillonnage des eaux du sol à l'aide de bougies poreuses doit permettre de vérifier cette disponibilité du Cr *in situ* et plus généralement la dynamique des éléments dans ces sols (chapitre VI).

III- Synthèse sur la disponibilité du chrome

La faible disponibilité du chrome, dans les sols peu développés comme NIQ I, principalement composé de minéraux primaires et de garniérite, met en évidence que le Cr associé aux smectites nickélifères, i.e. adsorbé ou au sein du réseau cristallin, n'est pas disponible.

Les sols NIQ II et NIQ III présentent une disponibilité du chromate importante. La fraction de chrome disponible est majoritairement sous la forme hexavalente toxique et atteint plus de 1 000 mg kg^{-1} soit 10% du Cr total dans l'horizon NIQ II-4. Ces valeurs sont dix fois supérieures à celles observées sur des sols de Nouvelle-Calédonie (Becquer et al., 2003). Les CEI ont permis de vérifier l'échangeabilité du chromate depuis ce pool disponible et mis en évidence que l'échange était rapide. La lixiviation du chromate en régime dynamique, i.e. dans les colonnes, va également dans ce sens.

La cinétique d'échange entre la solution et les phases porteuses est rapide, indiquant que la sorption des chromates est de faible intensité et que par conséquent une partie de ce chromate est sorbée sous forme de complexes de sphère externe à la surface des oxydes.

La disponibilité du Cr(VI) des sols NIQ II, NIQ III et CHR IV est élevée et peut donc avoir un impact écotoxicologique. La disponibilité du Cr est plus importante au sein des horizons riches en oxydes de Fe. L'ensemble des résultats a montré un contrôle de la disponibilité du chromate par la fraction fine composée d'oxydes de Fe. L'étude minéralogique de la fraction argileuse a montré que les phases bien cristallisées constituants cette fraction sont des goethites. L'affinité pour les chromates des oxydes de Fe et notamment des goethites, a déjà été mise en évidence par de nombreux auteurs (Zachara et al., 1987; Charlet et Manceau, 1992; Fendorf, 1995). Une très faible proportion de la surface des oxydes de Fe présents suffit à sorber le pool de chromate disponible. La fraction disponible de chromate semble répartie de manière diffuse au sein des sols. Autrement dit, seule une infime fraction des oxydes de Fe est échangeuse de Cr(VI). Cette fraction est certainement très localisée aussi bien à l'échelle de la toposéquence, i.e. différence entre NIQ II et NIQ III, qu'à l'échelle du profil, i.e. la répartition verticale de la disponibilité du Cr(VI) du sol NIQ II. Les différences observées entre les trois colonnes de sol suggèrent même que la disponibilité des sols est très hétérogène latéralement à une petite échelle puisque les trois colonnes ont été prélevées les unes à coté des autres, i.e. 25 centimètres.

Les autres paramètres mesurés, i.e. pH, concentrations des différents cations, apport de MO, ne sont pas directement corrélés avec les concentrations en Cr mesurées. Les hétérogénéités existant au niveau: i) de la teneur en oxydes de Fe présentant une forte capacité de rétention du Cr(VI), et ii) de la microstructure contrôlant la surface en contact avec la solution, masquent probablement les effets directs.

L'apport de MO ne modifiant pas la disponibilité du Cr(VI), la réduction du Cr(VI) en solution est certainement négligeable. Par conséquent, la matière organique ne semble pas jouer de rôle direct significatif dans la dynamique de Cr(VI). En revanche, la minéralisation des composés organiques engendre une augmentation de la minéralisation totale de la solution du sol, augmentant les compétitions pour les phases porteuses dans les horizons riches en oxydes de Fe.

L'oxyde de Mn étant l'unique oxydant du Cr(III) au sein des sols (Eary et Rai, 1987; Fendorf et Zasoski, 1992; Oze et al., 2007), une corrélation entre la teneur en Mn ou plus particulièrement la quantité de Mn au sein de ces oxydes et la quantité de Cr(VI) disponible était attendue. Cependant, la concentration en Cr(VI) disponible n'est ni corrélée à la quantité totale de Cr présent ni à la teneur en Mn ou en oxydes de Mn (Fig. V_14), i.e. évaluée par les extractions sélectives séquentielles. La quantité de Cr(III) disponible étant faible, elle constitue certainement le facteur le plus limitant à l'oxydation *in situ*. Ces observations suggèrent ainsi que la disponibilité du Cr(VI) des sols NIQ II et NIQ III résulte de la désorption de chromate déjà présent au sein de ces sols et non de l'oxydation *in situ* du Cr(III).

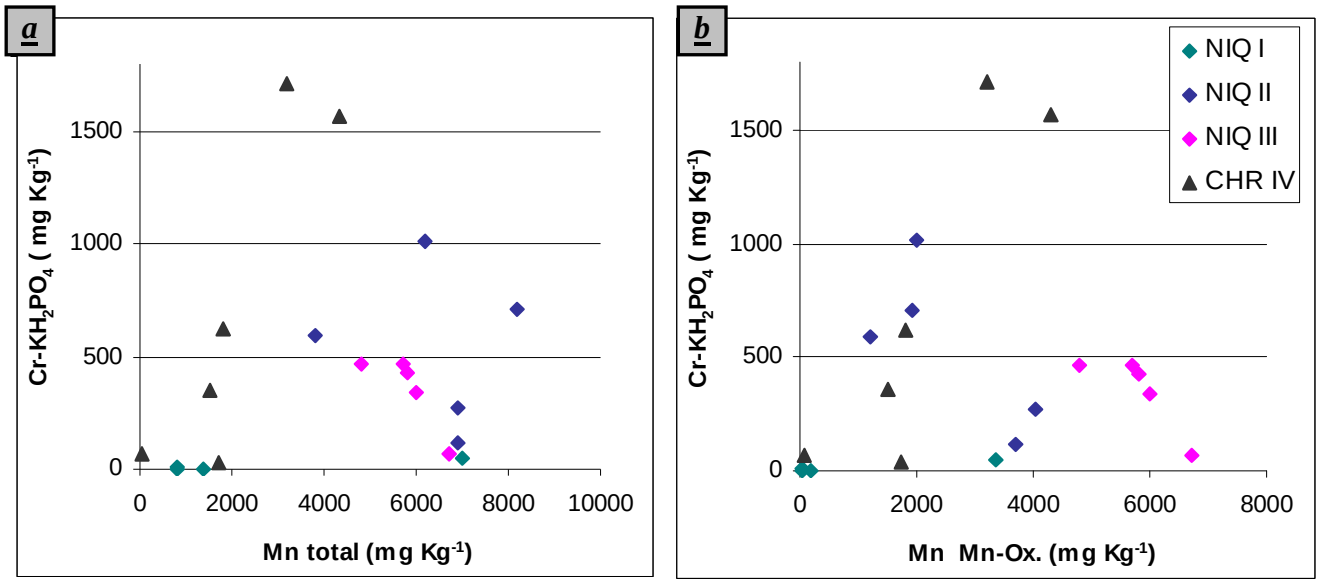

Figure V_13 – Relation entre le Cr(VI) disponible et la teneur en Mn *a)* et en oxydes de Mn *b)* des sols.

Comme les résultats des extractions au KH_2PO_4 effectuées sur les sols NIQ II et NIQ III le suggéraient (Garnier et al., 2008b), une relation existe entre le ΔpH et la teneur de Cr extrait au KH_2PO_4 pour l'ensemble des sols étudiés (Fig. V_4). Le ΔpH indiquant qu'au sein de ces sols presque exclusivement composés d'oxydes de Fe, la capacité d'échange anionique est supérieure à la capacité d'échange cationique, ce résultat est en accord d'une part avec le contrôle de la disponibilité par ces oxydes. D'autre part, il est également en accord avec l'ensemble des résultats, i.e. CEI et les grandes colonnes de sol suggérant que la disponibilité du chromate des sols est contrôlée par la capacité des sols d'adsorption du Cr(VI) et non par la capacité à «produire» le Cr(VI).

Les résultats de l'étude en conditions contrôlées ont montré qu'une fraction du chrome était disponible et mobile sous la forme toxique, i.e. Cr hexavalent. L'étude des solutions des sols *in situ* va permettre de connaître et quantifier la disponibilité du chromate en fonction des saisons, i.e. de l'activité biologique et de l'humidité du sol, au sein de ces sols mais aussi à l'échelle de la toposéquence en échantillonnant les eaux de ruissellement et à l'exutoire du bassin versant, i.e. la rivière. Les résultats obtenus permettront d'évaluer plus précisément l'impact du Cr sur le complexe de Niquelândia et dans les écosystèmes environnants.

L'étude des solutions des sols NIQ II et NIQ III ainsi que des eaux de surface va également permettre de compléter nos connaissances sur les solutions des sols ultramafiques, encore faiblement documentées (Gordon et Lipman, 1926; Anderson et al., 1973; Proctor et al., 1981; Gasser et Dahlgren., 1994). La fertilité de ces sols est connue pour être faible (Whittaker, 1954; Bonifacio et al, 1997). Une attention particulière est donc portée sur les concentrations en nutriments, la balance entre le Ca et le Mg de ces solutions et la disponibilité des métaux de ces sols. Les résultats doivent permettre de discuter des raisons de la faible fertilité des sols développés sur les roches ultramafiques (Proctor, 2003). Enfin, l'étude des solutions du sol *in situ* peut permettre d'améliorer nos connaissances sur la genèse du chromate disponible au sein de ces sols.

Chapitre VI
Mobilité du chrome au sein des sols de Niquelândia.

Mobility of elements in the ultramafic environment of Niquelândia - Ni and Cr dynamics

J. Garnier[1], C. Quantin[1], S. Raous[2], Edi Guimarães[3], T. Becquer[4]*

1 UMR 8148 IDES, Univ. Paris Sud 11 - CNRS, 91405 Orsay CEDEX, France
2 UMR 1120 LSE, ENSAIA-INPL-INRA, Nancy-Université, F - 54505 Vandoeuvre-lès-Nancy CEDEX, France
3 UnB, IG/GMP-ICC Centro, Campus Universitario Darcy Ribeiro, 70919-970, Brasilia-DF, Brazil,
4 UMR 137, IRD – Univ. Paris VI and XII, SupAgro - Bâtiment 12, 2 place Viala, F -34060 Montpellier Cedex 2, France

Corresponding author : Jérémie Garnier, jeremie.garnier@u-psud.fr, phone : +33 1 69 15 49 40, fax : +33 1 69 15 49 17

Abstract

In order to assess the Cr lability and mobility on the ultramafic complex of Niquelândia, soils solutions have been sampled from porous ceramics cups at different depth in two soils. The metal contents in stream and runoff water have also been explored. The nutrients content was low. The soil solutions presented a strong imbalance between Ca and Mg, and a high content of metals as Ni and Cr. Those three specificities can explain the low fertility and the specific ecosystem occurring on the utramafic crops of Niquelândia. The Cr(VI) concentration was large in the two soils, and globally increased with the depth. The Cr concentration as well as its spatial repartition were in agreement with the Cr(VI) lability assessed by IEK. The Cr occurred in solution as Cr(VI) and were not associated with colloids bigger than 10 kDa. The Ni and Cr soils concentrations were often above the toxic limit for biota. Ni lability and mobility seems mainly controlled by organic matter whereas Cr was more likely released by iron oxides. Runoff water have been also studied and demonstrated that runoff transfers metals (Fe, Al, Ni, Cr, Mn) as colloids. Moreover, the presence of Cr(VI) and Ni under free form in stream and runoff solutions proves the mobility of toxic metals, and suggests an export of them in surrounding ecosystem which are not adapted to metal presence. An impact to surrounding ecosystems is consequently suspected.

Introduction

Ultramafic soils are known for a long time to be particular ecosystems (Whittaker et al., 1954), that greatly contribute to the biodiversity “hot spots” status (Myers et al., 2000), of some regions since a large endemic biota occurs. Serpentinic (or ultramafic) substrates are harsh environments for plants because of their low levels of nutrients, their imbalance between calcium and magnesium and the presence of metals, such as nickel (Ni) and chromium (Cr) (Kruckeberg, 1954; Brooks 1987). Most of the researches devoted to the behavior of metals in ultramafic soils were dedicated to nickel (Quantin et al., 2002; Becquer et al., 2006; Perrier et al., 2006; Chardot et al., 2007), whereas chromium dynamics in soils was poorly investigated (Gasser and Dahlgren, 1994; Becquer et al., 2003). Cr is commonly present in ultramafic soils either as Cr(III) and Cr(VI); Cr(III) is a micronutrient, whereas Cr(VI) is highly toxic even at low concentration and generally more mobile (Fendorf, 1995; Pawlisz et al., 1996; Shanker et al., 2005). Since Cr(III) and Cr(VI) have distinct chemical properties and ecotoxicological effects, the oxidation state of Cr in soils is an important indicator of potential toxicity and mobility.

Despite high Cr concentrations in ultramafic rocks (634 to 125,000 mg kg^{-1}, Shanker et al., 2005), Cr availability is generally low since soil Cr-bearing minerals are very slowly

weathered (Fendorf, 1995; Oze et al., 2004). Nevertheless at Niquelândia, soils which present high levels of available Cr(VI) have been found by Garnier et al. (2006, 2009a). Smerthurst (2000) concluded that chemical composition of soil solutions directly reflects the balance between the soil solid phase and plants, by constituting the interface processes such as root absorption, soil chemical reactions and solutes redistribution occur. Therefore, the soils solutions compositions and more particularly the metals speciation will provide essential information on metals availability and mobility, and may have wider implications on the knowledge of the ultramafic soils fertility and of metals potential toxicity and transfers to groundwater.

The soils of Niquelândia are suitable to explore the Cr(VI) dynamic in soil solutions. Furthermore, in Mexico, Robles-Camacho and Armineta (2000) have detected a Cr(VI) groundwater contamination and suggested that it resulting from natural Cr leaching from soils. Thus, metal mobility and transfers from soil need to be more studied in this kind of ecosystem to evaluate their impacts. In order to assess to the impact on surrounding ecosystem the water leaving the ultramafic complex has been also sampled in the stream.

The *in situ* metals concentrations in ultramafc soils remain poorly documented. Long-term assessment of the water-soil-plant system equilibrium is rarely taken into account in soils studies, and only few studies deal with trace element mobility in such environments (Gordon and Lipman, 1926; Anderson et al., 1973; Proctor et al., 1981; Gasser and Dahlgren., 1994). Among these studies, soils solutions obtained from serpentinic soils by centrifugation contained <0.5 Cr, < 56 Ni and < 7500 µmol L^{-1} Mg (Anderson et al., 1973; Proctor and Johnston, 1981). As far as chromium toxicity is concerned, it depends on different parameters as redox status (Cr(III) or Cr(VI)) and also the strength of its complexation with natural colloids (Gasser and Dahlgren, 1994). As a matter of fact, beside of suspected colloid-facilitated transport of contaminants, the complexation of Cr with particles may reduce its availability.

The aim of this paper is to explore the composition of the ultramafic soil solution and more particularly the Cr concentration and its speciation in order to evaluate the metal mobility and impact on soil and on surrounded ecosystems. Thus, the present paper carries the *in situ* soils solutions under natural vegetation and surfaces water of the catchments area. The potential toxicity and impact of metals will be discussed from the compositions of both soil and surface waters.

Material and methods

The study area is located on the ultramafic complex of Niquelândia, Goiàs, Brazil (S14°18'-E48°23). The regional climate is tropical, with an annual average temperature of 20°C and rainfall of 1500 mm. Two seasons are recorded: a wet and hot season from November to April and a dry season from May to October. The vegetation dominated by herbaceous plants and bush is close to the "Cerrados limpo" which occur in this part of Brazil. On the

complex, a strong endemism seems to occur since some Ni, Ca and Mg hyperaccumulator plants have been found on this complex (Reeves et al., 2007).

The studied soils come from a toposequence previously described by Garnier et al. (2006, 2009b), consisting of a hilly landscape controlled by a level of silcrust and an eroded backslope and a footslope made by the debris stripped from the whole landscape. Two soils, called NIQ II and NIQ III, have been selected on the footslope of the toposequence, on the basis of their high chromium Cr(VI) lability, with a larger amount inside the horizon NIQ II-4 (50-90 cm) (Garnier et al., 2006, 2009a). Both are deep Ferralsols, mineralogically dominated by iron oxides (goethite and hematite) and quartz (Garnier et al., 2009b). Soils are particularly rich in Fe with more than 400 g kg^{-1} and in chromium (5,600 – 9,300 mg kg^{-1}) (Tab. 1). The C content ranges between 20 and 22 g kg^{-1} in the surface horizons and rapidly decreases with depth (Tab. 1).

The chemical composition of the sampled solution appears strongly dependent on the sampling methods (Dahlgren, 1993). Various methods exist to collect *in situ* soil solutions: zero-tension lysimeter, tension plate lysimeter, porous cup lysimeter. All these methods display various limitations, because of strong interferences between elements and sampling material. For instance, the element concentrations may vary substantially according to the extraction procedures (Dahlgren, 1993), some trace metals such as Cu may be retained on suction cups (McGuire et al., 1992; Wenzel and Wieshammer, 1995, Andersen et al., 2002, Rais et al., 2006). For Cr, suction cups are only suitable for the determination of Cr(VI) as Cr(III) sorption occurs on ceramic (Becquer et al., 2003).

Soil water samples were collected under natural vegetation in plots located in the two soils, using porous ceramic cups samplers (Soil Moisture, Catalog N° 653X02B1M3). Cr sorption on the sampler was evaluated by Becquer et al. (2003). The sorption of Cr(III) was practically total showing that the ceramic cups were unsuitable to monitor the Cr(III) concentration in the soil solutions. On the other hand, the Cr(VI) sorption on the ceramic was practically nil. After cleaning with 1.10^{-3} M HCl and washing four times the ceramics with ultra pure water, the samplers were inserted into soil, at 20, 70 and 150 centimeters for the soil NIQ II and 20 and 150 centimeters for NIQ III, with six replicates per depth. Soil solution samples were taken approximately every 2 weeks from December 2006 to June 2007, i.e. until no more water was extractable, and once again in February 2008. After determining the pH, the soil solutions were filtered using cellulose membranes (0.2µm) and separated in two aliquot, an aliquot being acidified with pure HNO_3^- for the cation analysis. Both were stored in the fridge before analysis by ICP-AES. The Cr(III) being know to be immobile or sorbed onto the ceramic cups, the Cr in soil solution was expected to be hexavalent. Nevertheless, the Cr valence was verified by 1.5 diphenyl-carbazyde (DPC) (Barlett and James, 1996).

Nitrate, chloride and sulfate were analysed by ionic chromatography (DIONEX ICS1000, AS14 column).

The dissolved organic carbon (DOC) concentrations were determined using a TOC-Vcsh SHIMADZU analyser, calibrated using potassium hydrogenophtalate (Fisher Scientific,Analytical Reagent grade) with an accuracy of 0.01 mmolC.L^{-1}.

Knowing the importance of colloids phases in the transport of metals as Cr and Ni in this kind of environment (Gasser and Dahlgren, 1994; Gasser et al., 1994), some size fractionations have been performed on solutions using frontal cascade filtration technique. In the field, the soil solutions of February 2008 were filtered successively through decreasing pore sizes membrane at the cut-off of 0.22, 0.025 µm and10 kDa leading to the 3 fractions analysed. The first filtration has been performed in standard conditions, whereas the ultrafiltration has been performed with a polypropylene filter holder under nitrogen pressure (1 bar).

In addition to the soil solution, the stream which drain the catchment's studied, has been sampled at the spring and close to the ultramafic complex limit (outlet) (Fig. 1). The infiltration of rain was very efficient and rapid, nevertheless runoff has been observed time to time. Runoff solutions have been sampled on the footslope, uphill the soil NIQ II, inside small streams during strong rainy events. These solutions may result from water saturation of the thin soils located on the backslope (Fig. 1). The metals contents of those surfaces waters allow evaluating the metals transfers inside the ultramafic toposequence and to surrounding ecosystems. The ultrafiltration protocol has been also performed on those water samples in order to assess the metals transport on colloids. Finally the rain water has been sampled and analyzed two times (29/01/2007 and 14/03/2007).

Pearson correlation matrix was calculated for all soil solutions at 20, 70 and 150 cm with statvew Software (with a Fisher test).

Result:

The rainy season was almost over at the end of February 2007, after only small rainy events have been observed. The collect of soils solutions was possible until April at 20 cm and June for deeper samplers. It has to be noted that rain water is so diluted that ion content is below the limit of detection.

Chemistry of soil solutions

The pH of the soil solutions were slightly acid, ranging from 5.70 to 6.05, and increased with depth for both soil (Tab. 2). A deep, the pH remained constant near pH 6.0 all over the sampling period (Fig.2). On the surface sample, it was lower (pH 5.6 – 5.7) at the beginning pf the rainy season (Dec. 2006 – Jan. 2007) and increase slightly after.

Major elements

Si was the most abundant element, the mean concentrations ranging from 39.6 to 57.9 µmol L^{-1} (Tab. 2). In NIQ II, the concentrations of Si decreased with depth, whereas the content was homogeneous in the soil NIQ III. The concentrations of the soils solutions remained constant during the sampling period except a brutal decreased at the end of February 2007 (Fig. 3).

Si and Ca are well correlated at 20 and 150 cm (respectively, r=0.388 and r= 0.347, p<1%).

Cation concentrations were allways low. The mean Ca concentrations ranged from 10.1 to 18.5 µmol L^{-1} for NIQ II and from 9.5 to 20.1 µmol L^{-1} for NIQ III (Tab. 2), and decreased strongly with depth. At 70 and 150 cm deep, the Ca means concentrations decreased slowly from December to May 2007 and slightly increased after (Fig. 3).

Mg mean content of soil solutions was higher than those of Ca at 20 cm for both soils (28.1 and 22.1 µmol L^{-1}, for NIQ II and NIQ III respectively), and decreased by two with depth (Tab. 2). Ca and Mg are well correlated at 20 and 150 cm (respectively, r=0.720 and r= 0.595, p<1%). The Ca:Mg ratio was around 0.65 in NIQ II-20 cm and increased to 1 in the deeper part of the profile. In NIQ III, Ca:Mg ratio was around 0.88 at 20 cm and increased to 1.32 deeper.

The mean Na concentration in the soil solutions was low, ranging from 3.0 to 4.7 µmol L^{-1} at 20 cm, 6.1µmol L^{-1} at 70 cm, and from 5.3 to 7.6 µmol L^{-1} at 150 cm (Tab. 2).

Metals

Only Cr and Ni have significant concentrations. The concentrations of other metals (Fe, Al, and Mn) were under the detection limits for all the solutions.

The mean Ni concentrations in the soil solutions varied from 0.5 to 1.5 µmol L^{-1} (Tab. 2). The variability with location and also with time was large, particularly in the soil NIQ III. The Ni concentration decreased rapidly with depth for NIQ II, whereas in NIQ III, it increased slightly. The values in NIQ II-70 or 150 cm were frequently below the detection limit. In NIQ III, the Ni content is always particularly high in one ceramic cup at 20 and one at 150 cm compared to others, pointing out a significant vertical variability.

Total Cr concentrations in soil solutions were high, ranging from the detection limit to 3.9 µmol L^{-1} (Tab.1). Inside the NIQ II profile, the mean Cr contents tend to increase with depth from 0.9 to 1.2 µmol L^{-1} with a larger mean content at 70 cm (1.7 µmol L^{-1}). Inside the profile NIQ III, the Cr content remained homogeneous with depth around 1.0 µmol L^{-1} (Tab. 2).

Cr concentrations for all the ceramics cups show the same evolution with 2 trends, i.e. an important short–term decrease from December 2006 to January 2007 followed by a long-term increase from January to June 2007 (Fig.3).

Chromium in soils solutions and surfaces water was found to be entirely in the hexavalent form since the total concentrations (Cr(III)+Cr(VI)) determined by ICP-AES and hexavalent chromium determined by DPC were statistically equivalent within the limits of analytical error.

Anions

The dominant inorganic anion was NO_3^- in topsoil solutions and decrease with depth (Tab. 2). SO_4^{2-} and Cl^- were also present at all depth.

DOC

The mean content of DOC in soil solution was quite homogeneous in all soils, ranging from 7.4 ± 4.1 and 11.6 ± 2.0.

Chemistry of surfaces waters

The pH of the spring was neutral (7.25) and increased to the outlet (8.00).

Mg and Si mean concentrations of the stream were particularly larger than in the soil solutions and increased from the spring to the outlet, from 254 to 383 and 275 to 308 µmol L^{-1}, respectively (Tab.2). Ca, Na and Ni mean concentrations of the spring and the outlet were equivalent of the soils ones, whereas Cr content of the spring and the outlet was lower than the soils ones with respectively 0.5 and 0.4 µmol L^{-1}. The stream is free of Fe and Al, but the concentration of Mn was significant, with a mean around 0.3 µmol L^{-1} (Tab.2).

The mean concentrations in the runoff filtered solutions were low in regard to soil solutions or stream waters, except for Cr and Mn (Tab. 2). Si mean was low, 12.3 ± 3.1 µmol L^{-1}. The filtered solution are are all free of Fe and Al, whereas Cr and Ni concentrations averaged 0.8 and 0.2 µmol L^{-1} respectively (Tab. 2). The Mn content averaged 1.6 µmol L^{-1}, far over the stream waters (0.3µmol L^{-1}) or the soil solutions (always below the detection limit).

The size fractionations have been performed on all the solutions sampled in February 2008. Cr, Ni and Si, concentrations of all soil and stream solutions filtrered at 0.2, 0.025 µm and 10 kDa were equivalent (Fig. 4). The higher Ca and Mg concentrations in some solutions filtrated at 10 kDa may result in leaching of Ca and Mg from the filter. The Fe and Al concentrations were always below the detection limits for all the size fractions.

The runoff solution was rich in solid particles since the majority of elements are associated to fraction >0.2 µm. The unfiltered runoff solutions were particularly rich in metals as Fe, Al, Cr, Ni and Mn (Fig. 4). Fe and Al were always below the detection limit concentration after filtration at 0.2 µm, and remain undetectable for the fractions 0.025 µm and 10 kDa (Fig. 4). For the other metals (Cr, Ni, Mn) and Si the concentrations decreased drastically after the filtration at 0.2 µm, but for all the smaller size fractions, the concentrations remained equivalent within the limits of analytical error, around 1.0 ± 0.06, 0.2 ± 0.03, 1.8 ± 0.13 and 18.5 ± 0.7 µmol L^{-1}, respectively (Fig. 4).

Discussion

Soil solutions

The dataset of chemical composition of soil solutions according to location (vertical and horizontal profiles) and time evolution can help in identifying the main processes controlling the lability and mobility of metals in soils. Indeed, the composition of soil solutions is the result from different processes including elements input by rainfall, water-minerals interactions (dissolution of soil minerals and exchange processes), biological reactions (biodegradation of litter and soil organic matter), uptake by roots and microbes, and leaching to depth. Ferralsols are strongly leached and as a consequence such soils are poor in the most mobile elements like Na, Ca, and enriched in less mobile elements like Fe, Mn or Cr. In agreement with thus feature, the soil solutions sampled in the ultramafic Ferralsols were poorly mineralized. The solutions were more mineralized inside the topsoil and the soil solution chemistry was dominated by Mg, Ca, Si, NO_3^- and in a lower extent by Ni and Cr. The content in Ca, Na, NO_3^- and Cl^- were in the same range that value measured by Lilienfein et al. (2000) in soil solutions of Brazilian oxisols, whereas the Mg content was slightly higher in Niquelândia soil solutions.

The chemical composition of soil solutions presented a large variability with time and location at the same depth. This variability may result from short term variation (T°, biological activity, water content) and also from the fact that ceramic cups were located in areas with probably different root density.

The pH of soils solutions were in the range of values reported in others serpentine soils solutions (Gasser and Dahlgren, 1994; Oze et al., 2004). Magnesium and calcium were significant cations in the soil solutions and their concentrations were also of the same range than those reported in other studies dealing with ultramafic soils (Anderson et al., 1973; Proctor and Johnston, 1981, Gasser and Dahlgren, 1994).

The higher concentrations of Ca and Mg in the solutions sampled in surface horizons compared to deeper ones underlined the nutrient cycling localized at the surface, in relation to plant development (Lucas et al., 1993, 1996). The correlation existing between those two

elements at 20 and 150 cm is in agreement with their mobility. The low Ca:Mg ratio measured in soil solutions, as well as total and extractable Ca:Mg measured in the soil matrix (data not shown), were extremely low (0.65 to 1.32). This mineral imbalance is considered to be a limiting factor of fertility in ultramafic soils and more generally in serpentinic soils (Proctor, 1970; Proctor and Nagy, 1992). In a vegetation survey of the Brazilian ultramafic massifs, Reeves et al. (2007) have shown that leaves from plants growing on ultramafic soils have a low Ca:Mg ratio, ranging from 0.26 to 2.26. As plant roots uptake elements in soil solution, one can observe plant can concentrate Ca compared to Mg and inversely since Ca- and also Mg- hyperaccumulating plants were present (Reeves et al., 2007).

Si concentrations were quite high in soil solutions and in acidic solutions, aqueous Si species were dominated by neutral species, mainly $H_4SiO_4°$. Except the solution of the 23 February 2007 sampled after a significant rainy event and consequently diluted, Si concentrations in soil solutions were similar in almost all locations and remain constant along all vertical profile during both rainy and dry seasons. Thus, the Si buffer capacities of those soils were large and slightly affected by physico-chemical and biological processes. Furthermore in agreement with the last feature, the high Si content in soil solutions and the presence of quartz suggest that water-mineral interaction contribute to the Si supply in the solutions. Finally, the decrease of the Si content with the depth in NIQ II is in agreement with the precipitation of quartz or amorphous silica expected by Garnier et al. (2009b).

Ni and Cr toxicity is involved in the low fertility of ultramafic soils and known for a long time (Whittaker et al., 1954; Soane and Saunder, 1959). The lack of correlation between content of Cr and Ni in soils solutions suggests that their dynamics were distinct. The mean Ni concentrations in the soil solutions were of the same order than the values reported in other studies dealing with ultramafic soils (Anderson et al., 1973; Proctor and Johnston, 1981, Gasser and Dahlgren, 1994) or higher (Becquer et al., unpublished data). The Ni concentrations were higher in the surface than in the deeper horizons in the soil NIQ II. As the topsoils are richer in organic matter, it suggests that Ni was mainly associated with soil organic matter or litter biodegradation. As the matter of fact, it is in agreement with the solid Ni speciation in those soils which shown that between 5 and 10 % of the total Ni was associated with organic matter (data not shown), and Ni-hyperaccumulating plants were present in this area that contribute to Ni addition to soil by litter fall. Inside NIQ III, some parts of the profile composed by weathered Ni-smectite, more known as garnierite, can explain the strong variability on the Ni lability with location. The instability of this mineral in the upper part of the profile may increase locally the Ni lability. This location variability may partly explain the very large standard deviation observed in Ni concentrations of Ni-hyperaccumalting plants (Reeves et al., 2007).

The Cr concentrations in the soil solutions sampled at Niquelândia were in the same ranges than the values reported for uncropped ultramafic soils (Anderson et al., 1973; Proctor and Johnston, 1981; Becquer et al., 2003). The speciation performed on those solutions revealed that Cr was under the hexavalent toxic form. According to the Cr Eh-pH diagram and the pH

range of soils, $HCrO_4^-$ represents 70 to 95% and CrO_4^{2-} 5 to 30% of the stable forms of Cr(VI) which can be present (Kotas and Stasicka, 2000). These *in situ* results confirm the high Cr(VI) lability of those soils measured by isotopic exchange kinetics and also with the KH_2PO_4-extractable Cr (Garnier et al., 2006 and 2009a). Furthermore, it has to be noted that the vertical repartition of the Cr concentrations inside the profile NIQ II underlines the Cr(VI) lability repartition assessed in laboratory (Garnier et al., 2009a). The totality of Cr in soil solution was found to be not associated with Fe-colloids and more generally to the fraction >10kDa, which differs from the results of Gasser et al. (1994) who found that Cr was mainly (65-75%) colloidal. This difference may be related to sampling method, to soil mineralogy and weathering intensity. However, for Cr, the variation of the concentration in the different fractions was limited in both soil and surfaces solutions. Therefore, Cr appeared very few associated with 0.2 µm – 10 kDa Fe or Si colloids and thus seems present under free form in soil and surfaces solutions.

Inside soil solutions, the Cr concentration increased with depth. The Cr concentration evolution during the rainy season, characterized by a brutal short-term decrease follow by a long-term increase for all the soils solutions of NIQ II and NIQ III, seems not related to the soils biological activity and suggest a dilution effect (Fig.3). Moreover, the processes involved to content the solution in Cr may different, since Cr in solution may result from desorption from Fe-oxides (Garnier et al., 2009a) whereas Si, Ni and nutrients result from minerals weathering and/or release due to organic matter degradation. Thus, anionic exchange may play a significant role in Cr(VI) realizing processes by anionic exchange and the anionic content of soil solution suggest that NO_3^- or SO_4^{2-} or Cl^- could influence Cr(VI) desorption.

However, despite the Cr content variation with time, in both soils, Cr content of the soil deep part (70 and 150 cm) remains significant during the whole period suggesting that the soil's Anionic Exchange Capacity still acts as Cr(VI) buffer. It is in agreement with the high buffer capacity in Cr(VI) assessed by IEK (Garnier et al., 2009a).

The Cr concentrations obtained for the soil solution was always under the toxic form and higher than the recommendation for irrigation water (0.15 µmol L^{-1}) or freshwater life (0.02 µmol L^{-1}) in Cr(VI) (Pawlisz et al., 1996). These results suggest that the ecosystem has acquired a tolerance capacity against Cr(VI) since its concentration and speciation in soil solutions are potentially toxic.

Surface waters

The pH of the spring (7.25) was higher than those of soil solutions (6.05); it likely results from the hydrolysis of basic weatherable minerals present in the deeper part of the profiles, where Ni-bearing clay and weatherable primary minerals occur significantly. For many ultramafic soils, the pH values have been observed to increase with depth towards the protolith (Rabenhorst et al., 1982; Gough et al., 1989; Gasser and Dahlgren, 1994). The

larger Mg and Si content in the stream than soils solutions underlines the weathering of primary minerals and/or smectites, concentrated in the saprolite.

The presence of Cr(VI) in both soil solutions and surface waters prove its mobility at the catchment's scale. The Cr concentration of the stream being lower than in soils solutions, it implies that dilution, sorption or reduction processes occur between the two soils and the spring, such in the deeper part of the soil profiles.

The runoff solutions can be cut-off in two fractions, respectively superior and inferior at 0.2 µm. Indeed, the runoff solutions contain a particulate fraction >0.2 µm, mainly composed by Fe-colloids substituted by Al, Cr and Ni. Thus particulate metals transfers occur and underline important "colluvial" transport from the hill to the footslope (Garnier et al., 2009b). It can be noted that particles >0.2 µm remain dispersed in water for several months. Consequently, despite the higher size than the usual cut-off considered for colloids (McCarthy and Zachara, 1989), this fraction behave as a colloidal fraction.

However, Cr concentrations of the fraction <0.2 µm in the runoff solution were significant and not altered by ultrafiltration (0.025µm and 10 kDa). The Cr concentrations were equivalent to that of NIQ II-20 cm soil solutions one, suggesting that runoff solution can be a significant source of Cr for soils on the footslope as "free ion" or very fine colloïdes <10 kDa. Moreover, the runoff solutions were the only one containing Mn in both fractions <0.2 µm and <10 kDa. The Mn is known to be the only Cr(III) natural oxidizer in soils (Eary and Rai, 1987; Manceau and Charlet, 1992; Fendorf and Zasoski, 1992; Oze et al., 2007), thus it may play a significant role in the Cr dynamic. This oxidation has only been assessed in laboratory (Eary and Rai, 1987; Manceau and Charlet, 1992; Fendorf and Zasoski, 1992; Oze et al., 2007), and that the Cr(III) lability in Ferrasols of Niquelândia was low (Garnier et al., 2009a). The Cr being already under the Cr(VI) form, the oxidation of the Cr seems to occurred uphill of the soil NIQ II. The hydrolysis of the primary minerals, occurring close to surface into thin soils in the backslope (Garnier et al., 2009b), may supplied more Mn and Cr(III) available than chromites and oxides substituted by Cr(III) occurring in Ferrasols like NIQ II and NIQ III. Hence, it can be hypothesized that the Cr(III) oxidation by Mn oxides occurred more likely inside the backslope soils (Fig. 1). The presence of both Mn and Cr(VI) inside the runoff solution give consistent to this hypothesis. In other words, the high Cr(VI) lability of those footslope soils, i.e. NIQ II and NIQ III, could result from the high sorption capacity of rich Fe-oxides horizons and not the *in situ* oxidative capacity of Cr(III).

Conclusion

The imbalance between Ca and Mg and the presence of metals as Ni and Cr in soils solutions were consequent. These results give power to hypotheses (Proctor, 2003) explaining the low fertility of those soils and the presence of specific ecosystems by these chemical particularities. The high level of metals and their speciation could also limit the biological activities in those soils; coupled to other factor as Mg excess, it may control the biodiversity selectivity occurring on the ultramafic crops.

The concentrations of Cr and Ni in soil solutions exceeded the water quality criteria for the protection of biota (L'Huillier, 1996; Pawlisz et al., 1996; Shanker et al., 2005). Knowing the speciation of Cr occurring in soil solutions and that both Cr(VI) and Ni seems occur as dissolved ions, the metals lability and mobility demonstrated in these study is potentially toxic to plants and micro organisms, and therefore able to affect the soil functioning.

In NIQ II, Ni seems control by biological activity, whereas the NIQ III local composition seems control it availability. The high time and location variability suggest that local composition as the presence of organic matter and/or weathered garnierite, and physical chemistry conditions control the lability in Ni of these soils.

Cr(VI) in soil solution was more labile in rich Fe-oxides horizons, i.e. deeper part of NIQ II and NIQ III, and therefore may be released by iron oxides. The large mean Cr content measured during this study is in agreement with availability of Cr measured by IEK in the soil NIQ II and NIQ III (Garnier et al., 2009a). Moreover, the location and time repartitions of the Cr content reflect the lability repartition and the buffer capacity in Cr(VI) assessed by IEK (Garnier et al., 2009a). This lability and its dissolved form suggest that chromate was available in those soils.

It is very likely that runoff takes place from the hill and contributes significantly to the translocation of metals to the soils on the footslope. The presence of Mn and Cr(VI) suggests that oxidation of Cr(III) by MnO_2, which is known to be the only natural oxidizer of Cr(III) (Eary and Rai, 1987; Manceau and Charlet, 1992; Fendorf and Zasoski, 1992; Oze et al., 2007), take place uphill from the soil NIQ II. Furthermore, since a significant part of the Cr as Cr(VI) and Ni were not associated with colloids in stream and runoff solutions, an export of toxic metals outside of the ultramafic complex has been pointed out, and consequently an impact to surrounding ecosystem is suspected.

Acknowledgments

This work was supported by EGID by a grant awarded to J. Garnier by the French Ministry of Foreign and European Affairs (EGID) National Education and Research and by the CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brazil) under contract N° 475124/2006-5.
The authors wish thanks the Votorantim Metais and more particularly the staff of the mine of Niquelândia. The authors wish to thank M.I. Lopes de Oliveira, S. Raous, D. Néia Eberhardt and Dr N.P. Benito for assistances during soil solutions sampling, the IRD and Embrapa of Brasilia for technical supports. The authors wish to thank C. Garnier and the University of Toulon for the DOC measurement.

References

Andersen, M.K.; Raulund-Rasmussen, K.; Strobel, B.W.; Hansen, H.C.B.; 2002. Adsorption of cadnium, copper,nickel, and zinc to poly(tetrafluorethylene)porous soil sampler. *J. Environ. Qual.*, 31, 168-175.

Anderson, A.J.; Meyer D.R.; Mayer F.K.; 1973. heavy metal toxicities: levels of nickel, cobalt, and chromium in the soil and plants associated with visual symptoms and variation in growth of an oat crop. *Aust. J. Agric. Res.*, 24, 557-571.

Bartlett, J.R.; James, B.R.; 1996. Chromium. In: Methods of Soil Analysis part. 3 Chemical Methods. *Soil Sci. Soc. of Amer. Series*, 25, 683-701.

Becquer, T.; Quantin, C.; Sicot, M.; Boudot, J. P.; 2003. Chromium availability in ultramafic soils from New-Caledonia. *Sci. Total Environ.*, 301, 251-261.

Becquer, T.; Quantin, C.; Rotte-Capet, S.; Ghanbaja, J.; Mustin, C.; Herbillon, A.; 2006. Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *Eur. J. of Soil Sci.e, 57*, 200-213.

Brooks, R.R.; 1987. Serpentine and its vegetation: a multidisciplinary approach. *Diocorides Press, Portland, OR.* 454 p.

Chardot, V.; Echevaria, G.; Gury, M.; Massoura, S. and Morel, J.L.; 2007. Nickel bioavailability in an ultramafic toposequence in the Vosges Moutain (France). *Plant and soil*, 293, 1-2, 7-21.

Charlet, L.; Manceau, A.; 1992. X-ray absoprtion spectroscopy study of the sorption of Cr(III) at the oxide water interface 2. Adsorption, coprécipitation, and surface precipitation on hydrous ferric-oxide. *Journal of Colloid and interface science*, 148, 43-458.

Dahlgren, R.A.; 1993. Comparison of soil solution extraction procedures – effect on solute chemistry. *Communications in soil science and plant analysis*, 24, 15-16, 1783-1794

Eary, L.E; and Rai, D. 1987. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environ. Sc. & Tech.*, 21, 1187-1193.

Fendorf, S.E.; Zasoski, R.J.; 1992. Chromium oxidation by MnO_2. 1. Characterization. *Environ. Sc. & Tech.*, 26, 79-85.

Fendorf, S.E.; 1995. Surface reactions of chromium in soils and water. *Geoderma*, 67, 55-71.

Garnier, J.; Quantin, C.; Martins, E.S.; Becquer T.; 2006. Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelandia, Brazil. *J. of Geochem. Explor.*, 88, 206-209.

Garnier, J.; Quantin, C.; Echevarria, G.; Becquer, T.; 2009a. Assessment of chromate availability in tropical ultramafic soils using isotopic exchange kinetics, *J. of Soils and Sediments*.

Garnier, J.; Quantin, C.; Guimarães E., Becquer T., 2009b._Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelândia, Brazil, *Geoderma*.

Gasser, U.G.; Dahlgren, R.A.; 1994. Solid-phase speciation and surface association of metals in serpentinitic soils. *Soil Sci.*, 158, 409-420.

Gasser, U.G.; Juchler, S.J.; Sticher, H.; 1994. Chemistry and speciation of soil water from serpentinitic soils – importance of colloids in the transport of Cr, Fe, Mg, and Ni. *Soil Sci.*, 158, 5, 314-322.

Gordon, A.; Lipman, C.B.; 1926. Why are serpentine and other magnesium soils infertile? *Soil Sci*. 22, 291-302.

Gough, L.P.; Meadows, G.R.; Jackson, L.L. and Dudka, S. 1989. Biogeochemistry of highly serpentinized, chromite-rich ultramafic area, Tehama County, California. *U.S. geological survey bulletin*, 1901, 1-24.

Kotas, J.; Stasicka, Z.; 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Poll*., 107, 263-283.

Kruckeberg, A.R.; 1954. The ecology of serpentine soils: A symposium. III. Plants species in relation to serpentine soils. *Ecology*, 35, 267-274.

L'Huillier, L.; Edighoffer, S.; 1996. Extractability of nickel an dits concentrations in cultivated plants in Ni rich ultramafic soils of New Caledonia. *Plant Soil*, 186, 255-264.

Lilienfein, J.; Wilcke, W.; do Carmo Lima, S.; Vilela, L.; Thomas, R.; Zech, W.; 2000. Nutrient concentrations in soil solution of some Brazilian oxisols under conventional and no-tillage systems in the early part of the rainy season. *Aust. J. Soil. Res*., 38, 851-866.

Lucas, Y.; Luizao, F.J.; Chauvel, A.; Rouiller, J.; Nahon, D.; 1993. The relation between biological-activity of the rain-forest and mineral-composition of soils. *Science*, 260, 5107, 521-523.

Lucas, Y.; Nahon, D.; Cornu, S.; Eyrolle, F.; 1996. Soil genesis and dynamics in equatorial areas. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 322, 1, 1-16.

McCarthy, J.F.; Zachara, J.M.; 1989. Subsurface transport of contaminants. *Env. Sci. Tech*., 23, 496-502.

McGuire, P.E.; Lowery, B.; Helmke, P.A; 1992. Potential sampling error-Trace metal adsorption on vacuum porous cup samplers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 74-82.

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

Oze, C.; Fendorf, S.; Bird, D. K.; Coleman, R. G.; 2004. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan complex of California. *Amer. J. Sci*., 304, 67-101.

Oze, C.; Bird, D.K.; Fendorf, S. 2007. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soi land groundwater. *P. Natl. Acad. Sci.*, 104, 15, 6544-6549.

Pawlisz, A.V.; Kent, R.A.; Schneider, U.A.; Jefferson, C.; 1996. Canadian water quality guidelines fro chromium. Envon. *Toxicol. Water Qual*. 12, 185-193.

Perrier, N; Ambrosi, J.P.; Colin, F, Gilkes R.J., 2006. Biogeochemistry of a regolith: The New Caledonian Koniambo ultramafic massif. *J. of Geochem. Explor.*, 1-3, 54-58

Proctor, J.; 1970. Magnesium as a toxic element. *Nature*, 227, 5259, 742-743.

Proctor, J.; Johnston, W.R. 1981. Growth of serpentine and non-serpentine races of Festuca-rubra in solutions simulating the chemical conditions in a toxic serpentine soil. *J. of Ecology*, 69, 3, 855-869.

Proctor, J.; Nagy, L.; 1992. Ultramafic rocks and their vegetation: An overview. *In Baker, A.J.M., ProctorJ., and Reeves R.D., eds., The vegetation of ultramafic (serpentine) soils: Andover, MA, Intercept,* 469-494.

Proctor, J.; 2003. Vegetation and soil plant chemistry on ultramafic rock in the tropical Far East. *Persp. in Plant Ecol. Evol., and Syst*., 6/1,2, 105-124.

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

Rabenhorst, M.C.; Foss, J.E.; Fannings, D.S.; 1982. Genesis of Maryland soils formed from Serpentinite. *Soil Sci. Soc. of American J.*, 46, 3, 607-616.

Rais, D.; Nowack, B.; Schulin, R.; Luster, J.; 2006. Sorption of trace metal by standard and micro suction cups in the absence and the presence of dissolved organic carbon. *J. Environ. Qual.*, 35, 50-60.

Reeves, R.D.; Baker, A.J.M.; Becquer, T.; Echevarria, G. and Miranda, Z.J.G. 2007. The Flora and Biogeochemistry of the Ultramafic Soils of Goiás State, Brazil. *Plant and Soil*, 293 1-2, 107-119.

Robles-Camacho, J.; Armienta, M.A.; 2000. Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, México. *J. of Geochem. Explor.*, 68, 167-181.

Soane, BD; Saunder, D.H.; 1959. Nickel and Chromium toxicity of serpentine soil in Southern Rhodesia. *Soil Sci.*, 88, 322-330.

Shanker, A. K.; Cervantes, C.; Loza Tavera, H.; Avudainayagam, S.; 2005. Chromium toxicity in plants. *Environ. Int.*, 31, 739-753.

Smethurst, P.J.; 2000. Soil solution and other soil analyses as indicators of nutrient supply: a review. *For. Ecol. Manage*., 138, 397-411.

Wenzel, W.W.; Wieshammer, G.; 1995. Suction cup materials and their potential to bias trace metal analyses of soil solutions: a review. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 59, 277-290.

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

Figure captions

- Figure 1 - Niquelândia toposéquence, localization of sampling.
- Figure 2 - Mean pH of the soils solutions from NIQ II-20, 70 and 150 and from NIQ III-20 and 150.
- Figure 3 - Si, Ca and Cr concentrations for all NIQ II-20, 70 and 150 ceramics cups (Si a, b and c; Ca d, e and f; Cr g, h and i), in µmol L^{-1} from December 2006 to June 2007; (●soils solution of February 2008).
- Figure 4 - Results from cascades filtrations on the soils solutions from NIQ II of the ceramics cups N° 13 (20 cm), 8 (70 cm) and 4 (150 cm) (a, b and c) and on the runoff water (d); (n.f no filtered).

	Depth	Particle size distribution			Org. C	Total elements						
		Clay	Silt	Sand		Fe	Al	Mg	Mn	Cr	Ni	Co
	cm	g.kg^{-1}			g.kg^{-1}	g.kg^{-1}				mg.kg^{-1}		
NIQ II-1	0-10	200	490	310	20.7	427	20.2	2.38	6.91	6,597	3,945	829
NIQ II-2	13-23	200	500	300	14.8	431	20.9	2.25	6.92	6,217	3,704	830
NIQ II-3	35-47	340	430	230	5.3	466	21.8	2.22	8.21	6,986	4,048	627
NIQ II-4	68-80	430	350	220	4.0	513	15.0	3.62	6.16	9,268	6,252	513
NIQ II-5	140-155	260	450	290	1.5	271	5.6	1.85	3.78	5,687	4,119	380
NIQ III-1	0-10	180	460	360	22.1	413	25.8	1.90	6.72	6,135	3,710	881
NIQ III-2	20-35	210	470	320	7.8	430	30.6	1.88	5.96	6,925	3,650	807
NIQ III-3	60-70	270	440	290	5.2	448	28.7	1.52	5.69	7,611	3,383	652
NIQ III-4	110-120	240	460	300	2.8	467	32.9	1.47	5.83	7,048	3,513	683
NIQ III-5	140-155	280	420	300	1.5	469	39.1	1.34	4.79	8,557	3,156	517

Table 1: Main physical and chemical characteristics of the soil horizons.

	depth cm	pH	Mg	Ca	Na	Si	Cr	Ni	Mn	Fe	Al	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	number of sample	DOC mg l^{-1}
			µmol l^{-1}													
Soil NIQ II	20	**5.7** ± 0.15	**28.1** ± 14.6	**18.5** ± 10	**4.7** ± 4.3	**58** ± 8.1	**0.9** ± 0.6	**1.2** ± 0.8	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**89.2** ± 58.1	**8.2** ± 5.6	**31.2** ± 25	40	**10.9** ± 0.3
		5.4 / 6.05	4.2 / 54.7	6.0 / 52	0.3 / 13.3	38.4 / 74.1	d.l. / 2.6	d.l. / 3.2	< d.l.	< d.l.	< d.l.	3.6 / 201	3.7 / 21	5.8 / 122		
	70	**6.00** ± 0.05	**9.8** ± 4.0	**10.1** ± 4.8	**6.1** ± 4.0	**52.5** ± 12.5	**1.7** ± 0.8	**0.15** ± 0.2	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**18.2** ± 17	**6.1** ± 3.1	**19.4** ± 35	56	**11.6** ± 2.0
		5.85 / 6.05	4.4 / 29.4	5.8 / 23.5	0.8 / 17	39.7 / 75.4	0.3 / 3.9	d.l. / 1.5	< d.l.	< d.l.	< d.l.	2.3 / 78	2.3 / 78	6.8 / 204		
	150	**6.00** ± 0.06	**9.8** ± 3.3	**9.7** ± 5.2	**7.6** ± 4.0	**39.6** ± 8.1	**1.2** ± 0.7	**0.15** ± 0.2	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**12.6** ± 4.7	**4.0** ± 2.5	**8.4** ± 4.2	70	**10.7** ± 3.0
		5.9 / 6.15	2.8 / 19.1	5.8 / 23.5	0.8 / 16.8	26.5 / 67.4	0.3 / 3.9	d.l. / 0.7	< d.l.	< d.l.	< d.l.	5.5 / 23	1.5 / 9.1	3.7 / 25		
Soil NIQ III	20	**5.85** ± 0.16	**22.6** ± 12.6	**20.1** ± 10.8	**3.0** ± 2.2	**56.4** ± 8.3	**1.1** ± 0.7	**0.5** ± 0.7	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**65.5** ± 0.7	**17.7** ± 8.2	**7.0** ± 2.6	36	**7.4**± 4.1
		5.6 / 6.1	5.6 / 47.1	4.6 / 41.6	d.l. / 7.5	39.6 / 71.5	0.3 / 2.9	d.l. / 2.6	< d.l.	< d.l.	< d.l.	2.0 /154	2.5 / 44	2.8 / 9.2		
	150	**6.05** ± 0.08	**7.2** ± 2.5	**9.5** ± 6.2	**5.3** ± 2.9	**54.2** ± 7.8	**1.0** ± 0.5	**0.8** ± 0.7	< d.l.	< d.l.	< d.l.	**16.3** ± 7.9	**11.8** ± 8.2	**4.2** ± 2.3	68	**11.2** ± 2.2
		5.85 / 6.2	3.6 / 18	1.5 / 49	0.4 / 13.1	36.4 / 69.6	0.3 / 2.2	d.l. / 2.8	< d.l.	< d.l.	< d.l.	8.5 / 33	5.0 / 31	1.7 / 6.7		
Surf. water	spring	**7.25** ± 0.12	**254** ± 35.8	**21** ± 8.8	**6.2** ± 2.3	**275** ± 45	**0.5** ± 0.3	**1.0** ± 0.6	**0.3** ± 0.5	< d.l.	< d.l.	**22.9** ± 33.5	**1.3** ± 2.2	**5.2** ± 3.0	8	**10.5** ± 0.9
		7.05 / 7.4	219 / 324	9.3 / 34.1	3.8 / 9.2	226 / 364	0.1 / 0.9	0.2 / 1.7	d.l. / 1.1	< d.l.	< d.l.	d.l. / 61.3	d.l. / 3.8	3.2 / 8.6		
	outlet	**8.00** ± 0.05	**383** ± 39	**21** ± 8.8	**8.5** ± 5.7	**308** ± 66	**0.4** ± 0.6	**0.7** ± 0.3	**0.3** ± 0.3	< d.l.	< d.l.	**6.7** ± 7.0	**2.4** ± 0.8	**4.4** ± 1.6	7	**8.4** ± 3.5
		7.9 / 8.2	344/442	11.3 / 38	3.8 / 16.6	242 / 446	0.1 / 1.7	0.4 / 1.1	d.l. / 0.9	< d.l.	< d.l.	2.5 / 15	1.8 / 3.2	2.7 / 5.8		
	runoff	-	**2.3** ± 2.1	**1.3** ± 0.5	-	**12.3** ± 3.1	**0.8** ± 0.4	**0.2** ± 0.1	**1.6** ± 0.2	< d.l.	< d.l.				3	**9.9** ± 2.6
		-	0.4 / 1.9	0.9 / 1.9	-	9.1 / 15.2	0.4 / 1.2	0.2 / 0.3	1.3 / 1.8	< d.l.	< d.l.					

Table 2: pH and Mg, Ca, Na, Si, Cr, Ni, Mn, Fe and Al mean concentration of the soils solutions from NIQ II and NIQ III and the surfaces water. (All the water were filtered at 0.2 µm; d.l. detection limit; X ± Y mean ± SD., min / max value minimum and maximum observed).

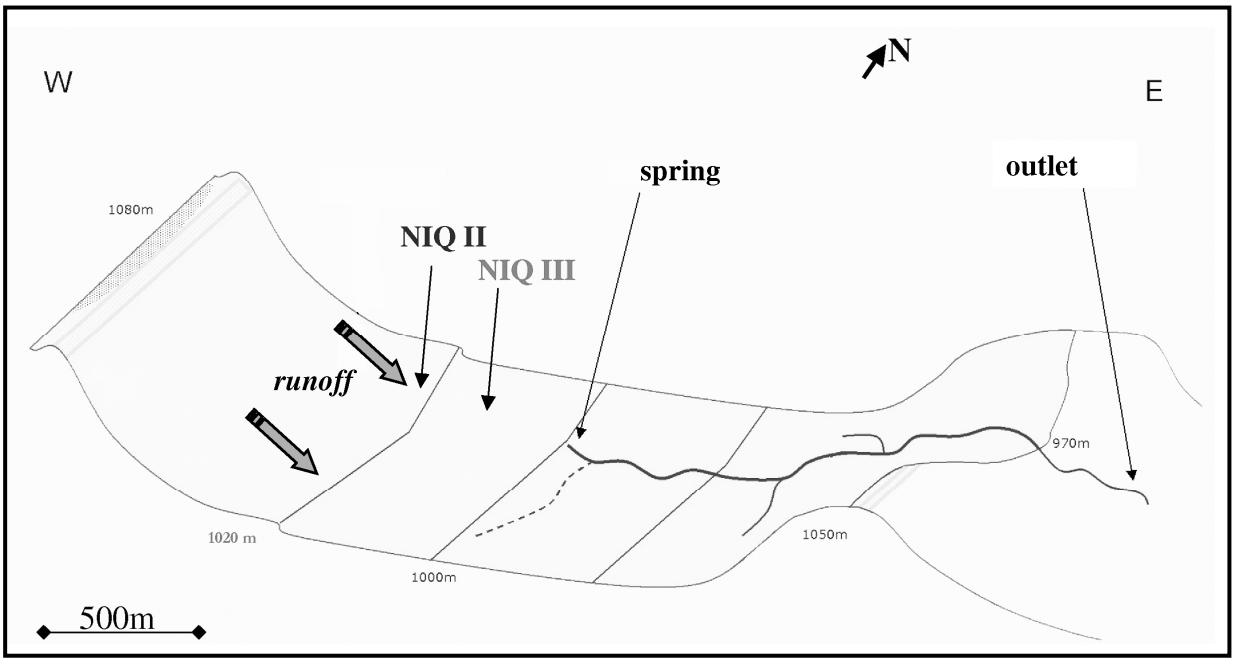

Figure 1 – Niquelândia toposéquence, localization of sampling.

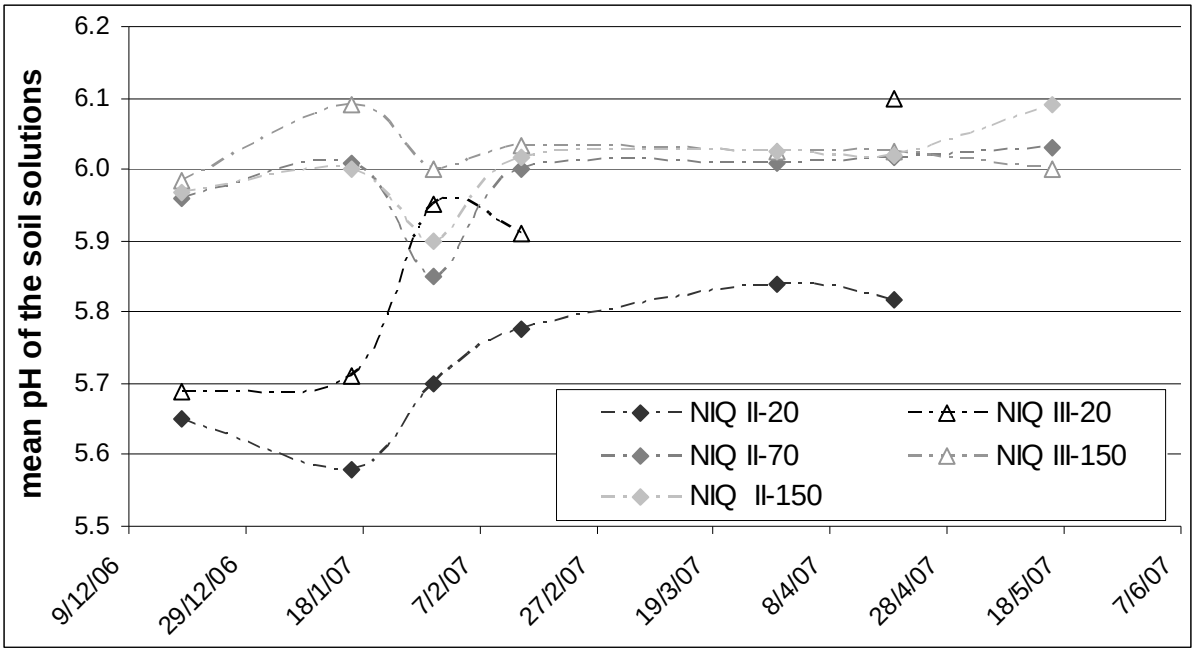

Figure 2 – Mean pH of the soils solutions from NIQ II-20, 70 and 150 and from NIQ III-20 and 150.

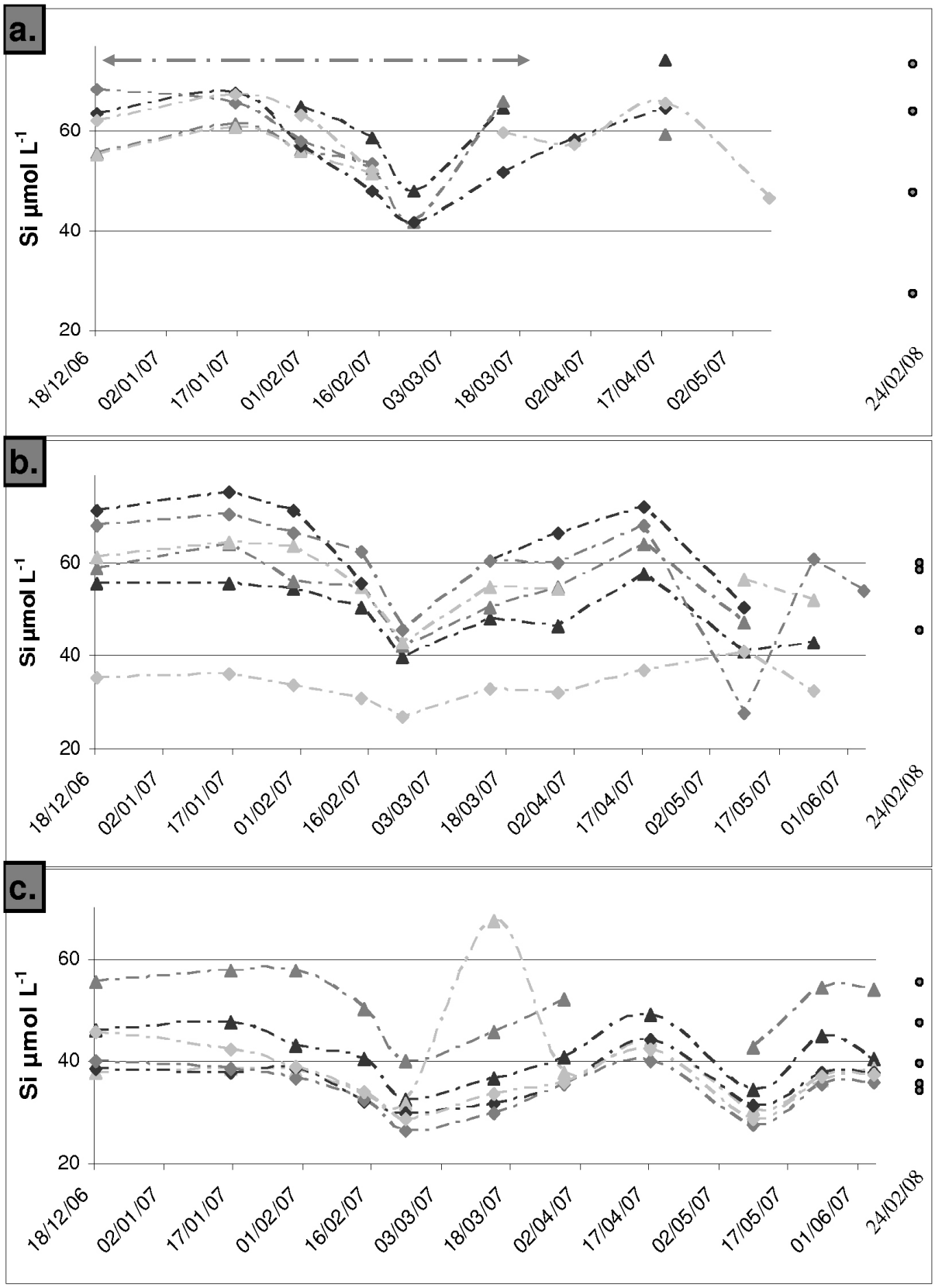

Figure 3 – Si, Ca and Cr concentrations for all NIQ II-20, 70 and 150 ceramics cups (Si a, b and c; Ca d, e and f; Cr g, h and i), in µmol L^{-1} from December 2006 to June 2007; (●soils solution of February 2008). (Rainy season ←·—·→).

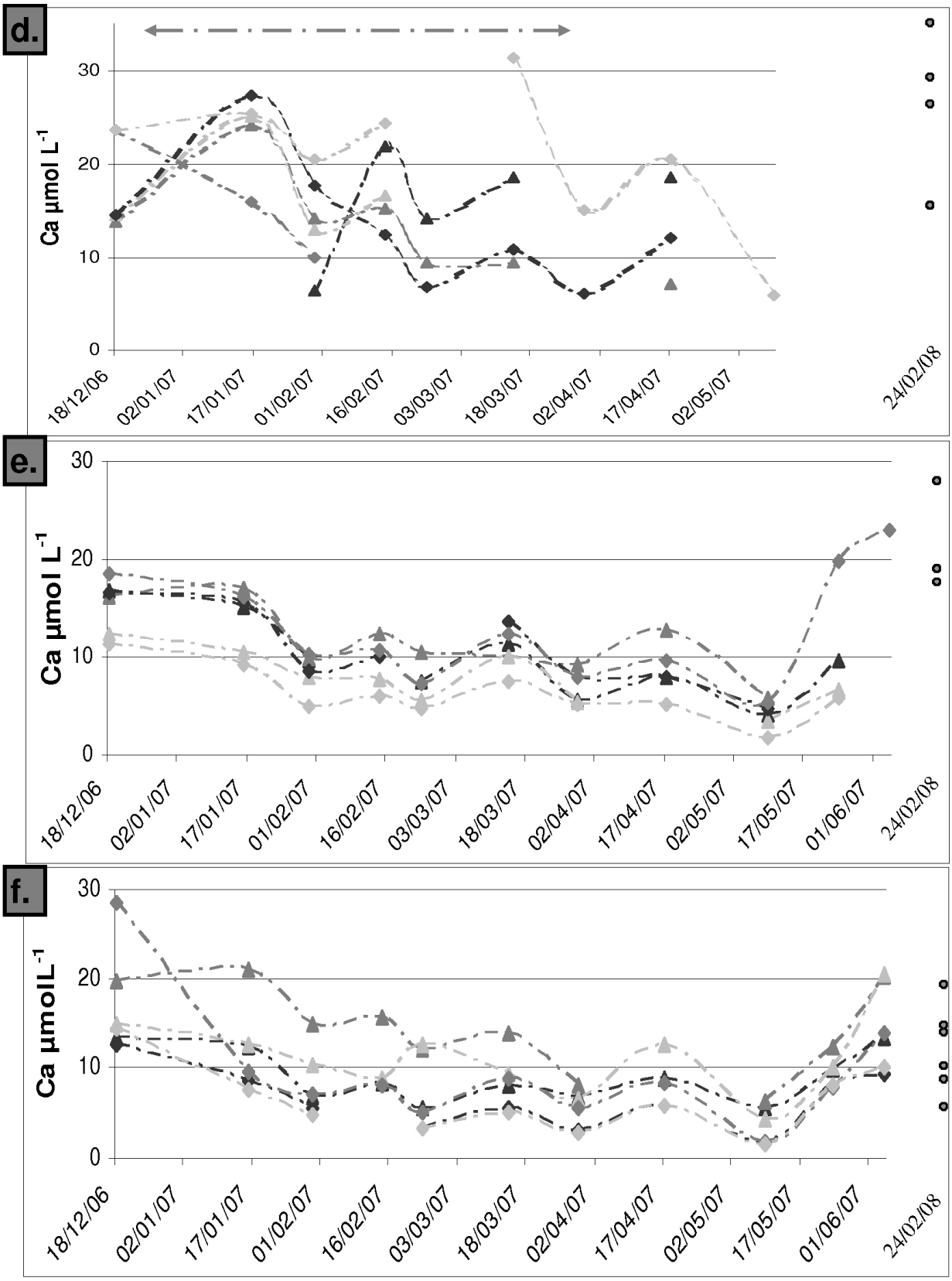

Figure 3 – Si, Ca and Cr concentrations for all NIQ II-20, 70 and 150 ceramics cups (Si a, b and c; Ca d, e and f; Cr g, h and i), in µmol L^{-1} from December 2006 to June 2007; (●soils solution of February 2008). (Rainy season ←-·—·→).

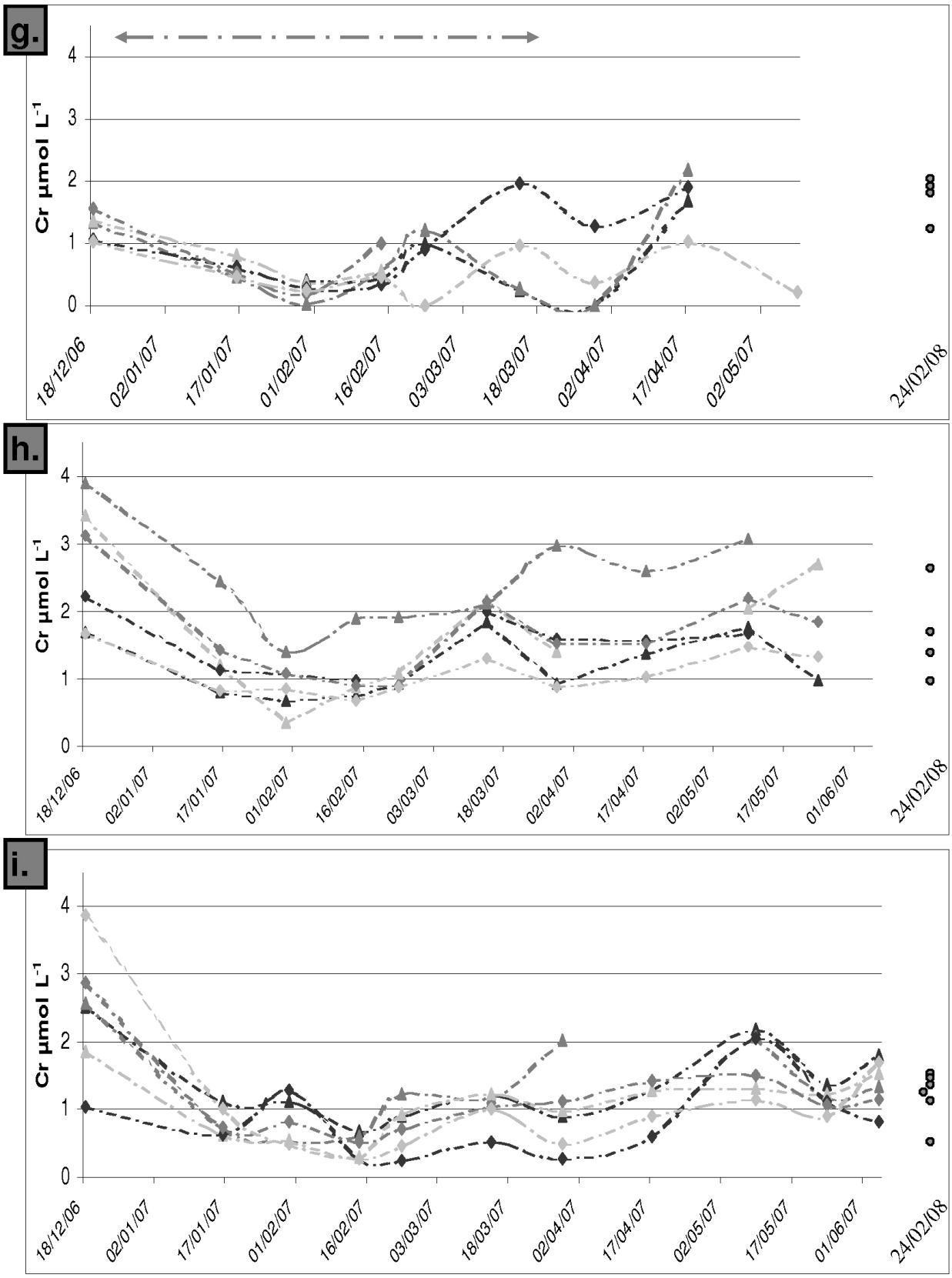

Figure 3 – Si, Ca and Cr concentrations for all NIQ II-20, 70 and 150 ceramics cups (Si a, b and c; Ca d, e and f; Cr g, h and i), in µmol L^{-1} from December 2006 to June 2007; (●soils solution of February 2008). (Rainy season ←·—·→).

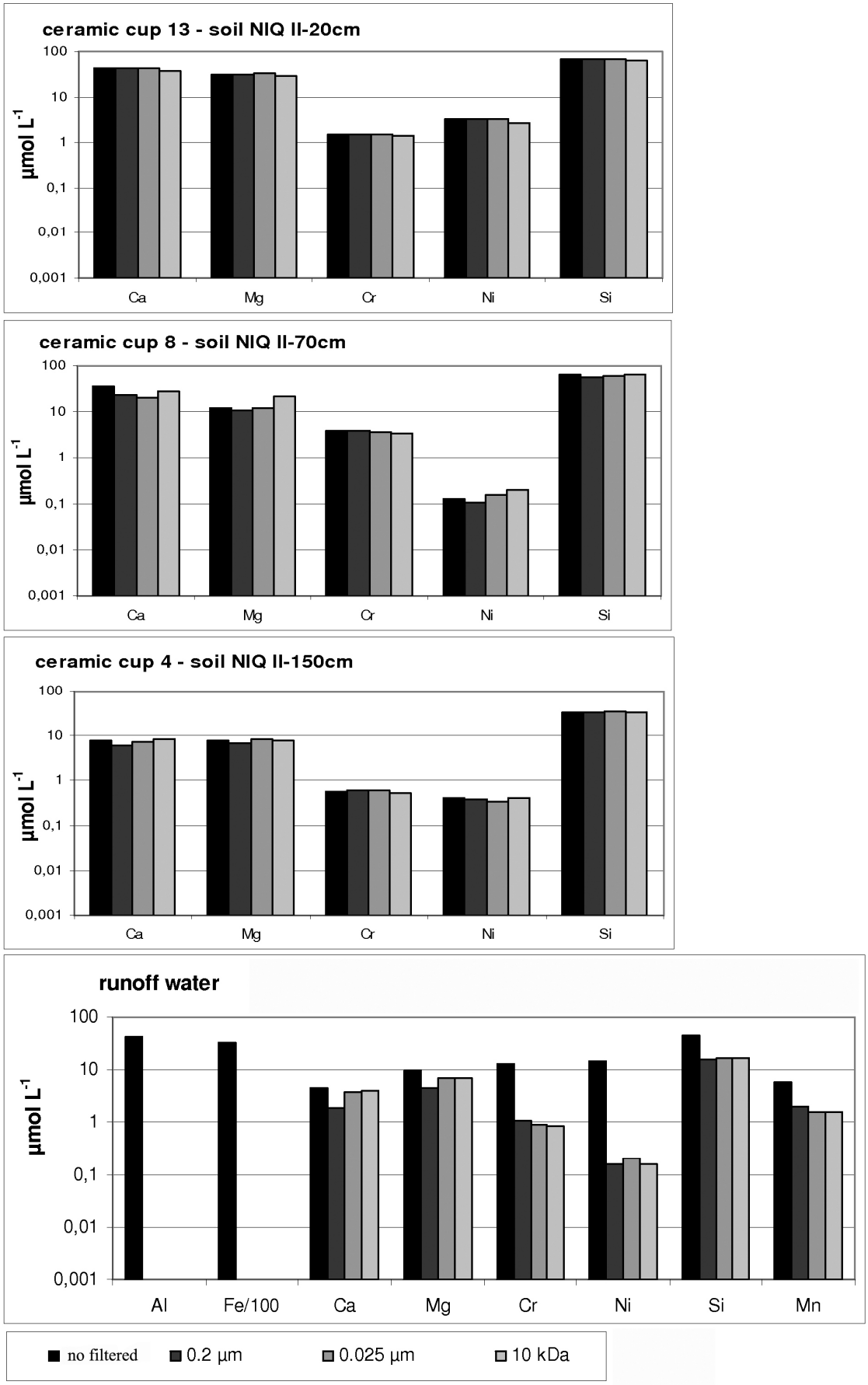

Figure 4 - Results of cascades filtrations on the soils solutions from NIQ II of the ceramics cups N° 13 (20 cm), 8 (70 cm) and 4 (150 cm) (a, b and c) and on the runoff water (d); (n.f no filtered).

Synthèse générale et conclusions

Pédogenèse

A Niquelândia, comme dans les massifs ultramafiques de Nouvelle-Calédonie, l'altération de la roche mère ultramafique conduit dans un premier temps à la formation de smectites nickélifères, comme la garniérite, et d'oxydes de fer. Alors que l'hydrolyse s'intensifie, Mg et Si sont fortement lixiviés et les smectites deviennent instables. Dans les parties profondes des sols au contact de la roche mère, où localement au sein de poches, la garniérite représente donc une phase porteuse transitoire du Ni, mais aussi du chrome.

Dans les sols plus développés, le Fe libéré depuis les minéraux primaires et les smectites est rapidement oxydé et s'accumule au sein des profils sous forme d'oxydes de Fe. Les oxydes de fer, goethites et hématites, sont fortement substitués par Al, Ni et Cr et sont les principales phases porteuses de ces métaux. Les métaux inclus dans les réseaux cristallins des oxydes ne sont ainsi pas disponibles en conditions supergènes. Localement, des «fantômes» de garniérite altérée peuvent induire une disponibilité locale du nickel plus grande.

Au sein des horizons de surface, la disponibilité en nutriments est plus élevée ce qui prouve leur recyclage biologique dans les premiers centimètres des profils. Dans les horizons de surface, le nickel est fortement disponible. La présence de plantes hyperaccumulatrices de Ni sur ces sols génère une litière contenant du Ni qui va induire une dynamique particulière en surface de cet élément.

Les niveaux riches en fragments et débris du démantèlement de la silcrète témoignent de l'importance du colluvionnement dans le fonctionnement de la toposéquence. L'ensemble des résultats, i.e. texture, structure, couleur et composition chimique des sols, composition minéralogique des sols, …, montre que les deux premiers mètres du sol NIQ III sont exclusivement composés de matériel colluvial. De plus, les chromites se sont avérées être des traceurs parfaits du colluvionnement au sein de cette toposéquence (Garnier et al., 2008; Garnier et al., 2009b).

La pédogenèse à Niquelândia est donc contrôlée par les phénomènes d'hydrolyse intense, conduisant à la lixiviation des alcalins et de Si et à l'accumulation des métaux (Fe, Al, Cr, Ni, Mn), mais également par la morphologie héritée du précédent grand cycle d'érosion et par le colluvionnement de matériel oxydique depuis les reliefs. L'ensemble des informations obtenues sur la structure et la composition des sols a permis de proposer un modèle de formation et d'évolution des sols de la toposéquence de Niquelândia au cours du temps (Fig. IV_14).

Phases porteuses du chrome et disponibilité du chromate

Dans les premiers stades de l'altération des roches, le chrome est libéré par les minéraux primaires (olivines et pyroxènes) et s'associe aux smectites nickélifères (la garniérite) et aux oxydes de Fe. Les chromites, ayant résisté à l'hydrolyse intense, constituent une phase porteuse significative du Cr dans les profils d'altération. Etant donnée leur forte résistance vis-à-vis de l'altération chimique, elles se sont accumulées au sein des profils d'altération au cours du temps et, localement, ont formé des arènes chromifères. Par conséquent lors des épisodes de fortes pluies, ces chromites peuvent être mobilisées et enrichir les profils actuels par colluvionnement. L'étude des chromites a ainsi mis en évidence que celles-ci peuvent avoir participé à plusieurs cycles pédogenétiques.

Le Cr est majoritairement associé aux oxydes de Fe, i.e. 50 à 80 % du Cr_{tot}. La dynamique du Cr est donc principalement contrôlée par les oxydes de Fe dans les sols de Niquelândia. Le Cr apparaît ainsi de prime abord peu disponible pour l'environnement puisque les oxydes de Fe sont très stables dans les sols (Cornell et Schwertmann, 1996). Cependant, une fraction importante du chrome labile (déterminée par les CEI) est associée aux oxydes de fer, peu ou mal cristallisés, ce qui a une importance majeure du point de vue environnemental.

La disponibilité du chromate peut atteindre plus de 1000 mg kg^{-1} dans les Latosols du massif ultramafique de Niquelândia. La fraction facilement disponible en chromate a été mise en évidence aussi bien en laboratoire (extractions chimiques, CEI, colonnes) qu'*in situ* (bougies poreuses). Au regard de la toxicité élevée du chromate en solution au sein des sols, même à faible teneur (Shanker et al., 2005), cette fraction est très importante d'un point de vue environnemental. A titre de comparaison, les concentrations mesurées à Niquelândia sont dix fois supérieures à celles mesurées sur des sols similaires en Nouvelle-Calédonie (Becquer et al., 2003).

La fraction disponible est contrôlée par les argiles granulométriques composées uniquement d'oxydes de Fe. Le Cr disponible est également corrélé au Cr associé aux oxydes mal cristallisés. Ces oxydes mal cristallisés possèdent des surfaces spécifiques élevées et ainsi une grande capacité d'adsorption (Cornell et Schwertmann, 1996). La fraction fine contrôle la disponibilité du chromate et confère ainsi une répartition spatiale du chrome disponible parfois très hétérogène. Cette hétérogénéité s'exprime à différentes échelles, i.e. décimétrique (concentration en Cr des colonnes A>B>C) et décamétrique (sol NIQ II et NIQ III). Les chromates équilibrent les charges de surface des oxydes de fer, chargés positivement dans la gamme de pH de ces sols. Le pH joue ainsi certainement un rôle important dans le contrôle de cette disponibilité.

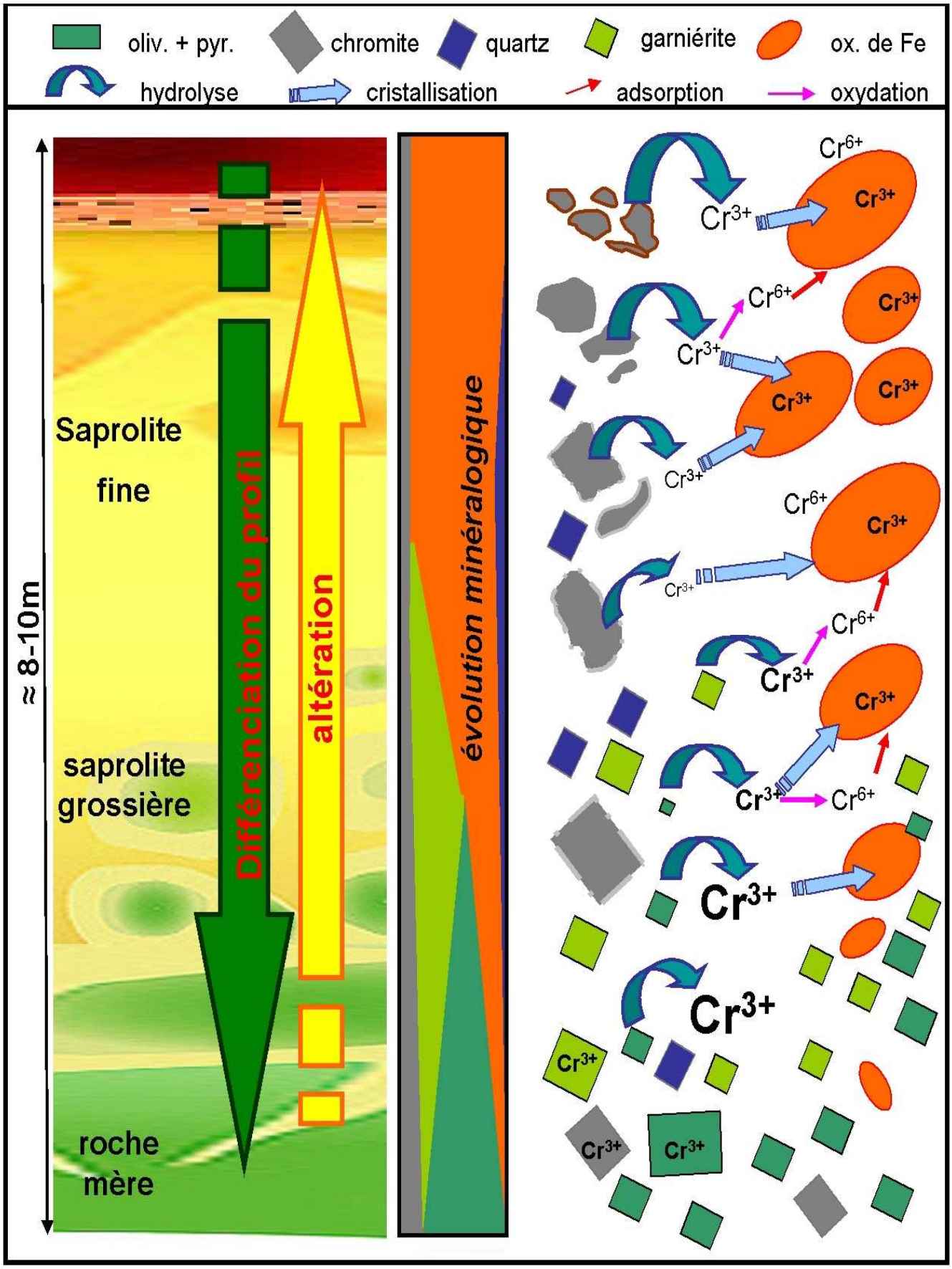

Figure VII_1 - Source et dynamique du Cr au sein des profils d'altération.

Les cinétiques d'échange isotopique du chromate et l'étude en colonnes suggèrent que la concentration de la solution du sol en chromate dépend des interactions entre les microstructures du sol et la solution et ainsi de la circulation de l'eau du sol. La fraction colloïdale ne représente qu'une infime proportion des phases porteuses présentes, mais elles ont une grande importance dans le contrôle de la disponibilité du Cr.

La capacité de maintien d'une concentration en Cr(VI) importante de ces sols est élevée, ainsi la concentration en Cr(VI) reste importante dans le temps même en régime dynamique. De plus, la vitesse d'échange entre les phases porteuses du Cr(VI) et la solution est rapide. Le chromate semble au moins en partie adsorbé sur les oxydes de Fe par des complexes de sphère externe.

En outre, aussi bien lors des séparations granulométriques, lors des extractions chimiques, qu'au sein des eaux de ruissellements, une fraction très fine a été observée. Cette fraction reste dispersée en solution, indiquant que les particules constituants cette dernière sont chargées négativement. Etant donné la faible minéralisation de ces eaux, peu de cations jouent le rôle décrantage de charge à la surface de ces particules favorisant leur dispersion en solution. Cette fraction s'est révélée particulièrement riche en chromate.

Genèse du chrome hexavalent

Les oxydes de Mn sont les seules espèces oxydantes assez puissantes dans l'environnement pour oxyder Cr(III) en Cr(VI) (Barlett et James, 1979; Eary et Rai, 1987; Jardine et al., 1999; Oze et al., 2007). Cette réaction est donc principalement contrôlée par la disponibilité du Cr(III) et la présence d'oxydes de Mn.

Au sein des sols de Niquelândia, le Cr(III) est faiblement disponible, i.e. 0.1 à 1.8% du Cr_{tot}. La compartimentation du Cr a révélé que les oxydes de Fe et les chromites sont les phases porteuses de Cr(III). Ces phases étant peu solubles, la libération de Cr(III) en solution apparaît être un paramètre limitant de la genèse du Cr(VI).

Les sols étudiés contiennent des oxydes de Mn, mais en quantité faible et leur présence est diffuse au sein des sols. A l'échelle de la toposéquence, sur le flanc de la colline, il existe un niveau riche en oxydes de Mn. Manceau et Charlet (1992) ont montré que la première étape de l'oxydation du Cr(III) par les oxydes de Mn implique l'adsorption du Cr(III) à la surface d'un site réactif, la surface échange avec la solution de ces oxydes est donc un paramètre clé. Dans les niveaux riches en birnessite, la réactivité des oxydes de Mn vis-à-vis des éléments en solution doit être beaucoup plus importante qu'au sein des sols où ils sont dispersés et parfois recouverts par des oxydes de Fe.

Les sols étudiés contiennent des oxydes de Mn, mais en quantité faible et leur présence est diffuse au sein des sols. A l'échelle de la toposéquence, sur le flanc de la colline, il existe un niveau riche en oxydes de Mn. Manceau et Charlet (1992) ont montré que la première étape de l'oxydation du Cr(III) par les oxydes de Mn implique l'adsorption du Cr(III) à la surface d'un site réactif, la surface échange avec la solution de ces oxydes est donc un paramètre clé. Dans les niveaux riches en birnessite, la réactivité des oxydes de Mn vis-à-vis

des éléments en solution doit être beaucoup plus importante qu'au sein des sols où ils sont dispersés et parfois recouverts par des oxydes de Fe.

Par conséquent au regard de la faible disponibilité et mobilité du Cr(III) et de la faible quantité d'oxydes de Mn, l'adsorption de Cr(III) sur les oxydes de Mn ne semblent pas être suffisante pour expliquer une telle disponibilité.

Par conséquent, dans les conditions régnant au sein de la toposéquence, trois scénarii peuvent être envisagés:

- **A l'échelle de la toposéquence: oxydation durant les premiers stades de l'altération de la roche mère.** Si l'on considère que le Cr, une fois intégré aux réseaux cristallins des oxydes de Fe, n'est pas disponible, le Cr(III) n'est disponible que lorsqu'il est mis en solution depuis les minéraux primaires (olivines, pyroxènes et chromites) ou depuis les phases porteuses transitoires (smectites, oxydes de Fe mal cristallisés), i.e. avant qu'il coprécipite avec les oxydes de Fe. L'hydrolyse des chromites ne semble pas assez rapide pour libérer la quantité de Cr(III) nécessaire et les vitesses mesurées par Eary et Rai (1987) et Oze et al. (2007) vont dans ce sens. Les observations de la roche mère dans un état intermédiaire d'altération ont permis de déceler la présence en quantité importante d'oxydes de Mn tapissant les fractures. Ce type de revêtement a également été observé par Oze et al. (2007). La surface totale des oxydes de Mn à l'échelle du sol semble ainsi plus importante dans les premiers stades de l'altération de la roche mère (qu'au sein des horizons presque exclusivement composés d'oxydes). L'ensemble de ces observations et résultats suggèrent que l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) par les oxydes de Mn est plus probable lors de l'hydrolyse des olivines et pyroxènes ou lors de l'hydrolyse des garniérites au sein des profils. Le Cr(VI) ainsi produit étant mobile, il est piégé dans les horizons présentant une capacité d'échange anionique élevée.

- **A l'échelle du sol: oxydation au sein des horizons de surface.** A l'échelle d'un profil, la disponibilité de Mn et Cr(III) est peut-être plus importante au sein de ses horizons de surface que celle mesurée lors des extractions en laboratoire. A l'échelle de l'agrégat, la faible diffusion de l'O_2 combinée à la respiration microbienne peut engendrer localement la dissolution d'oxydes de Fe et de Mn et ainsi une disponibilité locale plus importante (Schwertmann, 1991; Cornell et Schwertmann, 2003; Quantin et al., 2002b). L'acidification du milieu provoquée par la minéralisation de la matière organique, la compétition entre les cations pour les sites d'adsorption et les complexations organiques sont des processus qui augmentent la disponibilité des éléments et certainement celle du Cr(III), i.e. acide complexolyse des oxydes de Fe substitués en Cr (Schwertmann, 1991). La teneur totale en Mn et la compartimentation indiquent que la quantité d'oxydes de Mn est plus importante dans les horizons de surface. De plus, la dissolution des oxydes de Mn(III) et Mn(IV) est plus efficace en présence d'acides fulvique et humiques (Rosell et Babcock, 1968; Baker, 1973). Enfin, les micro-organismes accélérant l'oxydation du Cr(III) (Bolan et al., 2003), les conditions régnant dans les horizons de surface semblent plus propices à l'oxydation que dans les horizons profonds. La condition d'oxydation du Cr(III) par les oxydes de Mn semble ainsi plus favorable en surface.

- **A l'échelle de l'horizon: l'altération diffuse des chromites et les recristallisations des oxydes de Fe mal et bien cristallisés libèrent le Cr(III) qui est alors oxydé par les oxydes de Mn au sein même des horizons.** Les premiers stades d'altération des chromites conduisent à l'enrichissement en Cr de ces dernières, et dans un deuxième temps, le Cr(III) est solubilisé. De même, lorsque les oxydes de Fe mal cristallisés sont déstabilisés, Cr(III) est libéré. Il peut alors être oxydé par les oxydes de Mn présents. Dans ce cas, étant donnée la faible mobilité du Cr(III), l'oxydation du Cr est locale. Le fonctionnement du sol CHR IV va dans le sens d'une oxydation locale. En effet, au sein du sol CHR IV, la disponibilité de Cr(VI) importante est le fruit de processus *in situ*, i.e. au sein même du profil d'altération, puisqu'il est localisé en haut de la colline et n'a pu donc être le siège d'important apports dissous ou colluviaux. De plus, la disponibilité à proximité des veines de chromites est particulièrement importante.

La présence de garniérite et de minéraux primaires en cours d'altération proche de la surface entraîne un recyclage biologique et une mobilité des métaux accrue dans les topsols (Perrier, 2005). Ainsi la disponibilité de Cr(III) et Mn est certainement plus importante dans les horizons de surface des sols peu développés comme NIQ I. La disponibilité importante du chromate des deux sols NIQ II et NIQ III peut ainsi être expliquée par leur proximité avec le sol NIQ I (Fig.VII_2). Par conséquent, c'est la proximité entre les sols NIQ II et NIQ III et la colline couplée à la teneur importante en argiles granulométriques qui expliqueraient la répartition de la disponibilité du Cr(VI) au niveau de la toposéquence. Une confirmation de la mobilité du Cr(VI) est donnée par les eaux de ruissellement issues de la colline qui présentent des concentrations en Cr(VI) similaires à celle de la solution du sol à 20 cm. Ces observations vont dans le sens d'une source de Cr(VI) au niveau de la colline.

L'hypothèse I est ainsi la plus séduisante puisqu'elle apparaît comme la moins spéculative, mais elle n'explique pas la disponibilité du Cr(VI) du sol CHR IV. Il apparaît impossible de répondre avec certitude à cette interrogation à partir des informations obtenues et au regard de certains résultats contradictoires. Il est probable que l'oxydation du Cr se réalise selon les trois scénarii imaginés dans des proportions diverses, mais que la combinaison des hypothèses I et II, au niveau des sols peu développés sur les flancs de colline, génère une grande partie du chromate labile.

Dans les trois scénarii, la capacité de rétention du Cr(VI) par adsorption joue un rôle capital. La teneur en Cr(VI) disponible d'un horizon ne reflète pas la capacité d'oxydation du Cr(III) de celui-ci. En effet, seule la teneur en oxydes de Fe capables d'adsorber le Cr(VI) peut expliquer la répartition spatiale de la disponibilité. Ainsi, l'effet piège semble jouer un plus grand rôle que l'effet source. La figure VII_2 traduit d'une manière schématique ces processus à l'échelle de la toposéquence avec la délimitation de trois zones. La première correspondant à zone où le Cr(VI) est produit, i.e. où le Cr(III) est oxydé, s'étale du haut de la colline jusqu'au glacis. La deuxième zone correspondant à la zone où le chromate est retenu par adsorption, est limitée aux sols développés sur le glacis car la disponibilité du Cr(VI) des sols développés sur la colline est limitée. Enfin la troisième zone délimite la zone dans laquelle le Cr(VI) est mobile. Cette dernière zone est dépendante de la

zone de production du Cr(VI). Les analyses des eaux de surfaces ayant révélé que la rivière contenait du Cr(VI), la troisième zone s'étend donc au-delà de la limite du massif ultramafique.

La présence de chrome hexavalent est également contrôlée par les processus de réduction de celui-ci. L'ensemble des résultats suggère que la réduction du chromate est limitée au sein de sol.

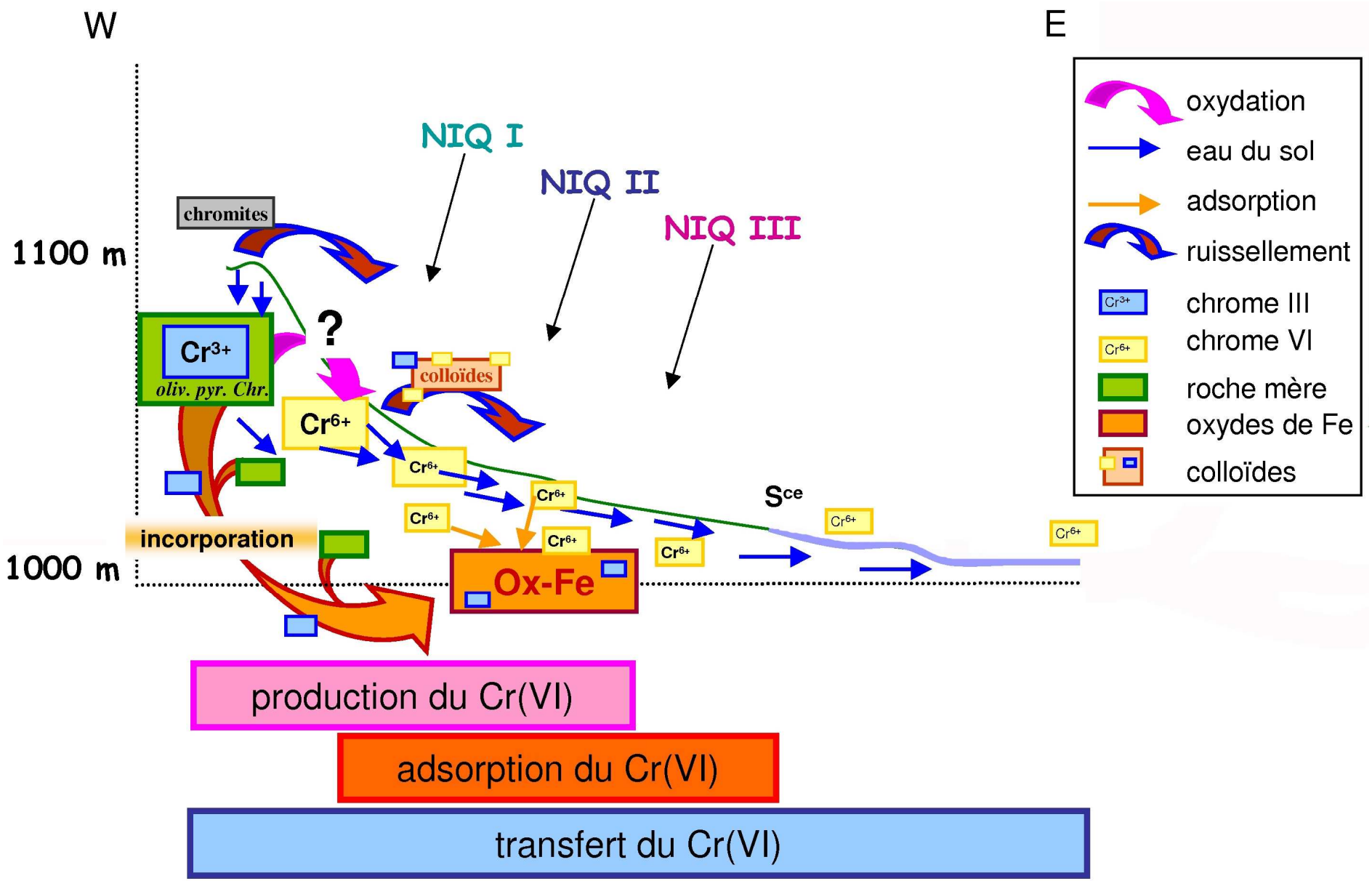

Figure VII_2 - Dynamique du Cr au sein de la toposéquence.

Mobilité du Cr(VI)

Les concentrations importantes mesurées dans les eaux du sol suggèrent l'existence d'une microflore et d'une végétation adaptées à ces teneurs de chromate sur les sols NIQ II et NIQ III; Cependant, les mesures de teneurs en Cr éffectuées sur certaines plantes de la toposéquence n'ont pas révélé de teneurs significatives en chrome. L'absence d'enrichissement en Cr des parties aériennes des plantes de la toposéquence suggère que la végétation est certainement tolérante au Cr(VI).

Les concentrations importantes en Cr(VI) dissous des solutions du sol et des eaux de ruissellement montrent que le Cr est mobile aussi bien au sein des profils d'altération qu'à l'échelle de la toposéquence. Au moins une partie du Cr(VI) est ainsi exporté hors du massif. De plus les eaux de ruissellement étant chargées en métaux dissous ou associés à des colloïdes de Fe, une quantité significative d'ETM peut contaminer les écosystèmes environnants. Ainsi, le complexe ultramafique de Niquelândia a un impact potentiel sur les écosystèmes environnants.

Des processus de dilution, de rétention ou de réduction du Cr(VI) atténuent la contamination naturelle en Cr(VI) et sa mobilité à l'échelle régionale. Par conséquent, ces sols sont le lieu de production de cette pollution naturelle, mais ils ont aussi un rôle d'atténuateur puisqu'ils piègent voire réduisent une partie de ce Cr(VI).

L'impact des ETM du massif sur les écosystèmes environnants est donc difficile à quantifier, car le ruissellement est difficilement quantifiable et les phénomènes très ponctuels en climat intertropical où les événements pluvieux sont soudains et locaux. L'impact environnemental peut s'avérer plus important lors de l'exploitation minière puisque les profils d'altération sont dénudés de la partie supérieure pauvre en Ni (environ 1 m). Ces couvertures de sol ou topsols sont ensuite conservées pour réhabiliter le massif après exploitation. La partie la plus riche en Cr(VI) disponible étant située à 1 mètre de profondeur, celle-ci est mise à nu, augmentant probablement sa mobilité. De plus, les phénomènes de ruissellement et de colluvionnement augmentent fortement aussi bien dans la zone exploitée qu'au niveau des stériles et des zones de conservation des couvertures de sol. De plus, le couvert végétal diminue le ruissellement en retenant une partie du matériel charrié et diminue la minéralisation de l'eau percolant par l'absorption des nutriments.

Perspectives et implications dans la gestion des sols de Niquelândia

A l'issu de ce travail, différentes perspectives scientifiques et à caractères plus appliqués ont émergé. Les résultats de cette étude et plus particulièrement l'importance de la disponibilité du chromate dans ces sols imposent la prise en compte de ces problèmes dans la gestion du massif et dans la réhabilitation du site.

La couverture de sol décapée et conservée pour recouvrir et ainsi réhabiliter les stériles miniers à la fin de l'exploitation d'une zone est aujourd'hui d'une épaisseur supérieure au

mètre. Une partie de la zone riche en Cr(VI) disponible fait ainsi partie du sol conservé. De plus, lors de cette opération, les multiples manœuvres induisent un mélange de cette tranche de sol, ainsi la disponibilité des métaux n'est plus localisée dans les horizons plus profonds où l'activité biologique, notamment racinaire, est moindre. Les conséquences sur la disponibilité du chromate ne sont pas connues, et il est envisageable qu'une partie du chrome héxavalent soit réduit par les composés organiques. Etant donné la répartition de la disponibilité du chromate en fonction de la profondeur, il parait plus judicieux de séparer les 30-40 premiers centimètres des sols du reste. Le bénéfice de cette procédure s'applique également à la disponibilité de la MO, en Ca par rapport à celle en Mg et plus généralement à la faible disponibilité en nutriments. L'état détérioré des stériles miniers ayant une dizaine d'années et la très faible réimplantation des espèces natives montrent l'intérêt de prendre mieux en compte les problématiques de dynamique des métaux dans la réhabilitation.

Enfin, certaines précautions dans le stockage des couvertures de sol et durant l'exploitation, afin de limiter les transferts colloïdaux des métaux, permettraient de limiter l'impact du massif ultramafique sur les écosystèmes environnants pendant l'exploitation. En effet, l'étude a montré que le ruissellement est un processus à prendre en compte dans l'exportation des métaux vers les écosystèmes environnants. Il apparaît donc nécessaire de le quantifier aussi bien au niveau d'une toposéquence à l'état naturel que dans une zone exploitée. Il sera ainsi possible de quantifier les différents processus mis en évidence dans la mobilité du chrome et donc de mieux modéliser sa dynamique au sein d'un tel massif.

Une meilleure connaissance des espèces ayant la capacité de se développer sur ces écosystèmes présente un intérêt direct dans l'optique de la gestion des sites miniers et aussi dans un deuxième temps pour la réhabilitation et la remédiation de certains sites industriels pollués par des ETM. Des recherches sur ces organismes apporteraient probablement de nouvelles connaissances sur les mécanismes de tolérance de ces organismes et notamment de la faune microbienne vis-à-vis des ETM toxiques comme le Cr(VI).

Un travail de modélisation géochimique sur les solutions du sol et de surface permettrait de compléter nos connaissances sur les mécanismes régissant la mobilité du chromate sur le massif.

La présence de Cr(VI) disponible n'a pas été démontrée lors des études en µXANES sur lames minces. Le même type de mesure sur la fraction argileuse, phase enrichie en Cr(VI), pourrait permettre de caractériser cette fraction par cet outil. Ainsi, le type de liaison entre le Cr(VI) et les oxydes de Fe pourrait être étudié et les interprétations faites à partir des résultats des CEI discutées. D'autre part, les résultats permettraient certainement de discuter l'importance de certains paramètres de contrôle de la disponibilité et ainsi d'affiner nos connaissances sur la dynamique du Cr au sein des sols.

Bibliographie:

A-

Adriano D.C., 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer Verlag, New York.

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

Ainsworth, C.C.; Girvin, D.C.; Zachara, J.M.; Smith, S.C.; 1989. Chromate adsorption on goethite: effets of almuminium substitution. *Soil Sci.Soc. Am. J.*, 543, 411-418.

Alexander, M.; 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4259-4265.

Alloway B.J.; 1990. Heavy metals in soils. Wiley, New York.

Anderson, C.W.N.; Brooks, R.R.; Chiarucci, A.; Lacoste, C.J.; Leblanc, M.; Robinson, B.H.; Simcock, R.; Stewart, R.B.; 1999. Phytomining for nickel, thallium and gold. *Journal of Geochemical Exploration*, 9 p.

Araujo, V.A.; Mello, J.C.R.; Ogueno, K.; 1972. Projeto Niquelandia, *Relatorio final*, Convenio DNPM/CPRM Goiana, 224pp.

Andersen, M.K.; Raulund-Rasmussen, K.; Strobel, B.W.; Hansen, H.C.B.; 2002. Adsorption of cadnium, copper,nickel, and zinc to poly(tetrafluorethylene)porous soil sampler. *J. Environ. Qual.*, 31, 168-175.

Anderson, A.J.; Meyer, D.R.; Mayer, F.K.; 1973. Heavy metal toxicities: levels of nickel, cobalt, and chromium in the soil and plants associated with visual symptoms and variation in growth of an oat crop. *Aust. J. Agric. Res.*, 24, 557-571.

B-

Ball, J.W.; Nordstrom, D.K.; 1998. Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides, and hydroxides; *Journal of Chemical and Engeneering Data*, 43, 6, 895-918.

Ball, J.; Izbicki, J.A.; 2004. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave desert, California. *Applied Geochem.*, 19, 1123-1135.

Baker, A.J.M.; Brooks, R.R.; 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1, 81-126.

Baker, A.J.M; Proctor, J.; Reeves, R.D.; 1992. The vegetation of ultramafic (Serpentine) Soils. Intercept, Andover, Hampshire, U.K.

Baker, A.J.M.; McGrath, S.P.; Reeves, R.D.; Smith, J.A.C.; 2000. Metal hyperaccumulator plants : A review of the ecology and physiology of a biochemical resource for phytoremediation of metal-pollutes soils. *In* : Terry N., Banuelos G., Vangronsveld J., eds. Phytoremediation of contaminated soil and water. Boca Raton, FL, USA : Lewis Publishers, 85-107.

Banks, M.K.; Schwab, A.P.; Henderson, C.; 2006. Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. *Chemosphere*, 62, 255-264.

Banks, T.L.; Jardine, P.M.; Ginder-Vogel, M.; Fendorf, S.E.; Baldwin, M.E.; 2007. Elucidating biogeochemical reduction of chromate via carbon amendments and soil sterilization. *Geomicrobiology J.*, 24, 2, 125-132.

Barbosa, R.M.; Novikoff, A.; Melfi, A.; Trescases, J.J.; 1991. Alteraçao intempérica dos espenélios cromiferos de Campo Formoso, BA., *3° Congresso Brasileiro de Geoquimica/ 1° Congresso de Geoquimica das Paises de Lingua Portuguesa, Sao Paulo, Brasil*, Resumos 1, 61-63.

Barbosa, R.M.; 1992. Evoluçao geoquimica e mineralogical da cobertura de alteraçao das rochas cromiferas de Campo Formoso (Mina Coitezeiro): Comportamento do cromo nas alteraçaoes hidrotermais e supergène, *Tese de doutoramento, inst. De Geociências, USP, Sao Paulo*, 162p.

Barbosa, R.M.; Melfi, A.J.; Nahon, D.; 1996. Comportamento goequimico do cromo na alteraçao das rochas ultramafiacs mineralizadas de Campo Fomoso, estado da Bahia, *Geochim. Brasil*., 10, 43-56.

Bariand, P.; Cesbron, F.; Geffroy, J.; 1977. Les minéraux, leur gisements, leur associations, Vol. 1, Ed. Minéraux et fossiles, 145 p.

Barlett, R.J.; Kimble, J.M.; 1976a. Behavior of chromium in soils: I. Trivalent forms. *J. Environ. Qual.*, 5, 4, 379-383.

Barlett, R.J.; Kimble, J.M.; 1976b. Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms. *J. Environ. Qual.*, 5, 4, 383-386.

Barlett, J.; 1991. Chromium cycling in soil and water: link, gaps, and methods. *Environ Health Perspect.*, 92, 31-34.

Bartlett, J.R.; James, B.R.; 1996. Chromium. *In:* Methods of Soil Analysis part. 3 Chemical Methods, *Soil Sci. Soc. Of Amer. Series*, 25, 683-701.

Barnhart, J.; 1997a. Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity. *J. Soil Contamination*, 6, 561-568.

Barnhart, J.; 1997b. Occurrences, Uses, and properties of chromium. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 26, s3-s7.

Baron, D.; Stanley, S.T.; Palmer, C.D.; 1996. Identification of two, iron-chromate precipitates in a Cr(VI) concentrated soil. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 964-968.

Barrow N.J., 1998. The four laws of soil chemistry: the leeper lecture 1998, *Australian J. of Soil Research*, 37, 5, 787-829.

Beckett, P. H. T.; 1964. Studies on soil potassium. The ‘immediate’ Q/I relations of labile potassium in the soil. *J. Soil Sci*.,15, 9-23.

Becquer, T.; Bourdon, E.; Petard, J.; 1995. Availability of Nickel along a toposequence of the ultramafic soils in New-Caledonia. *C.R. de l’academie des sciences,II-A,*, 321, 7, 585-592.

Becquer, T.; Pétard, J.; Duwig, C.; Bourdon, E.; Moreau, R.; Herbillon, A.J.; 2001. Mineralogical, chemical and charge properties of Gerric Ferrasols from New Caledonia, *Geoderma, 103, 291-306.*

Becquer, T.; Quantin, C.; Sicot, M.; Boudot, J.P.; 2003. Chromium availability in ultramafic soils from New-Caledonia. *The Science of the Total Environment*, 301, 251-261.

Becquer, T.; Quantin, C.; Rotte-Capet, S.; Ghanbaja, J.; Mustin, C.; Herbillon, A.; 2006. Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *European Journal of Soil Science*, 57, 200-213.

Beeson, M.H.; Jackson, E.; 1969. Chemical composition of altered chromites from the Stillwater Complex, Montana; *The American Mineralogist*, 54, 1084-1100.

Benedetti, M.F.; Ranville, J.M.; Ponthieu, M.; Pinheiro, J.P.; 2002. Field-flow fractionation characterization and binding properties of particulate and colloidal organic matter from the Rio Amazon and Rio Negro. *Org. Geochem*., 33, 269-279.

Berthelin, J.; Cheikzadeh-Mossadegh, D.; 1977. Biodégradation de complexes organo-ferriques dans un sol brun acide et dans un sol podzolique sur granite. *In:* Intern. Atomic Energy Agency Ed., Soil organic matter studies, Vienne.

Berthelin, J.; Leyval, C.; 2000. Contamination des milieux par les éléments en traces. Les conséquences sur les sols et les eaux superficielles. *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 86, 25-37.

Besnus, Y.; Fusil, G.; Janot, C.; Pinta, M.; Sieffeman, G.; 1975. Characteristics of some weathering products of chromatic ultrabasic rocks in Bahia state, Brazil: nontronites, chlorites and chromiferous talc, *Proc Int. Clay Conf., Mexico City*, 27-34.

Bolan, N.S.; Adriano, D.C., Natesan, R.; Koo, B.-J.; 2003. Effects of organic amendments on the reduction and phytoavailability of chromate in mineral soil. *J. Environ. Qual.;* 32, 120-128.

Bonifacio, E.; Zanini, E.; Boero, V.; Franchini-Angela, M.; 1997. Pedogenesis in a soil catena on serpentine in north-western Italy. *Geoderma*, 75, 33-51.

Bosio, N.J.; Hurst, J.V.; Smith, R.L.; 1975. Nickelliferous nontronite, a 15Å garniérite, at Niquelandia, Goias Brazil. *Clays and clay minerals*, 23, 400-403.

Bourrelier, P.H.; Berthelin, J.; 1998. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. *In:* Tec Doc Lavoisier, Paris, 440p.

Bousserrhine, N.; Gasser, U.G.; Jeanroy, E.; Berthelin, J.; 1999. Bacterial and Chemical Reductive Dissolution of Mn-, Co-, Cr-, and Al-substituted Goethites. *Geomicrobiology Journal*, 16, 245-258.

Brady, K.U.; Krukeberg, R.; Bradshaw, Jr. H..D.; 2005. Evolutionar ecology of plant adaptation to serpentine soils. *Annu. Rev. Ecol. Evol Syst.*, 36, 243-266.

Brett H. Robinson, Marc Leblanc, Daniel Petit, Robert R. Brooks, John H.Kirkman and Paul E.H. Gregg, 1998, The potential of Thlaspi caerulescens for phytoremediation of contaminated soils. *Plant and soils* 10p.

Brigatti, M.F.; Franchini, G.;Lugli, C.; Medici, L.; Poppi, L.; Turci, E.; 2000. Interaction between aqueous chromium solutions and layer silicates. *Applied Geochem.*, 15, 1307-1316.

Brindley G.W., (1980). The structure and chemistryof Hydrous Nickel-containing silicate and Nickel-Aluminium Hydroxy minerals, *Bulletin de mineralogy*, 103, 2, 161-169.

Brindley, G.W.; Pham Thi Hang; 1973. The nature of garnierite I. structure, chemical compositions and color characteristics. *Clays & Clay Miner.*, 21, 11-15.

Brooks, R.R.; 1987. Serpentine and its vegetation: a multidisciplinary approach. *Diocorides Press, Portland, OR.* 454 p.

Brooks, R.R.; Reeves, R.D.; Baker, A.J.M.; 1992. The serpentine vegetation of Goias state, Brazil. The vegetation of ultramafic (serpentine) soils. *Andover, U.K., Intercept: 67-81*.

Brooks, R.R.; Reeves, R.D., Baker, A.J.M.; Rizzo, J.A.; Diaz Ferreira, H.; 1990. The Brazilian Serpentine Plant Expedition (BRASPEX). *National Geographic Research*, 6, 205-219.

Brown, G.E. Jr.; Foster, A.L.; Ostergren, J.D.; 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective**,** PNAS, 96, 3388-3395.

Buckley, A.; 1989. An electron microprobe investigation of the chemistry of Ferromanganese coatings on freshwater sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 1, 115-124.

Buerges, I.J.; Hug, S.J.; 1997. Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II). *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1426-1432.

Buffle, J.; Leppard, G.G.; 1995a. Characterization of aquatic colloids and macromolecules .1. structure and behavior of colloidal material. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 9, 2169-2175.

Buffle, J.; Leppard, G.G.; 1995b. Characterization of aquatic colloids and macromolecules .2. key role of physical structures on analytical. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 9, 2176-2184.

Burkhard, D.J.M.; 1993. Accessory chromium spinels: Their coexistence and alteration in serpentinites; *Geochem. et Cosmochim. Acta*, 57, 1297-1306.

C-

Caillaud, J.; Proust, D.; Righi, D.; 2004. Fe-rich clays in a weathering profile developed from serpentinite, *Clays and Clay Minerals*, 52, 6,779-791.

Cary, E.E.; Kubota, J.; 1990. Chromium concentration in plants: effect of soil chromium concentration and tissue contamination by soil. *J. Agric. Food Chem.*, 25, 2, 300-304.

Cervantes, C.; Garcia, J.C.; Devars, S.; Corona, F.G.; Tavera, H.L.; Torres-guzman, J.C.; Moreno-Sanchez, R.; 2001. Interactions of chromium with micro-organisms and plants. *FEMS Microbiol. Rev.*, 25, 335-347.

Challis, A.; Grapes, R.; Palmer, K.; 1995. Chromian muscovite, uvarovite, and zincian chromite: Products of regional metasomatism in northwest Nelson, New Zealand; *Canadian Mineralogist*, 33, 1263-1284.

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.; Hobbies, S.E., Mack, M.C.; Diaz, S.; 2000. Consequences of changing biodiversity. *Nature*, 405, 234-242.

Chardot, V.; Echevarria, G.; Gury, M.; Massoura, S.; Morel, J. L.; 2007. Nickel bioavailability in an ultramafic toposequence in the Vosges Mountains (France). *Plant Soil*, 293, 7-21.

Christofides, G., Thimiatis, G., Koroneos, A., Sklavounos, S.; Eleftheriadis, G.; 1994. Mineralogy and chemistry of Cr-Chlorites associated with chromites from Vavdos and Vaqilika Ophiolites Complexes (Chalkidiki, Macedonia, N. Greece); *Chemie de Erde*, 54, 151-166.

Chao, T.T.; 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soiland sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36, 764-768.

Colin, F.; Noack, Y.; Trescases, J.J.; Nahon, D.; 1985. L'altération latéritique débutante des pyroxenites de Jacuba, Niquelandia, Brésil, *Clay minerals*, 20, 93-113.

CPRM, Coordenador Geologia e Recursos Minerais, http://www. cprm.gov.br

Collins, R. N.; Tran, N. D.; Bakkaus, E.; Avoscan, L.; Gouget, B.; 2006. Assessment of isotope exchange methodology to determine the sorption coefficient and isotopically exchangeable concentration of selenium in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 7778-7783.

Colin, F.; Nahon, D.; Trescases, J.J.; Melfi, A.J.; 1990. Lateritic Weathering of Pyroxenites at Niquelandia, Goias, Brazil: The supergene Behavior of Nickel, *Economic Geology*, 8, 1010-1023.

Cooper, A.F.; 1980. Retrograde alteration of chromian kyanite in metachert and amphibolite whiteschist from the Southern Alps, New Zealand, with implications foruplift on the Alpine Fault; *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75, 153-164.

Cornell, R.M.; Schwertmann, U.; 1996. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and use. *VCH Publishers*, Weinheim, Germany, 573 p.

Cornu, S.; Clozel, B.L.; 2000. Extractions séquentielles et speciation des elements trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. *Etude et gestion des sols*, 7, 3, 179-189.

Cornu, S.; Neal, C.; Ambrosi, J.C.; Whitehead, P.; Neal, M.; Sigolo, J.; Vachier, P.; 2000. The environmental impact of heavy metals from sewag sludge in ferrasols (Sao Paulo, Brazil). *The Sci. of the Total Environ.t*, 271, 20p.

Cummings, D.E.; Fendorf, S.E., Singh, N.; 2007. Reduction of Cr(VI) under acidic conditions by the facultative Fe(III)-reducing bacterium Acidiphilium cryptum. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 146-152.

D-

Dahlgren, R.A.; 1993. Comparison of soil solution extraction procedures – effect on solute chemistry. *Communications in soil science and plant analysis*, 24, 15-16, 1783-1794

Danni, J.C.; Leonardos, O.H.; 1980. The Niquelandia mafi-ultramafic granulites and gabbro-anorthosite-metavolcanic associations.

Danni, J.C.; Fuck, R.A.; Leornardos, O.H.; 1982. Archaean and lower protozoic units in Central Brazil. *Geol. Rundschau*, 71, 1, 291-317.

Davies, F.T.; Puryear, J.D.; Newton, R.J.; Egilla, J.N.; Grossi, J.A.S.; 2002. Mycorrhizal fungi increase chromium uptake by sunflower plants: influence on tissue mineral concentration, growth, and gas exchange. *J. Plant Nutr.*, 25, 2389-2407.

Decarreau, A.; Colin, F.; Herbillon, A.; Manceau, A.; Nahon, D.; Paquet, H.; Trauth-Badaud, D.; Trescases, J.J.; 1987. Domain segregation in Ni-Fe-Mg-Smectites; *Clays and Clays Minerals*, 35, 1, 1-10.

Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J; 1996. An introduction to the rock-forming minerals; *Essex, UK, Longman*, 696p.

Desjardin, V.; Bayard, R.; Huck, N.; Manceau, A.; Gourdon, R.; 2002. Effect of microbial activity on the mobility of chromium in soils. *Waste Management*, 195-200.

DNPM, Departemento Nacional de Produçao Mineral, http://www.dnpm.gov.br

Dominguez, O.; Arcos, M.J.; 2002. Simultaneous determination of chromium(VI) and chromium(III) at trace levels by adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 470, 2, 241-252.

Dubus, I.G.; Becquer, T.; 2001. Phosphorus sorption and desorption in oxide-rich Ferrasols of New Caledonia. *Aust. J. Soil Res.*, 39, 403-414.

E-

Eary, L.E.; Rai, D.; 1987. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide; *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1187-1193.

Eary, L.E.; Rai, D.; 1988. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous iron. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 972-977.

Eary, L.E; Rai, D.; 1989. Kinetics of chromate reduction. *Am. J. Sci.*, 289, 180-213.

Eary, L.E; Rai, D.; 1991. Chromate reduction by surface soils under acidic conditions. Soil Sci. Soc. *Am. J.*, 55, 676-683.

Echevarria, G.; Massoura, S.; Sterckeman, T.; Becquer, T.; Schwartz, C.; Morel, J.L.; 2006. Assesment and control of the bioavailability of nickel in soils. *Environ. Toxicol. and Chem.*, 25, 3, 643-651.

Echevarria, G.; Morel, J.L.; Fardeau, J.C.; Leclerc-Cessac, E.; 1998. Assesment of phytoavailability of Nickel in soils. *J. of Environ. Qual.*, 27, 7p.

Eick, M. J.; Peak, J. D.; Brady, W. D; 1999. The effect of oxyanions on the oxalate-promoted dissolution of goethite. Soil Sci. Soc. Am. J., 63, 1133-1141.

Embrapa; 1997. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2 ed. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Rio de Janeiro. 212 pp.

http://www.environnement.gouv.fr:basol

Esson, J.; Dos Santos, L.W.; 1978. The occurrence, mineralogy and chemistry of some garnierites of Brazil, *Bur. Recherches Geol. Min. Bull.*, 3, 263-274.

F-

FAO; 1998. The world reference base for soil resources. *World soil resources report no. 84*. ISSS/AISS/IBG/ISRIC/FAO, Rome.

Fardeau, J. C.; 1996. Dynamics of phosphate in soils. An isotopic outlook. Fertil. Res., 45, 91-100.

Fardeau, J. C.; 1993. Le phosphore assimilable des sols : sa représentation par un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments. *Agronomie*, 13, 1-15.

Fendorf, S.E.; Zasoski, R.J.; 1992. Chromium oxidation by MnO_2. 1. Characterization; *Environ. Sci. Technol.*, 26, 79-85.

Fendorf, S.E.; Zasoski, R.J.; Burau, R.G.; 1993. Competiting metal-ion infleuences on chromium(III) oxidation by birnessite. *Soil Sci. Soc. Of Am. J.*, 57, 6, 1508-1515.

Fendorf, S.E.; Lamble, G.M.; Stapleton, M.G.; 1994. Mechanisms of chromium(III) soprtion on silica .1. Cr(III) surface-structure derived by extended X-ray-absorption fine structure spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2, 284-289.

Fendorf, S.E.; Lamble, G.M.; Stapleton, M.G.; 1994. Mechanisms of chromium(III) soprtion on silica .2. effect of reaction conditions.. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2, 290-297.

Fendorf, S.E; 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67, 55-71.

Fendorf, S.E.; Li, G.; 1996. Kinetic of Chromate Reduction by Ferrous Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1614-1617.

Fendorf, S.; Eick, M. J.; Grossl, P. R.; Sparks, D. L., 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 315–320.

Ferreira-Filho, C.F.; Nilson, A.A.; Naldrett, A.J.; 1992. The Niquelândia mafic-ultramafic complex, Goias, Brazil: a contribution to the ophiolite x stratiform controversy based on new geological and structural data. *Precambrian Research* 59, 125-143.

Ferreira-Filho, C.F.; Kamo, S.L.; Fuck, R.A.; Krogh, T.E.; Naldrett, A.J.; 1994. Zircon and rutile U-Pb geochronology of th Niquelândia layered mafic and ultramafic intrusion, Brazil: constraints for the timing of magmatism and high grade metamorphism. *Precambrian research*, 241-255.

Figuerio, A.N.; De Motta, J.; Trescases, J-J.; 1970. Estudo comparative entre os complexos de Brro Alto e do Tocantins, Goias, *Rev. Bras. De Geoc.*, 5, 15-29.

Fontes, M.P.F.; Gomes, P.C.; 2003. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry*, 18, 6, 795-804.

Foord, E.E.; Starke, H.C.; Taggart, J.E.; 1987. Reassessment of the volkonskoite-chromian smectite nomenclature problem, *Clays and Clay Minerals*, 35, 2, 139-149.

Frossard, E.; Fardeau, J.C.; Brossard, M.; Morel, J.L.; 1994 Soil isotopically exchangeable phosphorus: a comparison between E and L values. *Soil Sci. Soc.Am. J.* , 58, 846-851.

G-

Gäbler, H. E.; Bahr, A.; Heidkamp, A.; Utermann, J.; 2007. Enriched stable isotopes for determining the isotopically exchangeable element content in soils. *Eur. J. Soil Sci*., 58, 746-757.

Garman, S.M.; Luxton, T.P.; Eick, M.J.; 2004. Kinetics of Chromate Adsorption on Goethite in the Presence of Sorbed Silicic Acid. *Environ. Qual*., 33,1703-1708.

Garnier, J.; 1867. L'essai sur la géologie et les ressource minérales de la Nouvelle-Calédonie. *Annales des mines*, 2, 1-92.

Garnier, J.; Quantin, C.; Martins, E.S.; Becquer, T.; 2006, Solid speciation and availability of chromium in ultramafic soils from Niquelandia, Brazil. *J. of Geochem. Exploration*, 88, 206-209.

Garnier, J.; Quantin, C.; Guimaräes, E.; Becquer, T.; 2008. Can chromite weathering be a source of Cr in soils?. *Mineralogical Magazine*, 72, 1, 49-53

Garnier, J.; Quantin, C.; Echevarria, G.; Becquer, T.; 2009a. Assessment of chromate availability in tropical ultramafic soils using isotopic exchange kinetics, *J. Soil and Sediment*.

Garnier, J.; Quantin, C.; Guimaräes, E.; Becquer, T.; 2009b. Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelândia, Brazil, *Geoderma*.

Gasser, U.G.; Dahlgren, R.A.; 1994. Solid-phase speciation and surface association of metals in serpentinitic soils. *Soil Sci. Tecnol.*, 158, 409-420.

Gasser, U.G.; Juchler, S.J.; Sticher, H.; 1994. Chemistry and speciation of soil water from serpentinitic soils – importance of colloids in the transport of Cr, Fe, Mg, and Ni. *Soil Science*, 158, 5, 314-322.

Gasser, U.G.; Juchler, S.J.; Hobson, W. A.; Sticher, H.; 1995. The fate of chromium and nickel in subalpine soils derived from serpentinite. *Can. J. Soil Sci.*, 75, 187-195.

Gérard, E.; Echevarria, G.; Sterckeman, T.; Morel, J. L.; 2000. Cadmium availability to three plant species varying in cadmium accumulation pattern. *J. Environ. Qual*., 29, 1117-1123.

Ginder-Vogel, M.; Borch, T.; Mayes, M.A.; Jardine, P.M.; Fendorf, S.; 2005. Chromate reduction and retention processes within arid subsurface environments. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7833-7839.

Girardi, V.A.V.; Rivalenti, G.; Sinigoi, S.; 1986. The petrogenesis of the Niquelandia layered basic and ultrabasic complex, Central Goias, Brazil, *J. of Petrology*, 27, 3, 715-744.

Giusti, L.; Barakat, S.; 2005. The monitoring of Cr(III) and Cr(VI) in natural water and synthetic solutions: an assessment of the performance of the DGT and DPC methods. *Water, Air and Soil Pollution*, 161, 313-334.

Golding, H. G.; Bayliss , P.; 1968. Altered chrome ores from the Coolac serpentine belt, New South Wales, Australia; *The American Mineralogist*, 53, Jan-Feb, p. 162-183.

Goldschmidt ,V.M.; 1970. Geochemistry; *Ad Alex Muir Oxford, Claredon Press*., 730p.

Golightly ,J.P.; 1981. Nickeliferous laterite deposits, *Econ. Geol.*, 75TH Anniv., 710-735.

Gonzalez, A.R.; Ndung'u, K; Flegal, A.R.; 2005. Natural occurrence of hexavalent chromium in the aromas red sands aquifer, California. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 15, 5505-5511.

Gordon, A.; Lipman, C.B.; 1926. Why are serpentine and other magnesium soils infertile?. *Soil Sci. Technol*., 22, 291-302.

Gough, L.P.; Meadows, G.R.; Jackson, L.L. and Dudka, S.; 1989. Biogeochemistry of highly serpentinized, chromite-rich ultramafic area, Tehama County, California. *U.S. geological survey bulletin,* 1901, 1-24.

Grapes, R.H.; 1981. Chromian epidote and zoisite in kyanite amphibole, Southern Alps, New Zealand. *Am. Mineralogist,* 66, 974-975.

Grauby ,O.; Petit, S.; Decarreau, A.; Baronnet, A.; 1994. The nontronitre-saponite series: An experimental approach. *Eur. J. Mineral*., 6, 99-112.

Gray, C. W.; McLaren, R. G.; Günther, D.; Sinaj, S.; 2004. An assessment of cadmium availability in cadmium-contaminated soils using isotope exchange kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 68, 1210-1217.

Grolimund, D.; Borkovec, M.; Barmettler, K.; R.; Sticher, H.; 1996. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study.. *Environ. Sci. Technol.,* 30, 3118-3123.

Grolimund, D.; Elimelech, M.; Borkovec, M.; Barmettler, K.; Kretzschmar, R.; Sticher, H.; 1998. Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns. *Environ. Sci. Technol.,* 32, 3562-3569.

Grossl, P. R.; Eick, M. J.; Sparks, D. L.; Goldberg, S.; Ainsworth, C. C. 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environ. Sci. Technol*., 31, 321–326.

H-

Hamon, R. E.; Wunke, J.; McLaughlin, M.; Naidu, R.; 1997. Availability of zinc and cadnium to different plant species. *Aust. J. Soil Res*., 35, 1267-1277.

Hamon, R. E.; Lombi, E.; Fortunati, P.; Nolan, A. L.; McLaughlin M. J.; 2004. Coupling speciation and isotope dilution technique to study arsenic mobilization in the environment. *Environ. Sci. Technol.,* 38, 1794-1798.

Han, F.X.; Banin, A.; Li, Z.P.; 2001. Redistribution index and relative binding intensity of heavy metals in salt-amended soils. *J. of Environ. Sci. and health part a-toxic/hazardous substances & environ. Engineering*, 36, 9, 1787-1809.

Henderson, T.; 1994. Geochemical reduction of hexavalent chromium in the trinity sand aquifer. *Groundwater,* 32, 3, 477-483.

Herbillon, A.J.; 1994. Oxydes de fer, gibbsite, oxydes de manganèse et minéraux allophaniques. *In:* M. Bonneau and B. Souchier (Editors), Pédologie, tomme II, *constituants et propriétés du sol*, Masson, Paris, 17-45.

Hisinger, P.; Fernandes Barros, O.N.; Benedetti, M.F.; Noack, Y.; Callot, G.; 2000. Plant-induced weathering of a basaltic rock: Experimental evidence. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 65, 1, 137-152.

Hoffman, M.A.; Walker, D.; 1978. Textural and chemical variations of olivine and chrome spinel en the east Dover ultramafic bodies, south-central Vermont; *Geologiacl Society of America bulletin*, 89, 699-710.

Horninger, G.; 1941. Beobachtungen am erzinhalt von gesteinen und am chromerz aus Tampadel in Schlesein, Schweiz; *Mineral. Petrogr. Mitt.*, 52, 316-345.

Hseu, Z.Y.; Tsai, H.; Hsi, H.C., 2007. Weathering sequences of clay minerals in soils along a serpentinic toposequence, *Clays and Clay Minerals*, 55, 389-401

Huffman, Jr. E.W.D.; Allaway, W.H.; 1973. Chromium in plants: distribution in tissues, organelles and extracts and availability of bean leaf Cr to animals. *J.Agric. Food Chem.*, 21, 982-986.

I-

Ilton, E.S.; Moses, C.O.; Vebeln, D.R.; 2000. Using X-ray photoelectron spectroscopy to discriminate among different sorption sites of Micas: With implications for heterogeneous reduction of chromate at the mica-water interface. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 64, 8, 1437-1450.

http://www.inmet.gov.br/

IUSS Working Group WRB. 2006. World reference base for soil resources 2006. 2nd edition. World Soil Resources Reports No. 103. FAO, Rome.

www.ird.fr

Istock, J.D.; Harward, M.E.; 1982. Influence of soil-moisture on smectites formation in soils derived from serpentinites, *Soil Sci. soc. of Am. J.*, 46, 5, 1106-1108.

Ishibashi, Y.; Cervantes, C.; Silver, S.; 1990. Chromium reduction in *Pseudomonas putida. Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 2268-2270.

J-

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

Jaffré, T.; 1980. Végétation des roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie. Travaux et Documents, 124. ORSTOM, Paris. 275p.

James, B.R.; Barlett, R.J.; 1983a. Behavior of chromium in soils: V. Fate of organically-complexed Cr added to soil. *J. Enviorn. Qual.*, 12, 169-172.

James, B.R.; Barlett, R.J.; 1983b. Behavior of chromium in soils: VI. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation. *J. Enviorn. Qual.*, 12, 173-176.

James, B.R.; Barlett, R.J.; 1983c. Behavior of chromium in soils: VII. Adsorption and reduction of hexavalent froms. *J. Enviorn. Qual.*, 12, 177-181.

Jardine, P.M.; Fendorf, S.E.; Mayes, M.A; Larsen, I.L.; Brooks, S.C; Bailey, W.B.; 1999. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogeneous soil. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2939-2944.

Jeanroy, E.; Rajot, J.L.; Pillon, P.; Herbillon, A.J.; 1991. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. *Geoderma*, 50, 1-2, 79-94.

Jenny, H. 1946. Arrangement of soil series and types according to functions of soil-forming factors. *Soil Science*, 61, 55, 375-391.

Johnson, A.; Xyla, A.G.; 1991. The oxidation of chromium(III) to chromium(VI) on the surface of manganite (δMnOOH). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2861-2866.

K-

Keller, C.; Domergue, F.L.; 1996. Soluble and particulate transfers of Cu, Cd, Al, Fe and some major elements in gravitational waters of a Podzol. *Geoderma*, 71, 3-4, 263-274.

Kilmer, V.J.; Alexander, L.T.; 1949. Methods in making mechanical analysis of soils. S*oil Sci.*, 68, 15-24.

Kim, J.G.; Dixon, J.B.; Chusuei, C.C.; Deng, Y.; 2002. Oxidation of chromium(III) to (VI) by manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, 306-315.

King, L.C.; 1956. Geomorfoloia do Brasil Oriental, *Rev. Bras. De Geografia, Ano XVII*, 2: 147-265.

Kotas, J.; Stasicka, Z.; 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Poll*, 107, 263-283

Köster, H.M.; Ehrlicher, U.; Gilg, H.A.; Jordan, R.; Murad, E. Onnich, K.; 1999. Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. *Clay minerals*, 34, 579-599.

Kozuh, N.; Stupar, J.; Gorenc, B.; 2000. Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 112-119.

Kretzschmar, R.; Borkovec, M.; Grolimund, D.; Elimelech, M.; 1999 .Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport. *Advances in Agronomy*, 66, 121-193.

Krishnamurthy, S.; Wilkens, M.M.; 1994. Environmental chemistry of Cr. *Northeastern Geology*, 16, 1, 14-17.

Kruckeberg, A.R.; 1954. The ecology of serpentine soils: A symposium. III. Plants species in relation to serpentine soils. *Ecology*, 35, 267-274.

L-

Laclau, J.-P.; Ranger, J.; de Dieu Nzila, J.; Bouillet, J.-P.; Deleporte, P.; 2003. Nutrient cycling in a clonal stand of *Eucalyptus* and an adjacent savanna ecosystem in Congo 2. Chemical composition of soil solutions. *Forest Ecology and Management*, 180, 527-544.

Lanno, R.; Wells, J.; Conder, J.; Bradham, K.; Basta, N.; 2004. The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57, 39-47.

L'Huillier, L.; Edighoffer, S.; 1996. Extractability of nickel an dits concentrations in cultivated plants in Ni rich ultramafic soils of New Caledonia. *Plant Soil*, 186, 255-264.

Leckie, J.O.; Appleton, A.R.; Ball, W.B; Hayes, K.F.; Honeyman, B.O.; 1984. Report 910.1. *Electric Power Research Institute*.

Lee, J.; Brooks, R.R.; Reeves, R.D., Boswell C.R.; Jaffré, T.; 1977. Plant-soil relationships in a New Caledonian serpentine flora. *Plant and Soil*, 46, 675-680

Leonardos O.H., Danni J.C.M., Pedroso A.C., Schmaltz W.H. 1982. Lateritic nickel deposit of Niquelandia, GO, II. *Internat. Seminar. On Laterisation Processes, 2nd Sao-Paulo,July 4-12, 1982*, Proc. , 91-107.

Leonardos ,O.H.; Danni, J.C.M.; Fuck, R.A.; 1982. Archean and lower Proterozoic units in Central Brazil. *Geologische Rundschau*, 71, 1, 291-317.

Lilienfein, J.; Wilcke, W.; do Carmo Lima, S.; Vilela, L.; Thomas, R.; Zech, W.; 2000. Nutrient concentrations in soil solution of some Brazilian oxisols under conventional and no-tillage systems in the early part of the rainy season. *Aust. J. Soil. Res.*, 38, 851-866.

Lindsay, W.L.; 1988. Solubility and redox equilibria of iron compounds in soils. Iron in soil and clay minerals. *In:* Eds J.W. Stucki, B A Goodman and U Schwertmann. NATO ASI Ser. 217, 37-62.

Loganathan, P.; Hedley, M.J.; Bretherton, M.R.; Rowarth, J.S.; 2004. Accounting for particle movement when assessing the dissolution of slow release fertilizers in field soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 70, 1, 77-84.

Loeppert, R.H.; Inskeep, W.P.; 1996. Methods of Soil Analysis. Part 3. *In:* Chemical Methods-SSSA Book Series, 5. 23, 639-664.

Loyaux-Lawniczak, S.; Refait, Ph.; Lecomte, P.; Ehrhardt, J.-J.; Génin, J.-M.; 1999. The reduction of chromate ions by Fe(II) layered hydroxides. *Hydrology and earth system sciences*, 3, 4, 593-599.

Loyaux-Lawniczak, S.; Lecomte, P.; Ehrhardt, J.-J.; 2001. Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: Redox processes and immobilization in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1350-1357.

Lucas, Y.; Luizao, FJ.; Chauvel, A.; Rouiller, J.; Nahon, D.; 1993. The relation between biological-activity of the rain-forest and mineral-composition of soils. *Science*, 260, 5107, 521-523.

Lucas, Y.; Nahon, D.; Cornu, S.; Eyrolle, F.; 1996. Soil genesis and dynamics in equatorial areas *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 322, 1, 1-16.

M-

Malpas, J.; 1992. Serpentine and geology of serpentinized rocks, in Roberts, B.A. and Proctor J. eds. The ecology of areas with serpentinized rocks. A world view*; Dordrecht, Netherlands, Kluwer Academic Publishers*, 7-30.

Manceau, A.; 1984. Localisation du nickel dans les phyllosilicates. Application aux minerais de nickel de Nouvelle-Calédonie. Thèse, Université Paris VII.

Manceau, A.; llorca, S.; Calas, G.; 1987. Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia. *Geochim. Et Cosmochim. Acta*, 51, 105-113.

Manceau, A.; Charlet L.,1992. X-ray absoprtion spectroscopy study of the sorption of Cr(III) at the oxide water interface 1. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides. *Journal of Colloid and interface science*, 148, 425-442.

Manceau, A; Schlegel, ML; Musso, M, Sole V. A., Gauthier, C.; Petit, P. E.; Trolard, F.; 2000. Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite.G*eochem. et Cosmochim.*, 64, 3643-3661.

Manceau, A.; Lanson, B.; Geoffroy, N.; 2007. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 95-128

Marini, O.J.; Fuck, R.A.; Dardenne, M.A.; Danni, J.C.M.; 1984. Provincia Tocantins: Setores Central e Sudeste.O Pré-cambriano do Brasil, *Edt. Edgard Blucher, Sao Paulo, 204*-264.

Marschner, H.; 1995. Mineral nutrition of Higher Plants, 2nd ed., *Academic press*.

Martin, J.M.; Nirel, P.; Thomas, A.J.; 1987. Sequential extraction techniques: promises and problems. *Marine Chemistry*, 22, 313-341.

Massoura, S.T.; Echevarria, G; Becquer, T; 2006. Control of nickel availability by nickel bearing minerals in natural and anthropogenic soils. *Geoderma*, 136, 1-2, 28-37.

Mathiesen, L.; 1999. A petrographic study of ba-Cr-muscovite from Isua, SW Greenland: Copenhagen; *Danemark, University of Copenhagen.*

McBride, M.B.; 1994. Soil. *In* Environmental chemistry of soils, Oxford University Press, New York, 406 p.

McCarthy, J.F.; Zachara, J.M.; 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol*., 23, 496-502.

McGrath, S.P.; Smith, S.; 1995. Chromium and nickel. In Heavy metals. *In* soil, B.J. Alloway, 2nd ed., Springer, 152-177.

McGuire, P.E.; Lowery, B.; Helmke, P.A; 1992. Potential sampling error-Trace metal adsorption on vacuum porous cup samplers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 74-82.

McKenzie, R.M.; 1989. Manganese oxides and hydroxides. *Soil Sci. Soc. America (Editor), Minerals in soil environments*, 2nb ed., Madison, 439-465.

Mehra, O.P.; Jackson, M.L.; 1960. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Proceedings of 7th National Conference on Clays and Clays Minerals*, Washington, 1958, 317-327.

Melfi, A.J.; Trescases, J.J.; Barros de Oliveira, S.M.; 1980. Les latérites nickelifères du Brésil; c*ahier de l'O.R.S.T.O.M., série Géol.*, XI, 1, 15-42.

Meranger, J.C.; Subramanian, K.S.; Chalifoux, C.; 1979. A national survey for cadnium, chromium, copper, lead, zinc, calcium and magnesium in Canadian drinking water supplies. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 707-711.

Mihalik, P.; Saager, R.; 1968. Chromite grains showing altered borders from the basal reef, Witwatersrand system; *The American Mineralogist*, 53, 1543-1550.

Motta, J; Araujo, V.A.; Mello, J.C.R.; 1972. Projeto Niquelândia. DNPM/CPRM. Goiania.

Moreira, A.A.N.; 1977. Relevo, in geografia do Brasil Regiao Centro-Oeste. *Fundaçao I.B.G.E.*, 4, 364p.

Morel, J. L.; 1996. Bioavailability of trace elements to terrestrial plants. *In* Soil; Ecotoxicology; Tarradellas, J., et al., Eds.; Lewis Editions, 141–176.

Mullet, M.; Demoisson, F.; Humbert, B.; Michot, L.J.; Vantelon D.; 2007. Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite: Speciation and characterisation of the solid phases by X-ray photoelectron, Raman and X-ray absorption spectroscopies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 3257-3271.

Munier-Lamy, C.; Adrian, P.; Berthelin, J.; 1991. Fate of organo-heavy metal complexes of sludges from domestic wastes in soils: a simplified modelization. *Toxicol. Environ. Chem.*, 31-32, 527-538.

Murray, K.J.; Tebo, B.M.; 2007. Cr(III) is indirectly oxidized by the Mn(II)-oxidizing bacterium *Bacillus sp.* strain SG-1. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 528-533.

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

N-

Nahon, D.; Colin, F.; 1982a. Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions, *Am. J. Sci.*, 282, 1232-1243.

Nahon, D.; Colin, F.; Tardy, Y.; 1982b. Formation and distribution of Mg, Fe, Mn-smectites in the first stages of the lateritic weathering of forsterite and tephroite. *Clay Minerals*, 17, 339-348.

Nahon, D.; 2003. Altérations dans la zone tropicale. Signification à travers les mécanismes anciens et/ou encore actuels. *C.R. Geoscience*, 335, 1109-1119.

Nakayama, E.; Kawamoto, T., Tsurubo, T., Fuginaga, T.; 1981. Chemical speciation of chromium in sea water : Part 2. Effects of Manganese Oxides and Reducible Organic Materials on the Redox Processes of Chromium. *Anal. Chim. Acta*, 130, 2, 401-404.

Nakhone, L.N.; Young, S.D.; 1993. The significance of (radio-) labile cadmium pools in environmental pollution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 78-85.

Nalovic, L.; Quantin, P.; 1972. Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites. Interpretations à l'aide de la microsonde de Castaing. *Cahiers ORSTOM, série Pédologie*, 10, 389-410.

Nalovic, L.; Pint, M.; 1972. Study of trace-elements in some tropical soils of Cameroun. *Geoderma*, 7, 3-4, 249**.**

Nirel, P.M.V.; Morel, F.M.M.; 1990. Pitfalls of sequential extractions. *Water research*, 24, 8, 1055-1056.

Norrish, K.; Taylor, R.M.; 1961. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethite. *Journ. Soil. Sc. Oxford, G.B.*, 12, 294-306.

Novikoff, A.; Barbosa, R.M.; Boukili, H.; Soubiés, F.; 1983. Mineralogia e geoquimica da altéraçao de rochas ultrmafias nap arte Centro-leste do Estado da Bahia (Campo Formoso e Andorinha). *Relatorio Interno do CNPq*, Proc.,40.2561/81, 46p.

Nystrom, J.O.; Lindstrom, M.; Wickman, F.E.; 1988. Discovery of a 2nd Ordovician meteorite using chromite as a tracer. *Nature*, 336, 6199, 572-574.

O-

Oliveira, S.M.B.; Trescases, J-J.; Melfi, A.J.; 1992. Lateritic Nickel Deposits of Brazil. *Mineralium deposita*, 27, 2, 137-146.

Ouangrawa, M.; Trescases, J.-J.; Ambrosi, J.-P.; 1996. Behaviour of iron oxides during the weathering of nickeliferous ultrmafic rock from New-Caledonia. *C. R. de l'academie des sciences,II-A*, 323, 3, 243-249.

Oze, C.; Fendorf, S.; Bird, D.K.; Coleman, R.G.; 2004. Chromium geochemistry of serpentine soils. *International Geology Review*, 46, 97-126.

Oze, C.; Fendorf, S.; Bird, D.K., Coleman, R.G.; 2004. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the franciscan complex of California. *Amer. J. of Sci., 304*, 67-101.

Oze, C.; Bird, D.K.; Fendorf, S.; 2007. Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil land groundwater. *P. Natl. Acad. Sci.*, 104, 15, 6544-6549.

P-

Page, N.J.; Coleman, R.G.; 1967. Serpentine-mineral analyses and physical properties. *U.S. Geological Survey Professionnal Paper*, B103-B107.

Paktunc A.D.; Cabri, L. J.; 1995. A proton- and electron-microprobe study of gallium, nickel and zinc distribution in chromian spinel. *Lithos*, 35, 261-282.

Pan, U., Fleet, M.E.; 1991. Barian feldspar and barian-chromian muscovite from the Hemlo area, Ontario. *The Canadian Mineralogist*, 29, 481-498.

Pansu, M.; Gautheyrou, J.; 2003. L'analyse du sol : minéralogique, organique et minérale. *Springer*, 993 p.

Parfitt, R.L.; 1980. Chemical properties of variable charge soils. *In:* Theng, B.K.G. (Ed), soilswith variable charge. New Zealand Society Soil Science, Lower Hutt, New Zealand, 167-194.

Parker, D.R.; Pedler, J.F.; 1996. Reevaluation of the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants. *Plant Soil*, 196, 223-228.

Parthasarathy, G.; Choudary, B.M.; Sreedhar, B.; 2003. Ferrous saponite from the Deccan Trap, India, and its application in adsorption and reduction of hexavalent chromium. *American Mineralogist*, 88, 11-12, 1983-1988.

Pattanapipitpaisal, P.; Brown, N.L.; Macaskie, L.E.; 2001. Chromate reduction and 16S rRNA identification of bacteria isolated from a Cr(VI)-contaminated site. *Applied Microbiolgy and Biotechnology*, 57, 1-2, 257-261.

Pawlisz, A.V.; Kent, R.A.; Schneider, U.A.; Jefferson, C.; 1996. Canadian water quality guidelines fro chromium. *Envon. Toxicol. Water Qual*. 12, 185-193.

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.

Peijnenburg, W. J. G. M.; Jager, T.; 2003. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotox. Environ. Safe*, 56, 63-77.

Perrier, N.; Colin, F.; Jaffré, T.; Ambrosi, J-P.; Rose, J.; Bottero, J-Y.; 2004. Nickel speciation in *Sebertia acuminata*, a plant growing on a lateritic soil of New Caledonia. *C. R. Geoscience*, 36, 567-577.

Perrier, N.; Ambrosi, J.P.; Colin, F., Gilkes R.J., 2006. Biogeochemistry of a regolith: The New Caledonian Koniambo ultramafic massif. *Journal of Geochemical Exploration*, 1-3, 54-58.

Peterson, M.L.; Brown, G.E.; Parks, G.A.; Stein, C.L.; 1997. Differential redox and sorption of Cr(III/VI) on natural silicate and oxides minerals: EXAFS and XANES results. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 61, 16, 3399-3412.

Proctor, J.; 1970. Magnesium as a toxic element. *Nature*, 227, 5259, 742-743.

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

Proctor, J.; Johnston, W.R.; 1981. Growth of serpentine and non-serpentine races of Festuca-rubra in solutions simulating the chemical conditions in a toxic serpentine soil. *J. of Ecology*, 69, 3, 855-869.

Proctor, J., Nagy, L.; 1992. Ultramafic rocks and their vegetation: An overview. *In* Baker, A.J.M., ProctorJ., and Reeves R.D. eds., The vegetation of ultramafic (serpentine) soils: Andover, MA, Intercept,. 469-494.

Proctor, J.; 2003. Vegetation and soil plant chemistry on ultramafic rock in the tropical Far East. *Persp. in Plant Ecol. Evol., and Syst.*, 6/1,2, 105-124.

Puzon, G.J.; Roberts, A.G.; Kramer, D.M.; Xun, L.; 2005. Formation of soluble organo-chromium(III) complexes after chromate reduction in the presence of cellular organics. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2811-2817.

Q-

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

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

R-

Rabenhorst, M.C.; Foss, J.E.; Fannings, D.S.; 1982. Genesis of Maryland soils formed from Serpentinite. *Soil Si.c Soc. of Am. J.*, 46, 3, 607-616.

Rai, D.; Sass, B.M.; Moore, A.; 1987. Chromium(III) hydrolysis constants and solubility of chromium(III) hydroxide. *Inorg. Chem*., 26, 345-349.

Rai, D.; Zachara, J.M.; 1988. Chromium reactions in geologic materials; *Palo Alto, CA, Electric Power Research Institute*.

Rai, D.; Eary, L.E.; Zachara, J.M.; 1989. Environmental chemistry of chromium. *Sci. Tot. Environ.*, 86, 15-23.

Rais, D.; Nowack, B.; Schulin, R.; Luster, J.; 2006. Sorption of trace metal by standard and micro suction cups in the absence and the presence of dissolved organic carbon. *J. Environ. Qual.*,35, 50-60.

Reatto, A.; Bruand, A.; Silva, E.M.; Martins, E.S.; Brossard, M.; 2007. Hydraulic properties of the diagnostic horizon of latosols of a regional toposequence across the Brazilian Central Plateau. *Geoderma*, 139, 51-59.

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, J.M.; 2000. Metal-accumulating plants. *Phytoremediation of Toxic Metals*, 195-229.

Reeves, R.D.; Baker, A.J.M.; Becquer, T.; Echevarria, G.; Miranda, Z.J.G.; 2007. The Flora and Biogeochemistry of the Ultramafic Soils of Goiás State, Brazil. *Plant and Soil*, 293, 1-2, 107-119.

Ribeiro, J.F.; Sano, S.M.; Macedo, J.; Silva, J.A.; 1983. Os principais tipos fitofisionômicos da região dos cerrados. Planaltina: Embrapa-CPAC. *Boletim de Pesquisa*, 21, 28p.

Richard, F.C.; Bourg, A.C.M.; 1991. Aqueous geocjhemistry of chromium: A review. *Wat. Res.*, 25, 807-816.

Rivalenti, G.; Girardi, V.A.V.; Sinigoi, S.; Rossi, A.; Siena, F.; 1982. The Niquelandia Mafic-ultramafic complex of Central Goias, Brazil. Petrological considerations. *Rev. Bras. Geoc.*, 12, 380-391

Robert, M.; 1996. Le sol, interface dans l'environnement. *Masson, Paris*, 244p.

Robles-Camacho, J.; M.A., Armienta; 2000. Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, México; *Journal of Geochemical Exploration*, 68, 167-181.

Robinson, B. H.; Leblanc, M.; Petit, D.; Brooks, R.R.; Kirkman, J.H.; Gregg, P.E.H.; 1998. The potential of Thlaspi caerulescens for phytoremediation of contaminated soils. *Plant and soil*, 10p.

Rutland, F.H.; 1991. Environmental compatibility of chromium-containing tannery and other leather product wastes at land disposal sites. *J. of the Am. Leather Chemists Association*, 86, 10, 364-375.

S-

Sack, R.O.; Ghiorso, M.S.; 1991. Chromian spinels as petrogenetic indicators: Thermodynamics and petrological applications. *American Mineralogist*, 76, 827-847.

Santos, J.F.; 1974. Fatores de contrôle na concentraçao de niquel lateritico condicionado peda evoluçao geologica e geomorfologia do complexo basico-ultrabasico de Sao Joao do Piaui (PI). *XXVIII Congr. Bras. Geol. Porto Alegre*, 25-32.

Sauvé, S.; Dumestre, A.; McBride, M.; Hendershot, W.; 1998. Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb^{2+} and Cu^{2+}. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 1481-1489

Sauvé, S.; 2003. The role of chemical speciation in bioavailability. *In:* Naidu R, Gupta V.V.S.R, Kookana R.S, Rogers S, Adriano D. (Eds), Bioavailability, Toxicity and Risk Relationships in Ecosystems. Science Publishers, Enfield, 59-82.

Scheifler, R.; Schwartz, C.; Echevarria, G.; De Vaufleury, A.; Badot, P. M.; Morel, J. L.; 2003. "Nonavailable" soil cadmium is bioavailable to snails: evidence from isotopic dilution experiments. *Environ. Sci. Technol*, 37, 81-86.

Schramel, O.; Michalke, B.; Kettrup, A.; 2000. Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *Sci. Total Environ.* 263:11-22.

Schroeder, D.C.; Lee, G.F.; 1975. Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, Air, Soil Pollution,* 4, 355-365.

Schulze, D.G.; Schwertmann, U.; 1984. The influence of aluminium on iron oxide. X. Properties of Al-substitued goethites. *Clay Min.*, 19, 521-539.

Schwertmann, U.; 1964. Diffrrerenzierung der Eisenoxide des Bodens durch extraction mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernaehr. Dueng. Bodenkd.* 105, 194-202.

Schwertmann, U.; 1979. The influence of aluminium on iron oxides. V. Clay mineral as sources of aluminium. *Soil Sci.*, 128, 195-200.

Schwertmann, U.; Latham, M.; 1986. Properties of iron oxides in some New Calédonian oxisols. *Geoderma*, 39, 105-123.

Schwertmann, U.; Gasser, U.; Sticher, H.; 1989. Chromium-For-Iron substitution in synthetic goethites. *Geochim. et Cosmochim. Acta,* 53, 6, 1293-1297.

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

Sears, S.O.; Langmuir, D.; 1982. Sorption and mineral equilibria controls on moisture chemistry in a C-horizon soil. *Journal of Hydrology*, 56, 3-4, 287-308.

Sedlak, D.; Chan, P.G.; 1997. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 11, 2185-2192.

Shanker, A.K.; Cervantes, C.; Loza Tavera, H.; 2005. Avudainayagam S., 2005. Chromium toxicity in plants. *Environment International* 31, 739-753.

Shannon, R.D.; Chenavas, J.; Joubert, J.C.; 1976. Bond strength considerations applied to cation coordination in normal and high-pressure oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 12, 1-2, 1, 16-30.

Shewry, P. R.; Peterson, P. J.; 1976. Distribution of chromium and nickel in plants and soil from serpentine and other sites. *J. Ecol.*, 64, 195-212.

Shitza, A.; Swennen, R.; Tashko, A.; 2005. Chromium and nickel distribution in soils, active river, overbank sediments and dust around the Burrel chromium smelter (Albania). *J. of Geochim. Exploration*, 87, 92-108.

Shuman, L.M.; 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science,* 140:11-22.

Sinaj, S.; Mächler, F.; Frossard, E.; 1999. Assessment of isotopically exchangeable zinc in polluted and nonpolluted soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 1618-1625.

Smethurst, P.J.; 2000. Soil solution and other soil analyses as indicators of nutrient supply: a review. *For. Ecol. Manage*ment, 138, 397-411.

Smolders, E.; Brans, K.; Földi, A.; Merckx, R.; 1999. Cadmium fixation in soils measured by isotopic dilution. *Soil Sci. Soc. Am. J*., 63, 78-85.

Soane, BD; Saunder, D.H.; 1959. Nickel and Chromium toxicity of serpentine soil in Southern Rhodesia. *Soil Sci.*, 88, 322-330.

Solovitch-Vella, N.; Garnier, J.-M.; Ciffroy, P.; 2006. Influence of the colloid type on the transfer of ^{60}Co and ^{85}Sr in silica sand column under varying physicochemical conditions. *Chemosphere,* 65, 324-331.

Spier, C.A.; Ferreira Filho, C.F.; 2001. The chromite deposits of the Bacuri mafic-ultramafic layered complex, Guyana Shield, Amapa State, Brazil. *Economic Geology*, 96.

Sposito, G.; 1984. The surface chemistry of soils, Oxford University Press, New York, 234p.

Srivastava, S.; Prakash, S.; Srivastava, M.M.; 1999. Chromium mobilization and plant availability – the impact of organic complexing ligands. *Plant soil,* 212, 203-208.

Stepniewska, Z.; Bucior, K.; Bennicelli, R.P.; 2004. The effects of MnO_2 on sorption and oxidation of Cr(III) by soils. *Geoderma,* 122, 291-296.

Sterckeman, T.; Perriguey, J.; Caël, M.; Schwartz, C.; Morel, J. L. Applying a mechanistic model to cadmium uptake by Zea mays and Thlaspi caerulescens: consequences for the assessment of the soil quantity and capacity factors. *Plant Soil*, 262, 289-302.

Stumm, W.; 1992. Chemistry of the solid-xater interface: Process at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. New York, NY, John Wiley&Sons, 428p.

Suita, M.T.F.; Strieder, A.J.; 1996. Cr-spinels from Brazilian mafic-ultramafic complexes: metamorphic modifications, *International Geology Review*, 38, 245-267.

Sumner, M.E.; 2000. Handbook of Soil Science. *In:* CRC Press, Boca Raton.

Szulczewski, M. D.; Helmke, P. A.; Bleam, W. F. 1997. Comparison of XANES analyses and extractions to determine chromium speciation in contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2954-2959.

T-

Tamm, O.; 1922. Eine Methode zur Bestimmung der organischen Komponenten des Gelkomplexes im Boden. *Medd. Statens Skogsförsôk*, 19, 385-383.

Tardy, Y.; 1993. Pétrologie des latérites et sols tropicaux. Masson, Paris.

Taylor, R.M.; 1968. The association of manganese and cobalt in soils- further observations. *J. Soil Sci*., 19; 77-80.

Tebo, M.B.; Johnson, H.A.; McCarthy, J.; Templeton, A.S.; 2005. Geomicrobiology of manganese(II) oxidation. *Trends in microbiology*, 13, 9, 421-428.

Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M.; 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem*. 51:844-851.

Tiller, K. G.; Honeysett, J. L.; de Vries, M. P. C. Soil zinc and its uptake by plants. I. Isotopic exchange equilibria and the application of tracer techniques. *Aust. J. Soil Res.* 1972, 10, 151-164.

Tokunaga, T.K.; Wan, J.; Firestone, M.K.; Hazen, T.C.; Schwartz, E.; Sutton, S.R.; 2001. Chromium diffusion and reduction in soil aggregates. *Env. Sc. Tech.*, 35, 3169-3174.

Tokunaga, T.K.; Wan, J.; Firestone, M.K.; Hazen, T.C.; Olson, K.R.; Herman, D.J.; Sutton, S.R.; Lanzirotti, A.; 2003. In situ reduction of chromium(VI) in heavily contamined soils through organic carbon amendment. *J. Environ. Qual.*, 32, 1641-1649.

Tokunaga, T.K.; Wan, J.; Lanzirotti, A.; Sutton, S.R.; Newville, M.; Rao, W.; 2007. Long-term stability of organic carbon-stimulated chromate reduction in contaminated soils and its relation to manganese redox status. *Environ. Sic. Technol.*, 41, 4326-4331.

Tongtavee, N.; Shiowatana, T. J.; McLaren, R. G.; Gray, C. V.; 2005. Assessment of lead availability in contaminated soil using isotope dilution techniques. *Sci. Tot. Environ*., 348, 244-256.

Torrent, J.; Schwertmann, U.; 1987. The reductive dissolution of Synthetic goethite and hematite in Dithionite, *Clay minerals*, 22, 3, 329-337.

Traoré, D.; Beauvais, A.; Chabaux, F.; Peiffert, C.; Parisot, J.-C.; Ambrosi, J.-P.; Colin, F.; 2008. Chemical and physical tranfers in an ultramafic rock weathering profile: part 1 Supergene dissolution off Pt-Bearing chromite. *Am. Mineralogist*, 93, 22-30.

Trescases, J.J.; 1975. L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale- Formation des gisements nickélifères de Nouvelle-Calédonie. *Mémoire ORSTOM 78*, 259p.

Trescases, J-J.; 1979. Remplacement progressif des silicates par les hydroxydes de fer et de nickel dans les profils d'altération tropicale des roches ultrabasiques. Accumulation résiduelle et épigénie, *Strasbourg and Sci Géol. Bull.*, 32, 181-188.

Trescases, J.J.; Oliveira, S.M.B.; 1981. A jazida de niquel de Barro *Alto, Simp. Geol. Centro-oeste Bras., Goiâna*: 519-538.

Trolard, F.; Bourrier, G.; Jeanroy, E.; Herbillon, A. J.; Martin, H.; 1995. Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1285-1297.

Turner, M.A.; Rust, R.H.; 1971. Effects of Chromium on growth and mineras nutrition of Soybeans. *Soil Science Society of American Proceedings*, 35, 5, 755.

U-

Ulmer, G.; 1974. Alteration of chromite during serpentinization in the Pennsylvania-Maryland District. *American Mineralogist*, 59, 1236-1241.

Ure, A.M.; Berrow, M.L.; 1982. Environemental chemistry, vol. 2, *Ryal Soc. Of Chem., London*, chap.3.

V-

Van Leeuven, H.; Raewyn, M.T.; Buffle, J.; Cleven, R.F.M.; Davison, W.; Puy, J.; Van Riemsdijk, W.H.; Sigg, L.; 2005. Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 22, 8545-8554.

Vergnano Gambi, O.; Gabbrielli, R.; Roots, S.R., 1982. Nickel, chromium and cobalt in plants from Italian serpentine areas. *Acta Oecologia*, 3, 17, 291-306.

Vidal-Torrado, P.; Macias, F.; Calvo, R.; Gomes de Carvalho, S.; Christofaro Silva, A., 2006. Genese de solos derivados de rochas ultramaficas serpentinizadas no sudoest de Minas Gerais. *Rev. Bras. Geoc.*, 30, 523-541.

Viera Coelho, A.C.; Poncelet, G., Ladrière, J., 2000. Nickel, iron-containing clai minerals from Niqueländia deposit, Brazil 1. Characterization. *Applied Clay Science,* 17, 163-181.

Von Knorring, O.; Condliffe, E.; Tong, Y.L.; 1986. Some mineralogical and geochemical aspects of chromium-bearing skarn minerals from Northern Karelia, Finland. *Bulletin of the Geologiacl Society of Finland*, 58, 277-292.

W-

Wakley, A.; Black, I.A.; 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.,* 37, 252-263.

Waksmann, S.A.; 1936. Humus, origin, chemical composition and importance in nature. *Baillère*, Tindall and Cox, London.

Walker, R.B.; 1954. The ecology of serpentine soils: A symposium. II. Factors affecting plant growth on serpentine soils. *Ecology,* 35, 259-266.

Weaver, R.M; Hochella, Jr. M.F.; 2003. The reactivity of seven Mn-oxides with Cr(3+)aq: A comparative analysis of a complex environmentally important redox reaction. *Am. Mineral,* 88, 2016-2027.

Wenzel, W.W.; Wieshammer, G.; 1995. Suctioncup materials and their potential to bias trace-metal analysis of soil solutions – a review. *Int. J. of Environmental analytical chemistry,* 59, 2-4, 277-290.

Whiting, S.N.; Reeves R.D.; Richards, D.; Johnson, M.S.; Cooke, J.A.; Malaisse, F.; Paton, A.; Smith, J.A.C.; Angle, J.S.; Chaney, R.L.; Ginocchio, R.; Jaffré, T., Johns, R.; McIntyre, T.; Purvis, O.W.; Salt, D.E.; Schat, H.; Zhao, F.J.; Baker, J.M.; 2004. Research priorities for conservation of metallophyte biodiversity and their potential for restoration and site remediation. *Restoration ecology,* 12, 1, 106-116.

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

WHO, World Health Organization; 1993. Guidelines for drinking-water quality, volume 1, recommandations, 2nd ed., WHO Geneva, 188p.

Wittbrodt, P.R.; Palmer, C.D.; 1995. Reduction of Cr(VI) in the presence of excess soil fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.,* 29, 255-263.

Wolf, A. M.; Baker, D. E.; Pionke, H. B.; 1986. The measurement of labile phosphorus by the isotopic dilution and anion resin methods. *Soil Science*, 141, 60-70.

World Reference Base of Soil, http://www.fao.org/ag/agl/agll/wrb/

Y-

Yongue-Fouateu, R.; Ghogomu, R.T.; Penaye, J.; Ekodeck, G.E; Stendal; H.; Colin, F.; 2006. Nickel and cobalt distribution in the laterites of the Lomie region, south-east Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*, 45, 1, 33-47.

Young, S.D.; Zhang, H.; Tye, A.M.; Maxted, A.; Thums, C.; Thornton, I.; 2005. Characterizing the availability of metals in contaminated soils. I. The solid phase: sequential extraction and isotopic dilution. *Soil Use Management*, 21, 450-458.

Z-

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

Zachara, J.M.; Cowan, C.E.; Schmidt, R.L.; Ainsworth, C.C.; 1988. Chromate adsorption by kaolinite. *Clays and clay minerals*, 36, 4, 317-326.

Zachara, J.M.; Ainsworth, C.C.; Cowan, C.E., Resch, C.T.; 1989. Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 418-428.

Zayed, A. M.; Terry, N.; 2003. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant Soil*, 249, 139-156

Zhang, H.; Davison, W.; Knight, B.; McGrath, A.; 1998. In Situ Measurements of Solution Concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environ. Sci. Technol.*, 32,704-710

Zhang X.H., Liu J., Huang H.T., Chen J., Zhu Y.N., Wang D.Q., 2006. Chromium accumulation by the hyperaccumulator plant *Leersia hexandra* Swartz. *Chemosphere*, 67, 1138-1143.

RESUMO DA TESE

Fontes e dinâmica do cromo nos solos ultramáficos de Niquelândia, Brasil

Os solos ou as coberturas de alteração constituem um dos principais compartimentos dos ecossistemas continentais. Estes ecossistemas são situados na interface entre a litosfera, a atmosfera, a hidrosfera e a biosfera (Robert, 1996). O solo é, por sua vez, fonte e sistema acumulador de contaminantes, de origem geoquímica ou de atividades antrópicas. Numerosas reações de transformação, mobilização e de transferência de elementos químicos para as águas e as plantas, sob intervenção ou não dos organismos vivos, têm lugar dentro dos solos e contribuem assim, para considerá-los como «reatores biogeoquímicos» (Bourrelier et Berthelin, 1998). Como conseqüência, os solos têm um papel fundamental no funcionamento dos ciclos biogeoquímicos e sobre a qualidade da água subterrânea. Assim, os solos têm importância crucial na transferência de contaminantes para a cadeia trófica. Dada a capacidade limitada de acumulação, retenção e depuração de poluentes, os solos constituem um ambiente muito sensível à poluição, exigindo melhor conhecimento sobre eles com o objetivo de minimizar os impactos da poluição no espaço e no tempo (Bourrelier et Berthelin, 1998).

Os elementos-traço (ET), dos quais o cromo faz parte, estão presentes naturalmente nas rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas, por vezes, em concentrações importantes, como nas rochas ultramáficas. A alteração química destas rochas, portadoras naturais dos metais, conduz à liberação e à redistribuição de ET nos solos.

Os processos de dissolução, precipitação, sorção e desorção são responsáveis pela dinâmica dos ET nos solos e consequentemente dos riscos ecotoxicológicos (Brown et al., 1999). Entretanto, não é somente a presença de ET que induz o impacto sobre o ecossistema, mas sua biodisponibilidade. Esta é condicionada pela mobilidade e interação dos ET com soluções e organismos vivos.

A estabilidade geológica dos crátons das zonas intertropicais, assim como o clima quente e úmido favorecem a alteração das rochas e permitem o desenvolvimento de espessos mantos de alteração laterítica podendo atingir mais de cem metros de espessura (Pedro, 1968; Tardy, 1993). Estes mantos de alteração representam os importantes jazimentos metálicos, como nos ambientes ultramáficos (Ni, Co, Pt) e abrigam ecossistemas particulares. A extração mineral coloca em risco esses ecossistemas, como no caso de Niquelândia. Torna-se então fundamental conhecer melhor tais ecossistemas e seu funcionamento, para melhor conservar e protegê-los. A região de Niquelândia é uma área de estudo excepcional interessando ao «desenvolvimento da explotação mineira, preservação do meio natural e restauração ecológica».

As rochas ultramáficas são rochas mantélicas que afloram sob condições tectônicas particulares. Os solos desenvolvidos sobre estas rochas são conhecidos por serem muito ricos em metais e mais particularmente em níquel e cromo. As características químicas particulares destes solos favorecem o desenvolvimento de ecossistemas específicos, fortemente endêmico, adaptados aos metais e à baixa fertilidade dos solos (Jaffre, 1980).

Neste ambiente, o estudo do cromo e da dinâmica dos solos implica na abordagem dos diferentes compartimentos do solo, i.e. a matriz sólida, a solução e os organismos. No meio natural, o cromo está presente sob duas valências: o cromo trivalente [Cr(III)] e o cromo hexavalente [Cr(VI)]; este ultimo conhecido por sua forte toxidez e os problemas ambientais que acarreta (Barlett et James, 1996).

Assim, o estudo dos solos do maciço ultramáfico de Niquelândia (Goiás, Brasil), nesta tese visa a: i) conhecer as fontes e compreender a variabilidade dos teores de cromo; ii) caracterizar a ocorrência do cromo, os mecanismos de fixação e as soluções do solo, iii) quantificar e caracterizar a biodisponibilidade e a mobilidade do cromo sobre água-solo-planta, a fim de avaliar os riscos potenciais de mobilização.

Apos expor o estado da arte, apresentar a área de estudo e os métodos utilizados, este estudo se direciona para dois grandes eixos. O primeiro trata mais particularmente do compartimento sólido dos solos. No primeiro momento, foi feito o estudo mineralógico a fim de conhecer a natureza (composição química e mineralógica) e os principais processos pedológicos. A segunda parte apresenta os resultados do conjunto das investigações focadas na solução do solo. Com objetivo de quantificar e caracterizar o cromo lábil, diferentes abordagens foram utilizadas no estudo da disponibilidade e mobilidade do cromo nos solos. Por fim, a conclusão geral discute o conjunto dos resultados, propõe um modelo sobre a dinâmica do cromo na escala do solo e da topossequência e expõe os principais conhecimentos trazidos por este estudo sobre os processos que regem a mobilidade e a disponibilidade do cromo nos solos de Niquelândia.

Contexto geológico

Em razão dos seus recursos potenciais em níquel é que os geólogos inicialmente dispensaram sua atenção aos maciços ultramáfico do Brasil e notadamente sobre o complexo de Niquelândia, Goiás, Brasil. Assim, o primeiro trabalho sobre este complexo é um relatório final de estudo sobre Niquelândia elaborado por Araújo et al. (1972). Posteriormente, durante o ultimo quarto do século XX, vários estudos tratando da alteração deste maciço e mais particularmente da formação dos alteritos ricos em Ni foram realizados pela comunidade internacional e pelos pesquisadores brasileiros (Figueiredo et al., 1970; Bosio et al., 1975; Melfi et al., 1980; Trescases et Oliveira, 1981; Leonardos et al., 1982; Novikoff et al., 1983; Marini et al., 1984; Colin et al., 1985 et 1990; Oliveira et al., 1992). Paralelamente, numerosos estudos buscando a origem e o contexto tectônico do complexo foi realizado, majoritariamente por brasileiros (Rivalenti et al., 1981; Girardi et al., 1986; Ferreira-Filho et al., 1992 et 1994).

Situado no Estado de Goiás, Brasil, o complexo ultramáfico intrusivo do Maciço de Goiás compreende o conjunto de três corpos: Barro-Alto, Niquelândia e Canabrava, de idade

mesoproterozóïca (Ferreira-Filho et al., 1994). O complexo de Niquelândia aflora numa faixa SSW-NNE de 40 por 20 quilômetros a nordeste da cidade homônima. Apresentando um mergulho geral de 60° para oeste, é subdividido de leste para oeste em três zonas, ou camadas: ultramáfico, central e somital (Motta et al. 1972). A zona ultramáfica, com largura média de 4 km, é a que possui as maiores altitudes, atingindo cerca de 1100m. Veios de cromita aparecem intercalados nesta zona (Melfi et al., 1980; Rivalenti et al., 1981). A zona central é mais espessa (8 km), sendo constituída essencialmente por gabros. Por fim, a zona somital apresenta diferentes tipos de litológicos: plagioclásio-piroxenito, gabro-anortosito e anortosito.

O complexo ultramáfico forma um maciço montanhoso aflorante, margeado por gabros menos resistentes à alteração supergênica, dominando vastas extensões aplainadas de origem metasedimentar. Dentro do maciço, nas zonas baixas predominam formas de baixos-fundos cobertos de materiais ferruginosos coluvionares, por vezes endurescidos como couraças, na proximidade dos eixos de drenagem. Estes baixo-fundos são ladeados por colinas de vertentes com forte inclinação, onde aflora a rocha pouco alterada ou laterítica. O topo das colinas mais altas é sempre coberto por um nível de silcrete, que atua como protetor contra a erosão e condicionante deste relevo. A formação deste silcrete é atribuida à peneplanização do continente sul-americano, no Terciário Inferior (King, 1956).

A alteração de um maciço ultramáfico conduz à formação de um depósito laterítico, que sob um contexto morfo-tectônico, suficientemente estável, garante a preservação do manto de alteração. Por outro lado, a falta de laterito permite que a erosão progrida mais rapidamente que a alteração. Os depósitos de Ni, como os de Goiás são em geral associados a superfícies de aplainamento, cujo tempo de formação corresponde a vários milhões, ou até várias dezenas de milhões de anos (Melfi et al., 1980). O relevo atual do Brasil foi esculpido após o Cretáceo Superior, após o soerguimento do continente Sul-Americano.

O clima intertropical, se caracteriza pelo forte contraste entre a estação úmida (outubro – março) e a estação seca (maio – setembro), e por uma estreita amplitude térmica anual. A temperatura média fica entre 18 et 22°C, e as precipitações regionais variam de 1400 a 1700 mm.

A vegetação que se desenvolve na região é do tipo savana, conhecido sob denominação de «Cerrado» no Brasil. O Cerrado é considerado como um *hotspot* de conservação mundial da biodiversidade (Myers et al., 2000). O Cerrado desenvolve sobre os três sítios ultramáficos (Niquelândia, Barro-Alto e Canabrava) ricamente mineralizados (Co, Cr, Ni), apresentam um forte endemismo e uma flora tolerante até mesmo hiperacumuladora de metais (Brooks et al., 1990; Reeves et al., 2007).

O estudo pedológico regional, realizado em 2005 permitiu descrever a distribuição dos solos em função das variações geológicas e geomorfológicas. Poços pedológicos foram abertos ao longo de uma toposequência representativa do meio.

Os três solos selecionados se desenvolveram sobre rochas ultramáficas, correspondendo a:

- um Cambisolo (WRB, 1998) pouco profundo com alterito «garnierítico»: **perfil NIQ I**.
- um *Ferralsol* (WRB, 1998) desenvolvido na base da colina, no nível da

quebra da inclinação: **perfil NIQ II**.

- e um *Ferralsol* (WRB, 1998) desenvolvido sobre a zona plana do fundo do vale: **perfil NIQ III**.

A rocha mãe assim como o silcrete, os veios de cromitas, o gabro e as garnieritas foram também amostrados e analisados neste estudo.

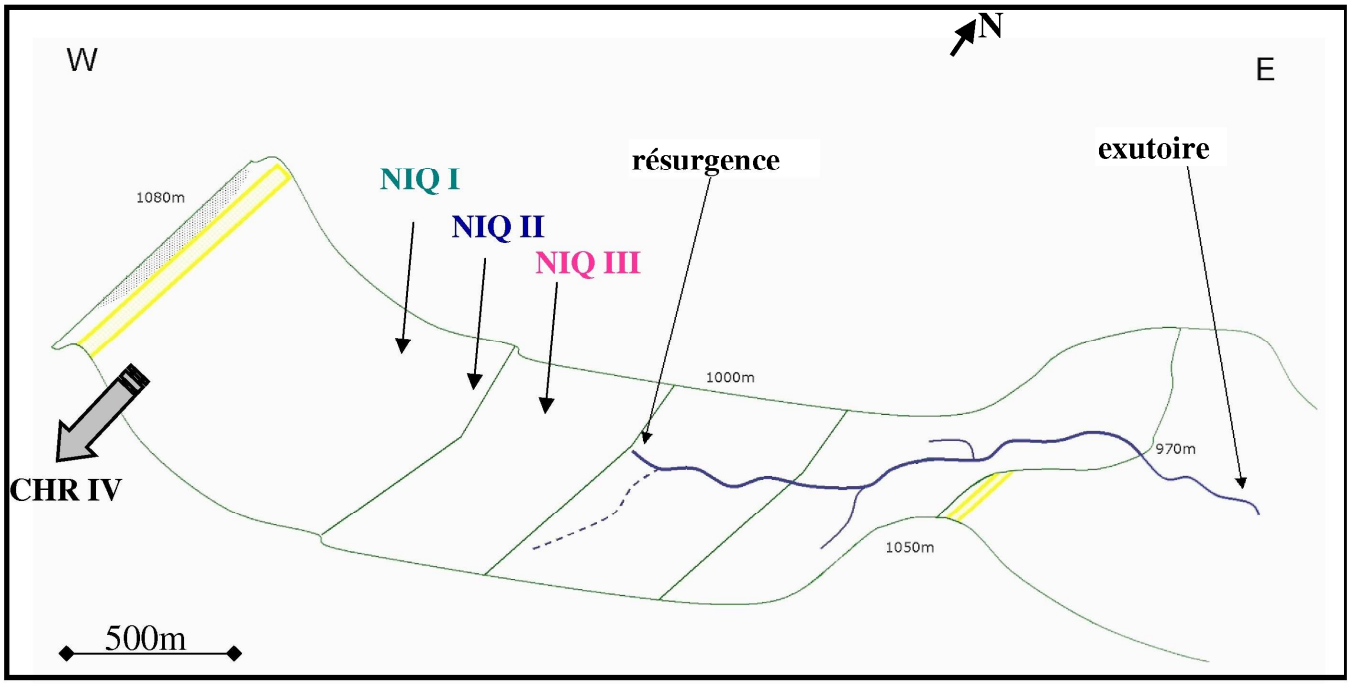

Figura 1 – Esquema da bacia de drenagem e localização dos solos.

Métodos

Caracterização dos solos

As principais características (textura, estrutura, capacidade de retenção, densidade e granulometria) dos solos foram determinadas, assim como os valores de pH H_2O e pH/ KCl. A composição total dos solos foi estudada por ataque ácido e o teor em matéria orgânica segundo o método Walkley et Black (1934).

Mineralogia e compartimentação do cromo nos solos

As diferentes fases minerais dos solos foram estudadas por difratometria de raios X, *mössbauer*, espectrometria de absorção X (XANES e EXAF; *Synchrotron - Swiss Light Source*), por microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado e por microssonda eletrônica. O estudo mineralógico, realizado em Orsay e na Universitdade de Brasília nos laboratórios do instituto de geociências, permitiu caracterizar tanto as fases mineralógicas maiores como as menores que podem ser fontes ou portadoras de metais no interior dos diferentes solos.

A compartimentação dos elementos nos solos foi estudada por micro-fluorescência e por extrações seletivas seqüenciais. As extrações químicas em paralelo foram igualmente realizadas a fim de melhor caracterizar e quantificar a compartimentação entre Cr(III) e Cr(VI)

extratível, respectivamente, com soluções de KCl e KH_2PO_4 (Bartlett et James, 1996).

A composição química e mineralógica, bem como o arranjo das principais fases minerais dos solos foram estudados através de métodos físicos e químicos.

Quantificação do cromo trocável

As cinéticas de troca isotópica (CEI) do cromato permitiram avaliar a ¨trocabilidade¨ do cromato nos solos. O compartimento mais lábil em cromato pode assim ser quantificado e caracterizado no conjunto dos solos, graças a este método inovador, utilizando $^{51}CrO_4^{2-}$ como traçador. O método de troca isotópica se basea no principio de que um traçador isotópico em solução introduzido no sistema solo se distribui entre o compartimento em solução e as fases sólidas, da mesma maneira que o elemento não marcado (Tiller et al., 1972). Assim, seguindo a variação da concentração do traçador, a troca do Cr entre a solução e o sólido é quantificada e caracterizada. A CEI é um método que permite distinguir diferentes reservatórios de elementos disponíveis segundo sua cinética de troca e assim melhorar o conhecimento das ligações existentes entre o elemento trocável e as fases portadoras.

Mobilidade *in situ* e em colunas de elementos

A fim de avaliar a disponibilidade e a mobilidade do cromo nos solos, as soluções intersticiais foram coletadas em diferentes profundidades com a utilização de porcelanas porosas nos solos NIQ II e NIQ III, durante um ciclo climático completo. Os dispositivos foram instalados a cerca de 20, 70 e 150 centímetros no solo NIQ II e 20 e 150 cm no solo NIQ III. As soluções do solo foram coletadas quinzenalmente desde o inicio de dezembro de 2006 até junho de 2007 e posteriormente mais uma vez em fevereiro de 2008. Os horizontes amostrados permitiram obter tanto uma idéia do teor em Cr (VI), disponível nos diversos horizontes, como o acesso à composição da água de circulação nos solos dos perfis. As águas de superfície foram também amostradas na vertente que drena a bacia a fim de avaliar a mobilidade do cromo neste compartimento. Foram ainda medidos os teores em cátions, anions e carbono nas soluções.

As colunas de solo NIQ II foram igualmente utilizadas para caracterizar e quantificar a mobilidade do cromo ao longo do tempo. Três colunas foram preparadas, a fim de melhor representar a heterogeneidade do solo. Utilizando-se *rizons*, as soluções de percolação foram coletadas e analisadas duas vezes por semana durante 4 meses.

Resultados

Mineralogia e funcionamento pedológico

A alteração da rocha-mãe ultramáfica conduz, em um primeiro momento, à formação de esmectitas, por vezes niquelíferas, como a garnierita, e de óxidos de ferro. Quando a hidrólise se intensifica, Mg e Si são fortemente lixiviados, tornando as esmectitas instáveis. Nas partes profundas dos solos, em contato com a rocha-mãe, existem bolsões de garnierita, a qual representa uma fase portadora e transitória do Ni, e também do cromo.

Nos solos mais desenvolvidos, o Fe liberado dos minerais primários e das esmectitas, é rapidamente oxidado e se acumula nos perfis sob a forma de oxihidróxidos de Fe, como a

goethita e a hematita, sendo fortemente substituídos por Al, Ni e Cr, que são então as principais fases portadoras destes metais. Estes, inclusos na rede cristalina, não estão disponíveis em condições supergênicas. Localmente, «fantasmas» de garnierita alterada podem induzir a uma disponibilidade local maior do níquel.

Nos horizontes de superfície, a disponibilidade em nutrientes é mais elevada, o que prova a reciclagem biológica nos primeiros centímetros dos perfis. Nos horizontes da superfície, o níquel é fortemente disponível. A presença de plantas hiperacumuladoras de Ni nestes solos gera uma lente portadora deste metal, a qual induz uma dinâmica particular em superfície.

O único oxidante natural conhecido do Cr(III) nos solos é o oxido de manganês, que se reveste teoricamente de grande importância na dinâmica do cromo. Pequenas acumulações de óxidos de manganês observadas a montante da toposequência foram identificadas por DRX como birnessita. Nos solos da topossequência propriamente dita, observam-se majoritariamente películas muito difusas dentro da matriz de óxidos de Fe. A presença dos óxidos de manganês foi confirmada por microfluorescência-X e sob MEV.

Os níveis ricos em fragmentos e restos do desmantelamento do silcrete atestam a importância do coluvionamento no funcionamento da toposequência. O conjunto dos resultados, i.e., textura, estrutura, coloração, a composição química e mineralógica dos solos, mostram que os dois primeiros metros do solo NIQ III são exclusivamente compostos de material coluvial. Acrescente-se que as cromitas mostraram ser traçadores perfeitos do coluvionamento nesta toposequência (Garnier et al., 2008a; Garnier et al., 2008c).

As composições dos solos e os processos pedológicos colocados em evidência estão de acordo com os resultados dos estudos realizados sobre este tipo de solo em clima intertropical (Trescases, 1975; Nahon et al., 1982; Colin et al., 1985; Becquer et al., 2006). A pedogênese em Niquelândia é então controlada pelos fenômenos de hidrólise intensa, conduzindo à lixiviação dos alcalinos e de Si e à acumulação dos metais (Fe, Al, Cr, Ni, Mn), mas igualmente pela morfologia herdada do grande ciclo de erosão precedente e pelo coluvionamento de material oxidado. O conjunto das informações obtidas sobre a estrutura e a composição dos solos permitiu propor um modelo de formação e evolução dos solos da toposequência de Niquelândia ao longo do tempo (Fig. 2).

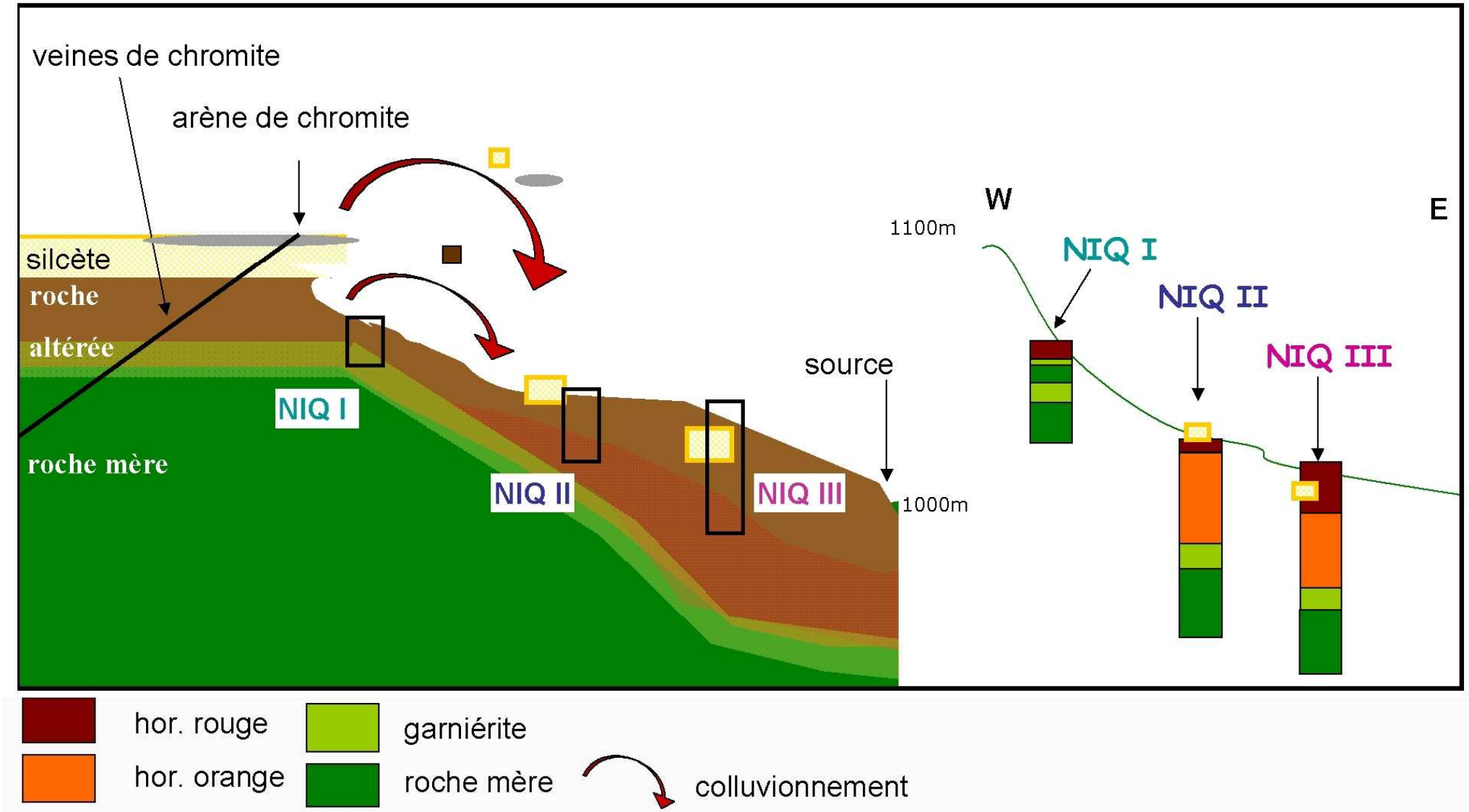

Figura 2 – Modelo da formação e da evolução da toposequência de Niquelândia.

Compartimentação do cromo

As fontes de cromo nos solos foram principalmente os minerais primários como as olivinas e piroxênios. As cromitas, que têm alta resistência à hidrólise constituem uma fase portadora significativa do Cr nestes perfis, se acumulam nos solos ao longo do tempo e, localmente, formam areias cromiféras. Como conseqüência, estas cromitas podem ser mobilizadas e enriquecer os perfis atuais por coluvionamento. O estudo das cromitas mostra assim que elas podem ter participado de vários ciclos pedogenéticos. Este estudo mostra igualmente que elas constituem uma fonte difusa de cromo nos solos. Os minerais secundários como as esmectitas (contêm até 10% de Cr) podem igualmente representar uma fonte de cromo nos solos. Esta compartimentação permite assim avaliar a dinâmica do cromo durante a pedogênese sobre o maciço de Niquelândia (Fig. 3).

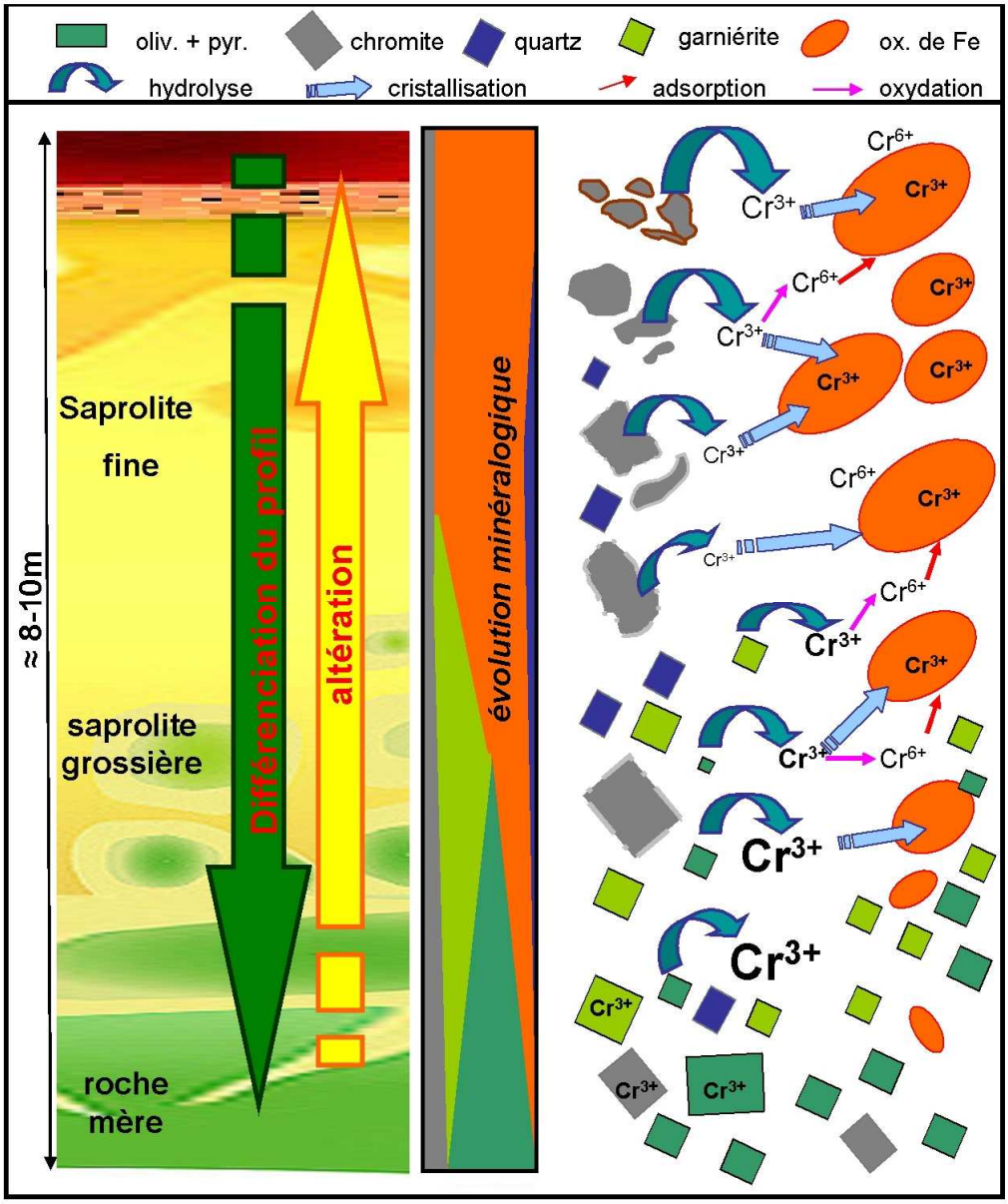

Figura 3 - Fonte e dinâmica do Cr nos perfis de alteração

Nas primeiras fases de alteração das rochas, o cromo é liberado pelos minerais primários (olivinas e piroxênios) e se associa às esmectitas niquelíferas (garnierita) e aos óxidos de Fe. O teor em cromo destes solos é particularmente elevado, variando de 5 000 a 12 000 mg kg^{-1}. O Cr é majoritariamente associado aos óxidos de Fe, i.e. 50 à 80 % do Cr_{tot}. A dinâmica do Cr é então principalmente controlada pelos óxidos de Fe nos solos de Niquelândia. O Cr aparece assim inicialmente pouco disponível para o ambiente, pois os óxidos de Fe estão bastante estáveis nos solos (Cornell et Schwertmann, 1996). Entretanto, uma fração importante do cromo é extratível, particularmente nos dois perfis, NIQ II e NIQ III, o que representa uma importância maior do ponto de vista ambiental.

A fração de cromo extraível e majoritariamente na forma tóxica (CrVI) ate 1 000 mg kg^{-1} são mais de 10% do Cr total. Estes valores são ate dez vezes superiores aos observados nos solos de Nova Calcedônia. O pH (pH_{KCl}-pH_{H2O}) positivo nos horizontes profundos destes solos indica uma capacidade de troca catiônica inferior a aniônica. Nestes horizontes, os teores de óxidos de ferro são altos e aqueles da matéria orgânica são baixos, enquanto o pH é inferior a 7. Como conseqüência, os óxidos têm carga positiva e podem participar na retenção de anions, como $HcrO_4^-$

Disponibilidade e mobilidade do cromo

A fim de conhecer os parâmetros que controlam a troca do Cr(VI) nestes solos, foram feitas as cinéticas de troca isotópica (CEI) sobre o Cr(VI). Este método, que mostrou sua eficácia para outros elementos como o níquel, permitiu caracterizar a dinâmica da reserva de metal trocável na fase sólida do solo. O aspecto cinético da troca do metal entre a fase sólida e a solução do solo é avaliado por este método, permitindo ter acesso à fração biodisponível. As cinéticas de troca isotópicas do cromato realizadas nestas amostras mostram que uma quantidade importante em cromo torna-se rapidamente disponível. Além desta troca muito rápida, verifica-se que é elevada a capacidade dos solos de manter a concentração em cromo na solução (poder tampão). O método de troca isotópica permitiu assim distinguir a fração lábil em diferentes compartimentos e quantificá-las, segundo velocidades de troca mais ou menos rápidas. Correlações significativas entre as frações mais rapidamente trocáveis e a fração granulométrica argilosa, bem como a associação do cromo aos óxidos de ferro amorfos ou mal cristalizados sugerem fortemente que a disponibilidade do Cr(VI) é controlada pela fração argila composta de óxidos de ferro. O estudo mineralógico da fração de granulometria argila indica que ela é constituída principalmente de goethita. Enfim, em vista dos resultados de CEI e mais particularmente das velocidades elevadas de troca, esses resultados sugerem uma adsorção do tipo esfera externa do cromato sobre as goethitas, que provavelmente apresentam cargas de superfície positivas.

As soluções do solo foram coletadas durante um ciclo sazonal completo, com a utilização de filtros porosos nos solos NIQ II e NIQ III, assim como as águas de superfície (ribeirão e escoamento). Os teores em cromo das águas são significativos dentro dos horizontes, apresentando uma importante fração de Cr(VI) lábil, ou seja, sob a forma de cromato. Os resultados completos mostram ainda que as concentrações em cromo nas soluções do solo são

elevadas ao longo de todo o ano e uma mobilidade importante do cromo nos solos. A disponibilidade não parece ser função da atividade biológica do solo. A água do riacho que drena a bacia apresenta teores menos elevados em cromo. Portanto, entre os solos e este ribeirão são vislumbrados processos seja de diluição, de adsorção ou mesmo de redução. Enfim, as águas de escoamento provenientes dos solos da colina, apresentam teores significativos em cromato, sugerindo que a gênese do Cr(VI) se situa neste nível. O óxido de Mn provavelmente exerce um papel importante na gênese do cromato lábil, pois se trata do único oxidante natural nos solos. O fator limitante desta gênese parece ser a baixa disponibilidade do Cr(III) destes solos, que provavelmente é mais importante nos primeiros estados de alteração da rocha-mãe que no interior dos solos desenvolvidos, constituídos quase exclusivamente de óxidos de Fe.

As experiências com as colunas em regime transitório durante 4 meses confirmam a disponibilidade em cromato. As concentrações em Cr(VI) das águas do solo obtidas destas soluções de solo extraídas com rizomas estão na mesma escala de valores que aquelas obtidas in-situ. Os teores em cromo se mostraram crescentes ao longo dos 4 meses da experimentação confirmando o forte poder tampão destes solos. As importantes diferenças observadas de uma a outra coluna, bem como as concentrações em Cr e Ni das soluções, mostram que a disponibilidade dos metais apresenta uma grande variabilidade espacial e temporal ligada principalmente à composição (óxidos de Fe, fases amorfas) e à textura local (proporção de argilas). Esta heterogeneidade se exprime as diferentes escalas, i.e. decimétrica (concentrações em Cr das colunas A>B>C; concentração em Ni muito importante localmente a 80cm de profundidade) e decamétrica (solo NIQ II e NIQ III).

Uma tendência se desenha entre o ΔpH e o teor de Cr extraído a KH_2PO_4 no conjunto dos solos. O ΔpH indica que nos solos compostos quase exclusivamente de óxidos de Fe, a capacidade de troca aniônica é superior à capacidde de troca catiônica. Este resultado está em acordo, de uma parte, com o controle da disponibilidade pelos óxidos. Estes resultados estão de acordo com o conjunto dos resultados, i.e. CEI, solução do solo e as grandes colunas de solo, sugerindo que a disponibilidade do cromato dos solos é controlada pela capacidade dos solos da adsorção do Cr(VI) e não pela capacidade de «produzir» o Cr(VI).

Esta importante fração lábil de cromato é colocada em evidência tanto em laboratório (extrações químicas, CEI, colunas) como *in situ* (porcelanas porosas). Em vista da toxicidade elevada do cromato em solução nos solos, mesmo em baixos teores (Shanker et al., 2005), as medidas obtidas nos solos NIQ II e NIQ III, indicam a existência de uma microflora e de uma vegetação adaptadas à estes teores de cromato. Entretanto, as medidas dos teores em Cr efetuadas em algumas plantas da toposequência não revelaram teores significativos em cromo. A ausência de enriquecimento em Cr das partes aéreas das plantas da toposequência sugere que a vegetação é certamente tolerante ao Cr(VI).

Conclusões gerais

Os solos desenvolvidos sobre o complexo ultramáfico de Niquelândia possuem um teor em cromo importante e uma fração significativa de cromo hexavalente facilmente disponível. A cinética de troca desta fração é rápida e seu poder de tamponamento é importante. Por conseqüência um impacto do Cr(VI) sobre a biodiversidade é prevista nestes solos. Entretanto, os resultados sugerem a existência de uma fauna e flora tolerante, referindo-se assim mais à disponibilidade ambiental.

O conjunto dos resultados indica um controle do Cr(VI) disponível pelos oxihidróxidos de ferro mal cristalizados ou sob a forma de goethita, que constituem a fração granulométrica de argila. A fração lábil do cromato é trocada rapidamente com a solução do solo, sugerindo que o cromato é fracamente retido pelos óxidos de Fe. A capacidade de adsorção dos solos parece ter uma grande influência na distribuição da disponibilidade em Cr(VI). O silcrete tem igualmente uma grande importância na dinâmica do cromo, via coluvionamento da cromita.

Enfim, a origem do Cr(VI) não pode ser claramente definida, mas a presença de óxidos de manganês sugere uma oxidação no interior do perfil. Considerando a baixa disponibilidade em Cr(III) nos solos, uma oxidação mais precoce pode ser sugerida, durante os primeiros estágios de alteração da rocha-mãe, quando da liberação do Cr(III) e do Mn a partir dos minerais primários. O conjunto das observações e os resultados dos trabalhos de campo permitem propor o seguinte cenário de mobilidade do cromo na toposeguencia: oxidação precoce do Cr(III) quando da liberação do cromo e do manganês pela hidrólise dos minerais primários e das argilas neo-formadas. Depois o Cr(VI) móvel é transportado por soluções do solo, sendo então parcialmente aprisionado no horizonte que apresenta uma capacidade de sorção dos anions. Este horizonte é formado pela fração argila constituída por goethita, que se comporta assim como um filtro, prendendo o Cr(VI) (Fig. 4).

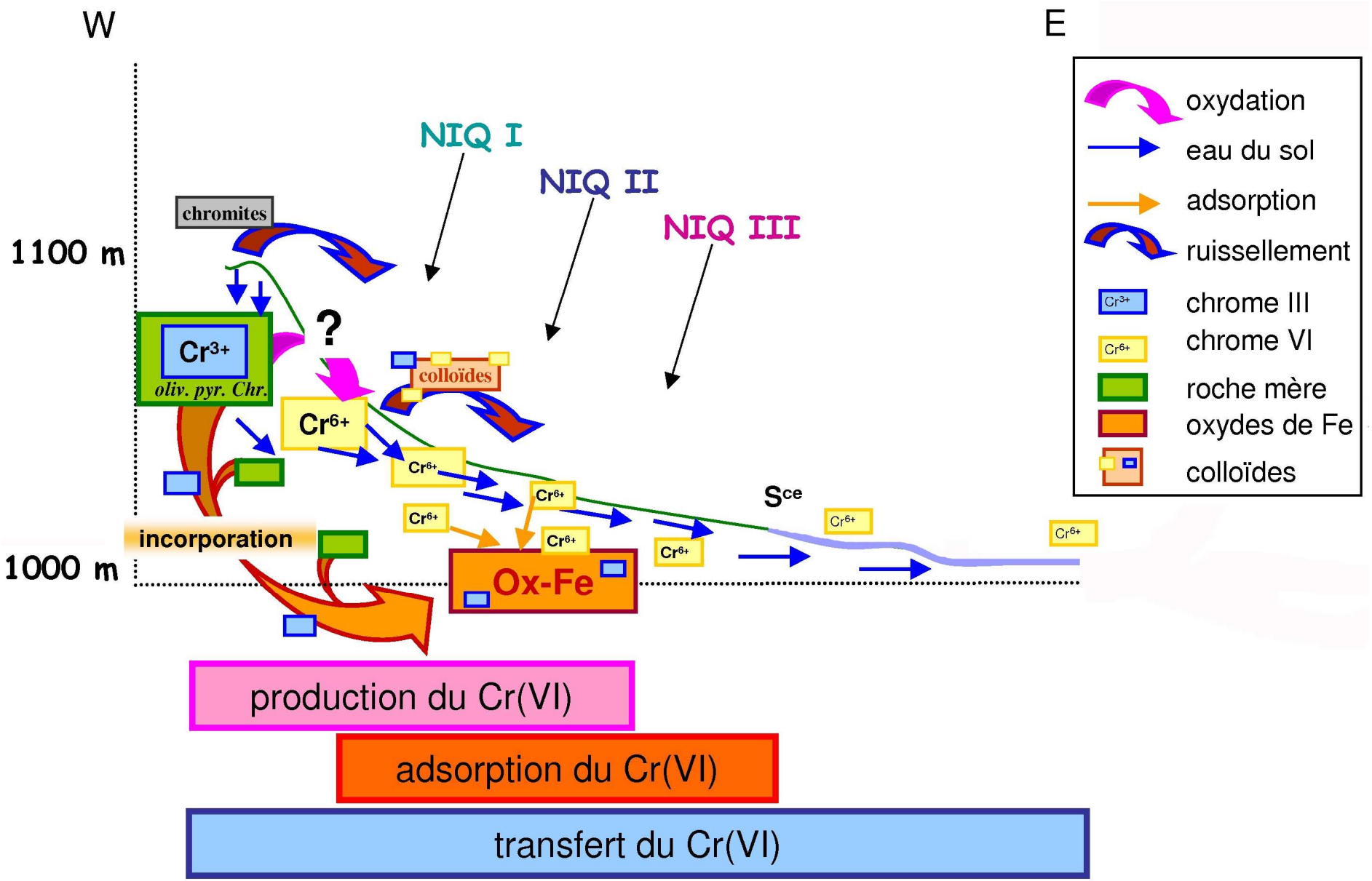

Figura 4 - Dinâmica do Cr na topossequência

Liste des figures:

Chapitre I – état de l'art

Figure I_1 - Diagramme Eh-pH de stabilité du chrome et isotherme d'adsorption du Cr sur les oxy-hydroxydes de Fe. 6
Figure I_2 - Schéma conceptuel de la biodisponibilité des éléments potentiellement toxiques dans les sols. 14
Figure I_3 - Carte de la répartition des serpentines et ophiolites 18
Figure I_4 - Carte de la répartition des domaines de développement et/ou conservation des couvertures latéritiques d'après Pedro (1968). 19
Figure I_5 - Profil d'altération type sur roche ultramafique 20

Chapitre II – site d'étude, matériel et méthodes

Figure II_1 - Cartes et coupe des massifs ultramafiques du Goiàs, Brésil. 26
Figure II_2 - Mise en place des massifs ultramafiques du Goiàs, Brésil. 27
Figure II_3 - Evolution topographique du complexe de Niquelândia 28
Figure II_4 - Carte de la répartition pluviométrique du Brésil en mm par an. 29
Figure II_5 - Végétation de type "Cerrado": étendue et diversité. 30
Figure II_6 - Schéma du bassin versant et localisation des sols. 31
Figure II_7 - profils des trois sols, avec les différents horizons délimités. 32
Figure II_8 - Carte de localisation des sols a) et schéma du bassin versant b). 33
Figure II_9 - photographie du profil de sol CHR IV. 34
Figure II_10 - Protocole expérimental de la cinétique d'échange isotopique 44
Figure II_11 - Photographie des bougies poreuses du sol NIQ II. 46
Figure II_12 - Photographies et schéma des colonnes de sol NIQ II. 47

Chapitre III – caractérisation préliminaire du site

Figure III_1 - Schematic toposequence of Niquelândia and localisation of the soil profiles. 51
Figure III_2 - Iron partitioning in the soils. 52
Figure III_3 - Chromium partitioning in the soils. 52

Chapitre IV – pédologie des sols de Niquelândia

Au sein de l'article *Can chromite weathering be a source of Cr in soils?*
Figure IV_1 - XRD of the soil horizons NIQ II-4 and NIQ III-3, the dunite and the chromite vein. 57
Figure IV_2 – Backscattered images of chromite from dunite (A., B., C.) and from soil samples (D.,E.,F.). 58
Figure IV_3 – Microprobe analysis of chromites from the dunite, sand, vein and soil samples. *The number of chromites analysed is between the bracket.* 59

Au sein de l'article *Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelândia, Brazil.*
Figure IV_4 - Geologic map of the northern Goias, Brazil and of the ultramafic complex. 79
Figure IV_5 - Location of the three profiles of the ultramafic toposequence studied in Niquelândia (Brazil) and the main soil characteristics of the profil NIQ I, NIQ II and NIQ III. 80
Figure IV_6 - Partitioning of Fe and Cr for the different horizons of the three soils NIQ I, II and III. 81
Figure IV_7 - XRD spectra of the soil horizons NIQ I-1 to 4 and the ultramafic rock. 82
Figure IV_8 - Mösbauer spectra of NIQ I-3 measured at 293 K (a.) and 0 K (b.). 83
Figure IV_9 - XRD of the soil horizons NIQ II-1, 4 and 5 and NIQ III-1, 5, 7 and the chromite vein. 84
Figure IV_10 - Résultats des extractions séquentielles en mg kg^{-1} de sol sec *(a*- Al, *b*-Ni, *c*-Mn*)* 91
Figure IV_11 - Image en électrons retrodiffusés et cartographie élémentaire d'un agrégat du sol NIQ II-4. 93
Figure IV_12 – Cartographie micro-fluo-X d'une lame de sol NIQ II-4. 93
Figure IV_13 – Spectre XANES au seuil K du Cr. 94
Figure IV_14 - Carte de localisation des sols. 95
Figure IV_15 - Photographie du sol CHR IV. 96
Figure IV_16 - Compartimentation du Cr du sol CHR IV. 98
Figure IV_17 - Spectres DRX des différents horizons du sol CHR IV. 99
Figure IV_18 - Modèle de formation et d'évolution au cours du temps de la toposéquence de Niquelândia. 103

Chapitre V – disponibilité du chrome

Au sein de l'article *Assessment of chromate availability in tropical ultramafic using isotopic exchange kinetics.*
Figure V_1 - Distribution of CrO_4^{2-} in the different isotopically exchangeable pools for the two profiles. 110
Figure V_2 - a) content of Cr(VI) extracted by KH_2PO_4 in function of pH_{H20} and pH_{KCl} of soils; b) content of Cr(VI) extracted by KH_2PO_4 in function of Cr associated to amorphous Fe-oxides (Cr_a) and well cristallized Fe-oxides (Cr_r). 111
Figure V_3 - Relationships between $E_{0\text{-}1min}$, $E_{0\text{-}24h}$ and pH_{H20}, pH_{KCl}, clay content, Cr_a and Cr_r. 111
Figure V_4 – Relation entre le Δ pH et le Cr extrait au KH_2PO_4 au sein des différents horizons des sols NIQ I, NIQ II, NIQ III et CHR IV. 115
Figure V_5 – Quantités de Cr extrait au KCl et au KH_2PO_4 par rapport à la teneur totale de Cr des sols NIQ I, NIQ II, NIQ III et CHR IV. 117

Fig. V_6 – Evolution du pH moyen des eaux de percolation au cours du temps. 120
Figure V_7 – Diagramme de stabilité de la silice à 20°C. 121
Figure V_8 – Concentrations moyennes des 3 colonnes (moyenne des 6 rhizons) en Si et Mg des eaux au cours du temps à 30, 50, 80, 100 cm et des eaux de percolation à 150cm. 123
Figure V_9 – Concentrations moyennes des 3 colonnes (moyenne des 6 rhizons) en Ca et Na des eaux au cours du temps à 30, 50, 80, 100 cm et des eaux de percolation à 150cm. 125
Figure V-10 – Concentrations moyennes (moyenne des 2 rhizons) en Ni des eaux de colonnes au cours du temps à 30, 50, 80, 100 cm et des eaux de percolation à 150cm. 128
Figure V_11 – Concentrations moyennes (moyenne des 2 rhizons) en Cr des eaux de colonnes au cours du temps à 30, 50, 80, 100 cm et des eaux de percolation à 150cm. 130
Figure V_12 – Evolution des concentrations moyennes avec la profondeur des eaux de colonne sur l'ensemble de la période d'expérimentation. 133
Figure V_13 – Relation entre le Cr(VI) disponible et la teneur en Mn *a)* et en oxydes de Mn *b)* des sols. 137

Chapitre VI – Mobilité du chrome

Au sein de l'article *Mobility of elements in the ultramafic environment of Niquelândia – Ni and Cr dynamics.*

Figure VI_1 - Niquelândia toposéquence, localization of sampling. 157
Figure VI_2 - Mean pH of the soils solutions from NIQ II-20, 70 and 150 and from NIQ III-20 and 150. 157
Figure VI_3 - Si, Ca and Cr concentrations for all NIQ II-20, 70 and 150. 158
Figure VI_4 - Results from cascades filtrations on the soils solutions. 161

Chapitre VII – Conclusion générale

Figure VII_1 - Source et dynamique du Cr au sein des profils d'altération. 165
Figure VII_2 - Dynamique du Cr au sein de la toposéquence 170

Liste des tableaux:

Chapitre II – Ste d'étude, matériel et méthodes

Tableau II_1 - description du protocole d'extraction séquentielle. 39

Chapitre III – Caractérisation préliminaire du site

Tableau III_1 – Total metal concentrations in the soil samples. 52

Chapitre IV – Minéralogie des sols de Niquelândia

Au sein de l'article *Soil mineralogy and genesis in ultramafic environments using chromite as a tracer*.

Table IV_1 – main chemical characteristics of the different horizons of the three soil profiles and the ultramafic rock. 85
Table IV_2 –mineralogical, granulometric characteristics and macro features of the different horizons of the three soil profiles and of the mother rock. 86
Table IV_3 – Smectites elemental composition from NIQ I (microprobe analysis). 87
Tableau IV_ 4 – Teneur en métaux des horizons du sol CHR IV. 97

Chapitre V – Disponibilité du chrome

Au sein de l'article *Assessment of chromate availability in ultramafic soils : what can we learn from isotopic exchange kinetics*

Table V_ 1 - Main physical and chemical characteristics of the soil horizons 109
Table V_2 - Extractable concentrations of Cr of the soils and percentages of Cr(III) and Cr(VI) on Cr total. 110
Table V_3 - Kinetic parameters for the soil profiles NIQ II and NIQ III 110
Tableau V_4 – Concentrations et proportions de Cr extrait au KCl et de KH_2PO_4 des sols NIQ I et CHR IV. 114
Tableau V_5 – Moyennes des concentrations en Mg, Ca, Na, Si, Cr, Ni, Mn, Fe, Al et Co des solutions pour les trois colonnes. 132

Chapitre VI – Mobilité du chrome

Au sein de l'article *Mobility of elements in the ultramafic environment of Niquelândia – Ni and Cr dynamics.*

Table VI_1 - Main physical and chemical characteristics of the soil horizons. 155
Table VI_2 - pH and Mg, Ca, Na, Si, Cr, Ni, Mn, Fe and Al mean concentration of the soils solutions from NIQ II and NIQ III and the surfaces water. 156

Résumé

La disponibilité et la mobilité du chrome ont été étudiées sur quatre sols développés sur le complexe ultramafique de Niquelândia (état du Goiàs, Brésil), à l'aide d'expérimentations en laboratoire et *in situ*. La teneur totale en chrome de ces sols est particulièrement élevée, et sa compartimentation évolue avec la position dans la toposéquence et la profondeur du sol. La majorité du chrome est associée aux oxydes de fer bien cristallisés qui constituent la matrice solide des sols. Il est également présent au sein des chromites, et de phases mineures silicatées. La quantité de chrome extractible est importante et majoritairement sous sa forme toxique (CrVI). Cette fraction atteint 1000 mg kg^{-1} soit plus de 10% du chrome total; ces teneurs sont dix fois supérieures à celles observées en Nouvelle-Calédonie. Des cinétiques d'échange isotopique du chromate ont confirmé la labilité de cette fraction. Elles ont également mis en évidence une vitesse d'échange rapide entre les phases porteuses et la solution, ainsi qu'une capacité élevée de ces sols à maintenir une importante concentration de chromate en solution. L'ensemble des résultats indique que le Cr(VI) labile est désorbé depuis la fraction fine composée d'oxydes de fer qui contrôle ainsi sa disponibilité et sa mobilité. Les résultats suggèrent que le chromate labile est faiblement adsorbé aux phases porteuses. La disponibilité du chrome est très hétérogène à des échelles décimétrique et décamétrique. L'étude des eaux du sol et de surface à l'échelle du bassin versant a mis en évidence une mobilité importante du Cr(VI) et des concentrations en chromate supérieures aux teneurs considérées comme toxiques, suggérant un impact sur les organismes vivants du complexe et également les écosystèmes environnants. D'autre part, l'analyse des solutions du sol a confirmé la faible teneur en nutriments, le rapport défavorable Ca:Mg et la disponibilité de certains métaux (Cr, Ni) typiques de ces milieux. Ces trois caractéristiques sont souvent considérés comme responsable de la faible fertilité de ce type de sol et du particularisme de ces écosystèmes. Enfin, les résultats suggèrent que la disponibilité en Cr(VI) de ces sols résulte de leur capacité d'échange anionique et non d'oxydation du Cr(III)

Abstract

Chromium availability and mobility were studied on four soils developed on the complex ultramafic of Niquelândia (Goias state, Brazil), using laboratories and *in situ* experiments. Total chromium content is particularly high, and its partitioning evolves according to landscape position and depth. Chromium is mainly associated to well crystallized iron oxides, forming the soil matrix. However, extractable chromium is important, and mainly under the toxic form (CrVI). It reached 1,000 mg kg^{-1} (more than 10% of total chromium), those contents are ten times higher than those observed in New Caledonia. Results indicate that Cr (VI) in solution is released from the fine fraction composed by iron-oxides, which consequently control the Cr(VI) availability and mobility. Isotopic exchange kinetics of chromate has confirmed the exchange between the bearing phases and solution. They also highlighted a rapid exchange between the Cr-bearing phases and the solution, and the important Cr(VI) buffer capacity of these soils. They also suggest that the chromate is slightly adsorbed on iron-oxides. The chromate concentrations in soil solutions are important, higher than the usual hazardous contents. The chromate lability is very heterogeneous with the locality at a centimetric and metric scale. The soil solution and surface water study on the catchment area has highlighted an important Cr(VI) mobility at soil and complex scale, suggesting an impact on organisms of the complex and surrounding ecosystems. Moreover, the soil solutions analysis show the low nutrients content, the imbalance Ca:Mg and the metals (Cr, Ni) availability, often considered responsible to the low fertility of those soils and the specificity of ultramafic ecosystems. Finally, results suggest that the Cr(VI) availability of those soils results from their anionic exchange capacity and not from their capacity to oxidize Cr (III).